

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 034595

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.02.25

(21) Номер заявки
201691906

(22) Дата подачи заявки
2015.03.23

(51) Int. Cl. C07C 1/22 (2006.01)
C07C 1/24 (2006.01)
C07C 45/74 (2006.01)
C07D 307/46 (2006.01)
C07C 13/18 (2006.01)
C07C 9/22 (2006.01)
C07C 49/603 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

(31) 61/969,761

(32) 2014.03.24

(33) US

(43) 2017.04.28

(86) PCT/US2015/022086

(87) WO 2015/148412 2015.10.01

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ДЗЕ РИДЖЕНТС ОФ ДЗЕ
ЮНИВЕРСИТИ ОФ КАЛИФОРНИЯ;
БиПи КОРПОРЕЙШН НОРТ
АМЕРИКА ИНК. (US)

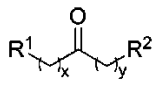
(72) Изобретатель:
Срикумар Санил, Тост Ф. Дин,
Гокхале Амит А. (US), Гунбас Горкем
(TR), Мадхесан Балакришнан (IN),

Белл Алексис Т., Сасиа Эрик, Араб
Джордж Э. (US)

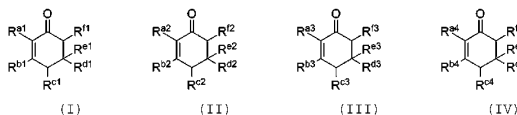
(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) H.J. SEEBALD & W. SCHUNAK: "Reaktionen an Aluminiumoxiden", ARCH. PHARM., vol. 305, no. 10, 1972, pages 785-793, XP002740797, the whole document
DATABASE REAXYS [Online] Elsevier Properties SA; XP002740798, Database accession no. 749307 abstract & J. AM. CHEM. SOC, vol. 46, 1924, pages 446-450, abstract
US-A-2434631
DATABASE REAXYS [Online] Elsevier Properties SA; XP002740799, Database accession no. 4668587 abstract & PETROLEUM CHEMISTRY, vol. 36, no. 1, 1996, pages 174-179

(57) Изобретение относится к способу получения циклического кетона, который включает контактирование по меньшей мере одного кетона, независимо имеющего структуру, описываемую формулой (A)



с катализатором с образованием реакционной смеси, которое приводит к получению воды и по меньшей мере одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его стереоизомеров,



где значения радикалов раскрыты в формуле изобретения. Настоящее изобретение также относится к способу получения по меньшей мере одного циклоалкана, который включает гидродеоксигенирование по меньшей мере одного циклического кетона формулы (I), (II), (III) или (IV) с получением по меньшей мере одного циклоалкана. Настоящее изобретение решает задачу получения предшественников топлив и смазочных материалов из материалов, получаемых из биомассы.

034595 B1

034595 B1

Настоящая заявка испрашивает приоритет предварительной заявки на патент США № 61/969761, поданной 24 марта 2014 года, содержание которой включено в настоящий документ посредством ссылки на нее.

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится, в целом, к синтезу циклических кетонов, применяемых в качестве топлив и смазочных материалов, и, более конкретно, к синтезу циклических кетонов путем тримеризации алкилкетонов.

Уровень техники

В настоящее время, превращение биомассы в жидкое топливо представляет собой очень важную задачу с точки зрения удовлетворения растущей потребности в транспортных топливах в условиях истощения запасов ископаемых топлив. Одной из основных проблем является повышение селективности превращения в требуемые топлива, такие как бензин, дизельное и реактивное топливо, при высоких выходах. Несмотря на то, что такие процессы, как газификация биомассы/синтез Фишера-Тропша и пиролиз, уже давно хорошо известны, тем не менее, при осуществлении этих процессов происходит одновременное образование многих продуктов. Соответственно, эти процессы не обеспечивают селективности получения конкретного типа топлива. Поэтому существует необходимость в разработке промышленно приемлемых способов селективного получения топлив из возобновляемого природного сырья с высокими выходами.

Сущность изобретения

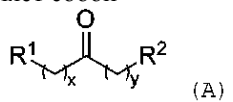
Настоящее изобретение решает эту техническую задачу путем разработки способов синтеза циклических кетонов из материалов, получаемых из биомассы. Некоторые синтезированные циклические кетоны могут служить в качестве предшественников топлив, которые подвергаются гидродеоксигенированию с образованием циклоалканов и алканов, которые можно применять в качестве топлива, в том числе, например, реактивного и дизельного топлива. Некоторые синтезированные циклические и ациклические кетоны могут также служить в качестве предшественников смазочных материалов, которые подвергаются гидродеоксигенированию с образованием циклоалканов и алканов, которые можно применять в качестве смазочных материалов.

В одном аспекте предлагается способ получения по меньшей мере одного циклического кетона, включающий

контактирование по меньшей мере одного кетона, независимо имеющего структуру, описываемую формулой (A), с катализатором с образованием реакционной смеси, которое приводит к получению воды, и по меньшей мере одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его стереоизомеров, и

удаление по меньшей мере части воды, присутствующей в реакционной смеси, при этом количество воды, присутствующей в реакционной смеси, меньше 5 мас.%,

где структура формулы (A) представляет собой



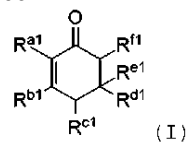
где каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H, незамещенный C_{1-20} алкил, C_{1-20} алкил, замещенный по меньшей мере одним C_{5-20} арилом или C_{3-20} гетероарилом, содержащим 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, $-\text{CH}(\text{R}^1)_2$, незамещенный C_{5-20} арил, замещенный по меньшей мере одним C_{1-20} алкилом, незамещенный C_{3-20} гетероарил, содержащий 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, C_{3-20} гетероарил, содержащий 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, замещенный по меньшей мере одним C_{1-20} алкилом,

где каждый R^1 независимо представляет собой незамещенный C_{1-20} алифатический радикал или C_{3-20} гетероарил, содержащий 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, замещенный по меньшей мере одним C_{1-20} алкилом;

x представляет собой целое число от 1 до 45 и y представляет собой число, равное 1,

при условии, что, когда x представляет собой 1, R^1 или R^2 не является H;

структура формулы (I) представляет собой



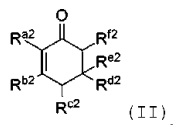
или ее стереоизомеры, где

$\text{R}^{\text{a}1}$ представляет собой $-(\text{CH}_2)_{x-1}\text{R}^1$;

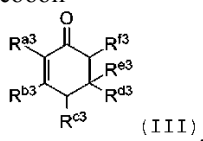
$\text{R}^{\text{b}1}$ представляет собой $-(\text{CH}_2)^{\text{x}}\text{R}^1$;

$\text{R}^{\text{c}1}$ представляет собой $-(\text{CH}_2)_{y-1}\text{R}^2$;

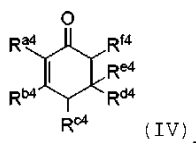
R^{d1} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;
 R^{e1} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и
 R^{f1} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;
 структура формулы (II) представляет собой



или ее стереоизомеры, где
 R^{a2} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;
 R^{b2} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;
 R^{c2} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;
 R^{d2} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;
 R^{e2} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и
 R^{f2} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;
 структура формулы (III) представляет собой



или ее стереоизомеры, где
 R^{a3} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;
 R^{b3} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$;
 R^{c3} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;
 R^{d3} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;
 R^{e3} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и
 R^{f3} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;
 структура формулы (IV) представляет собой



или ее стереоизомеры, где
 R^{a4} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;
 R^{b4} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$;
 R^{c4} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;
 R^{d4} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;
 R^{e4} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и
 R^{f4} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$; и

где катализатор включает гидроталькит.

В более предпочтительном варианте предлагается способ в котором по меньшей мере часть воды, присутствующей в реакционной смеси, удаляют дистилляцией за счет использования абсорбента или за счет использования двухфазной реакционной системы.

В более предпочтительном варианте предлагается способ в котором по меньшей мере 50% кетона структурной формулы (A) превращают по меньшей мере в один циклический кетон за менее 24 ч.

В еще более предпочтительном варианте предлагается способ в котором катализатор обладает одним или более из следующих свойств:

- (i) величина рКа от 8 до 16;
- (ii) десорбция CO_2 по меньшей мере при $50^\circ C$, где десорбцию CO_2 проводят путем адсорбции CO_2 на катализаторе при комнатной температуре и нагревания до температуры $773 K$;
- (iii) по меньшей мере один атом основного кислорода;
- (iv) сродство к водороду по меньшей мере 700 кДж/моль и
- (v) представляет собой твердое вещество.

В наиболее предпочтительном варианте предлагается способ в котором катализатор обладает одним или более свойств (i)-(iv).

В более предпочтительном варианте предлагается способ в котором катализатор включает Mg-Al гидроталькит, Li-Al гидроталькит, Zn-Al гидроталькит, Cu-Zn-Al гидроталькит или Ni-Mg-Al гидроталькит.

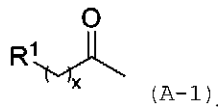
В еще более предпочтительном варианте предлагается способ в котором гидроталькит является прокаленным.

В наиболее предпочтительном варианте предлагается способ в котором катализатор имеет от 0,25 до 2 моль.% основных центров.

В более предпочтительном варианте предлагается способ в котором

- (i) когда x представляет собой 1, или R^1 или R^2 представляет собой незамещенный C_{1-20} алкил;
- (ii) когда x представляет собой 1, R^1 представляет собой незамещенный C_{1-20} алкил и R^2 представляет собой H;
- (iii) каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H или незамещенный C_{1-20} алкил; или
- (iv) R^1 представляет собой H, незамещенный фенил, незамещенный фуран, фуран, замещенный C_{1-20} алкилом, или $-CH(R^t)_2$, где R^t , каждый независимо, представляет собой фуран, замещенный C_{1-20} алкилом; и R^2 представляет собой H.

В более предпочтительном варианте предлагается способ в котором по меньшей мере один из кетон, независимо имеющий структуру, описываемую формулой (A), представляет собой кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A-1)

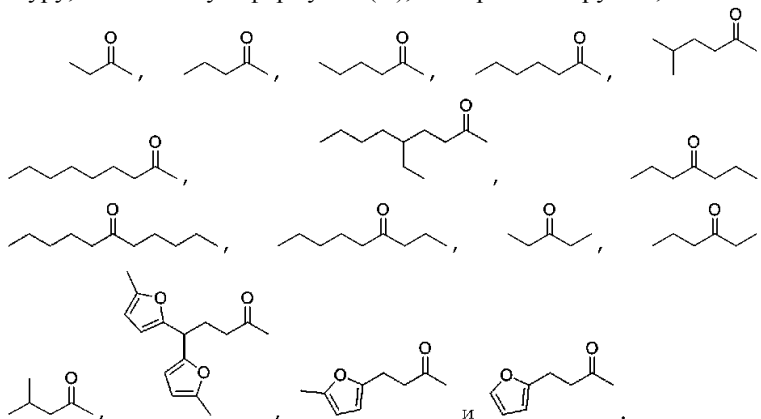


где x представляет собой целое число от 2 до 45.

В еще более предпочтительном варианте предлагается способ в котором R^1 представляет собой H или незамещенный C_{1-20} алкил.

В более предпочтительном варианте предлагается способ в котором x представляет собой число от 3 до 45, от 3 до 21, 3, 5, 7 или 9.

В наиболее предпочтительном варианте предлагается способ в котором по меньшей мере один кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A), выбирают из группы, состоящей из



В одном аспекте предлагается способ получения по меньшей мере одного циклоалкана, включающий получение по меньшей мере одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV) или любых его стереоизомеров, способом описанным выше и гидродеоксигенирование по меньшей мере одного указанного циклического кетона с получением по меньшей мере одного циклоалкана.

Описание фигур

Настоящее изобретение может быть лучше всего объяснено с помощью следующего далее описания вместе с сопровождающими его фигурами.

На фиг. 1A приведены примеры химических методов получения алкилметилкетонов, которые могут быть использованы в описанных в изобретении способах.

На фиг. 1B приведены примеры биохимических методов получения алкилметилкетонов, которые могут быть использованы в описанных в изобретении способах.

На фиг. 1C приведены примеры методов получения алкилкетонов из полиальфаолефинов (PAOs).

На фиг. 2 приведен пример реакционной схемы, включающей описанную в изобретении кросс-конденсацию альдегида и алкилметилкетона.

На фиг. 3 приведены схемы реакций для самоконденсации 2-гексанона.

На фиг. 4 приведена графическая зависимость протекания реакции самоконденсации 2-гексанона в присутствии прокаленного гидроталькита при 150°C.

На фиг. 5A приведена диаграмма, показывающая распределение продуктов при реакции 2-гексанона и 2-пентанона.

На фиг. 5B приведена диаграмма, показывающая распределение продуктов при реакции 2-гексанона, 2-пентанона и 2-бутанона.

На фиг. 6 приведена графическая зависимость влияния различных количеств воды на образование димеризованных и тримеризованных кетонов.

Подробное описание изобретения

В следующем далее описании приводятся многочисленные примеры конфигураций, процессов, параметров и других подобных показателей. Однако следует иметь в виду, что это описание не должно рассматриваться в качестве ограничения объема настоящего изобретения, оно приводится только в качестве описания примеров вариантов осуществления изобретения.

В изобретении предлагаются способы получения циклических кетонов путем олигомеризации алкилкетонов. При определенных условиях, алкилкетоны могут тримеризоваться с образованием циклических кетонов, или алкилкетоны могут димеризоваться с образованием ациклических кетонов.

Используемые алкилкетоны могут быть также подвергнуты тримеризации с ароматизацией и другим реакциям олигомеризации (например, тетрамеризации); однако, выбираемые катализаторы и реакционные условия могут направлять протекание реакции в пользу образования тримеров и/или димеров.

В одном аспекте предлагаются способы получения по меньшей мере одного циклического кетона, путем контактирования кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), с катализатором с образованием по меньшей мере одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его изомеров.

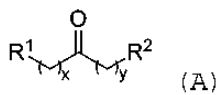
Далее более подробно описаны кетоны, имеющие структуру, описываемую формулой (A), спирты, имеющие структуру, описываемую формулой (B), циклические кетоны, имеющие структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), а также катализатор и реакционные условия.

Образование циклических кетонов

Описанные в изобретение алкилкетоны могут быть подвергнуты олигомеризации и циклизации в присутствии описанных в изобретении катализаторов. При определенных условиях, алкилкетоны могут быть подвергнуты тримеризации с образованием в качестве продуктов циклических кетонов.

Алкилкетоны.

Алкилкетоны, используемые в описанных в изобретении способах, имеют, по меньшей мере, одну метиленовую группы в альфа положении (то есть, относительно карбонильной группы). Например, алкилкетоны, используемые для получения циклических кетонов, могут иметь структуру, описываемую формулой (A)



где каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H, незамещенный C_{1-20} алкил, C_{1-20} алкил, замещенный по меньшей мере одним C_{5-20} арилом или C_{3-20} гетероарилом, содержащим 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, $-\text{CH}(\text{R}^1)_2$, незамещенный C_{5-20} арил, C_{5-20} арил, замещенный по меньшей мере одним C_{1-20} алкилом, незамещенный C_{3-20} гетероарил, содержащий 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, C_{3-20} гетероарил, содержащий 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, замещенный по меньшей мере одним C_{1-20} алкилом,

где каждый R^1 независимо представляет собой незамещенный C_{1-20} алифатический радикал или C_{3-20} гетероарил, содержащий 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, замещенный по меньшей мере одним C_{1-20} алкилом;

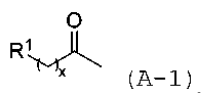
x представляет собой целое число от 1 до 45 и y представляет собой число, равное 1.

В некоторых вариантах осуществления кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), когда x и y оба представляют собой 1, то либо R^1 , либо R^1 или R^2 не является H. В конкретных вариантах осуществления кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), когда x и y оба представляют собой, по меньшей мере, 1, то R^1 представляет собой незамещенный алкил и R^2 представляет собой H. В одном варианте осуществления кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A), не является ацетоном.

В конкретных вариантах осуществления кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A),

R^1 и R^2 независимо представляет собой H, незамещенный C_{1-20} алкил, C_{1-20} алкил, замещенный по меньшей мере одним C_{5-20} арилом или C_{3-20} гетероарилом, содержащим 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, $-\text{CH}(\text{R}^1)_2$, незамещенный C_{5-20} арил, C_{5-20} арил, замещенный по меньшей мере одним C_{1-20} алкилом, незамещенный C_{3-20} гетероарил, содержащий 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, C_{3-20} гетероарил, содержащий 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, замещенный по меньшей мере одним C_{1-20} алкилом.

В некоторых вариантах осуществления, кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A), используемый для получения циклических кетонов, представляет собой кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A-1)



где x представляет собой целое число от 2 до 45.

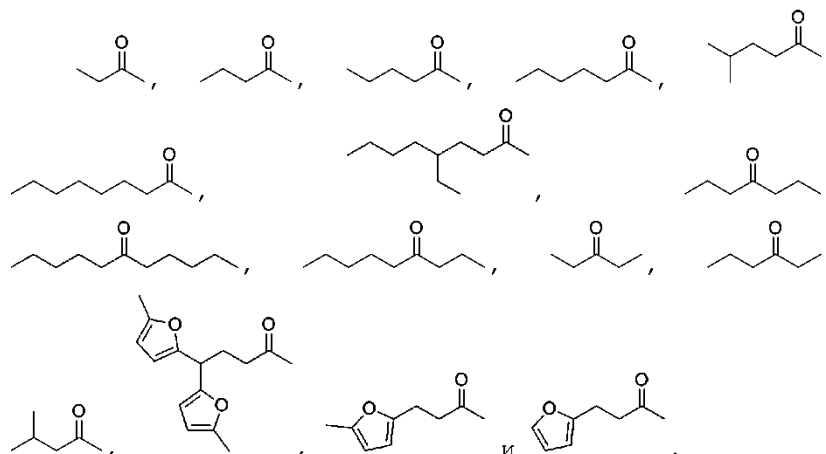
В конкретных вариантах осуществления R^1 представляет собой незамещенный алкил. Например, R^1 может представлять собой метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, нонил или децил. В одном варианте осуществления R^1 представляет собой метил. В конкретных вариантах осуществления R^1 представляет собой алкил, замещенный с помощью незамещенного арила, замещенного арила, незамещенного гетероарила или замещенного гетероарила. В одном варианте осуществления R^1 представляет собой алкил, замещенный с помощью незамещенного или замещенного фурана, или незамещенного или замещенного фенила.

В некоторых вариантах осуществления кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A) или (A-1), R^2 представляет собой незамещенный или замещенный алкил. В конкретных вариантах осуществления, R^2 представляет собой незамещенный алкил. Например, R^2 может представлять собой метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, нонил или децил.

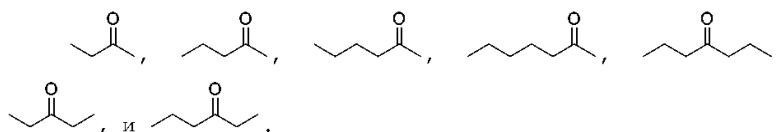
В одном варианте осуществления кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A) или (A-1), R^2 представляет собой метил. Следует иметь в виду, что когда R^2 представляет собой метил, кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A) или (A-1), представляет собой метилкетон. В другом варианте осуществления, R^1 представляет собой незамещенный или замещенный алкил, и R^2 представляет собой метил. Следует иметь в виду, что когда R^1 представляет собой незамещенный или замещенный алкил, и R^2 представляет собой метил, кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A) или (A-1), представляет собой алкилметилкетон. В конкретных вариантах осуществления кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A) или (A-1), когда R^1 или R^2 представляет собой алкил, алкил может быть линейным или разветвленным. В одном варианте осуществления алкил является разветвленным.

В некоторых вариантах осуществления, которые могут объединять в себе любые из упомянутых выше вариантов осуществления кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A) или (A-1), x представляет собой число от 3 до 45. В конкретных вариантах осуществления, x представляет собой число от 3 до 21. В одном варианте осуществления, x представляет собой число 3, 5, 7 или 9.

Примеры алкилкетонов, которые могут быть использованы в описанных в изобретении способах, включают

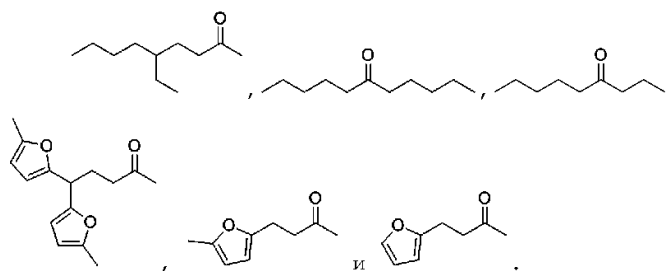


Алкилкетоны могут быть использованы для получения циклических кетонов, применяемых в качестве реактивных топлив, дизельных топлив и/или смазочных материалов, или их предшественников. Например, когда алкилкетоны используют для получения реактивных топлив и дизельных топлив или их предшественников, кетоны, имеющие структуру, описываемую формулой (A), могут, например, иметь суммарно от 4 до 8 углеродных атомов. В одном варианте осуществления кетон формулы (A) имеет суммарно 5 углеродных атомов. В конкретных вариантах осуществления кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A), может, например, иметь длину цепи, составляющую от 4 до 8 углеродных атомов. В конкретных вариантах осуществления, x представляет собой 1 в кетоне формулы (A). В конкретных вариантах осуществления, R^1 и R^2 могут представлять собой линейные алкильные группы (например, метил). Примеры алкилкетонов, используемых для получения реактивных топлив, могут включать:



Когда алкилкетоны используют для получения смазочных материалов, кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A), может, например, иметь суммарно от 8 до 24 углеродных атомов. В конкретных вариантах осуществления кетоны формулы (A) могут, например, иметь длину цепи, составляющую от 7 до 20 углеродных атомов. В конкретных вариантах осуществления R^1 и R^2 могут представлять собой линейные алкильные группы, разветвленные алкильные группы или алкильные группы, замещен-

ные с помощью гетероарила. Примеры алкилкетонов, используемых для получения смазочных материалов, могут включать:



Смесь алкилкетонов.

Следует иметь в виду, что в некоторых вариантах осуществления может быть использован один кетон, имеющий структуру, описываемую приведенной выше формулой (A). Такой кетон может быть подвергнут самоконденсации с образованием описанных в изобретении циклических кетонов. Однако в других вариантах осуществления может быть использована смесь кетонов, независимо имеющих структуру, описываемую формулой (A). Такая смесь кетонов может быть подвергнута кросс-конденсации с образованием смеси циклических кетонов. Поэтому, в изобретении также предлагается способ получения циклического кетона или смеси циклических кетонов путем контактирования двух или более кетонов, независимо имеющих структуру, описываемую формулой (A), с катализатором с образованием по меньшей мере одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его изомеров по меньшей мере из части смеси кетонов, независимо имеющих структуру, описываемую формулой (A).

Например, в одном примере варианта осуществления способ включает контактирование 2-гексанона и 2-пентанона с катализатором с получением смеси C_{15} циклического кетона, C_{16} циклического кетона, C_{17} циклического кетона и C_{18} циклического кетона. В другом примере варианта осуществления, способ включает контактирование 2-гексанона, 2-пентанона и 2-бутанона с катализатором с получением смеси C_{12} циклического кетона, C_{13} циклического кетона, C_{14} циклического кетона, C_{15} циклического кетона, C_{16} циклического кетона, C_{17} циклического кетона и C_{18} циклического кетона.

Источник алкилкетонов.

Используемые в изобретении алкилкетоны могут быть приобретены у любых производящих их фирм или могут быть синтезированы любыми известными на настоящий момент методами. Например, алкилкетоны могут быть получены из биомассы. На фиг. 1A и 1B приведены несколько примеров известных методов получения алкилметилкетонов.

Например, как показано на фиг. 1A, полученные из биомассы сахара гексоза и пентоза могут быть подвергнуты дегидратации с образованием 5-гидрокси-2-метилфурфура (5-HMF) и фурфура (FUR), соответственно, в результате кислотного катализа. Частичное удаление кислорода из 5-HMF и FUR в результате гидродеоксигенации может давать 2,5-диметилфуран (2,5-DMF) и 2-метилфуран (2-MF), соответственно. Смотрите, например, Roman-Leshkov, Y., et al., *Nature* 2007, 447 (7147), 982-U5; Chidambaram, M. & Bell, A. T., *Green Chem.* 2010, 12 (7), 1253-1262; Zeitsch, K. J., Ed. Elsevier Science: 2000; Vol. 13, pp 229-230. Кроме того, последующее применение хорошо известного метода гидрогенолиза 2,5-DMF и 2-MF позволяет селективно получать линейные алкилметилкетоны, такие как 2-гексанон и 2-пентанон. Смотрите, например, Cogna, A., et al., *Energy & Env mental Science* 2012, 5 (4), 6328-6344.

Таким образом, в одном примере варианта осуществления, предлагается способ получения, по меньшей мере, одного описанного в изобретении циклического кетона путем: а) превращения 2,5-диметилфурана в 2-гексанон; и б) контактирования 2-гексанона с катализатором с получением, по меньшей мере, одного описанного в изобретении циклического кетона. 2,5-диметилфуран может быть синтезирован, например, из 5-гидрокси-2-метилфурфура, который может быть получен из глюкозы. Хорошо известно, что глюкоза может быть получена из целлюлозного компонента биомассы.

Другой пример способа получения кетонов, используемый в описанных в изобретении способах, включает катализируемый кислотами гидролиз исходного целлюлозного сырья при повышенных температурах с получением леулиновой кислоты (LA). Аналогично, гемицеллюлозный компонент биомассы может быть также превращен в LA. Смотрите, например, Rackemann, D. W. & Doherty, W. O. S., *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2011, 5 (2), 198-214; Upare, P. P., et al., *Green Chem.* 2013, 15 (10), 2935-2943. Затем LA может быть превращена в алкилметилкетон, такой как 2-бутанон. В частности, 2-бутанон может быть получен декарбонилированием LA на катализаторе, таком как CuO. Смотрите, Gong, Y., et al., *Molecules* 2010, 15 (11), 7946-7960.

Таким образом, в другом примере варианта осуществления, предлагается способ получения, по меньшей мере, одного описанного в изобретении циклического кетона путем: а) превращения леулиновой кислоты в 2-бутанон; и б) контактирования 2-бутанона с катализатором с получением, по меньшей мере, одного циклического кетона. Леулиновая кислота может быть получена, например, из 5-гидрокси-2-метилфурфура и/или фурфура. 5-Гидрокси-2-метилфурфура может быть получен из глюко-

зы. Фурфурол может быть получен из ксилозы. Хорошо известно, что глюкозу можно получать из целлюлозного компонента биомассы, а ксилоза может быть получена из гемицеллюлозного компонента биомассы.

В еще одном примере, показанном на фиг. 1В, кетоны, которые могут быть использованы в описанных в изобретении способах, могут быть получены с помощью биохимических процессов. Например, анаэробные палочкообразные бактерии *Clostridium acetobutylicum* (кlostридиум ацетобутиликум) могут продуцировать ацетон, н-бутанол и этанол (АВЕ) из сахаров в соотношении 3:6:1, соответственно. Смотрите, например, Tracy, B. P., et. al., *Curr. Opin. Biotechnol.* 2012, 23 (3), 364-381; Alsaker, K. V., et. al., *Biotechnol. Bioeng.* 2010, 105 (6), 1131-1147. Смесь АВЕ может быть подвергнута реакции сочетания, например, реакции Гербе (Guerbet), с получением 2-пентанона и 2-гептанона. Смотрите, Anbarasan, P., et. al., *Nature* 2012, 491 (7423), 235-239.

Таким образом, предлагается также способ получения по меньшей мере одного циклического кетона путем: а) контактирования ацетона и двух или более спиртов с катализатором с получением смеси кетонов, независимо имеющих структуру, описываемую приведенной в изобретении формулой (А); б) выделения по меньшей мере одного из кетонов, полученных на стадии (а); и с) контактирования одного или более из выделенных кетонов с дополнительным катализатором с получением по меньшей мере одного описанного в изобретении циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV) или любых его изомеров, по меньшей мере из части одного или более из выделенных кетонов.

В некоторых вариантах осуществления описанного выше способа катализатор, используемый для получения смеси кетонов, и дополнительный катализатор, используемый для превращения смеси кетонов в циклические кетоны, могут быть одинаковыми или различными. Например, катализатор, включающий гидроталькит (в том числе, например, прокаленный гидроталькит), может быть использован для обеих реакций.

Следует иметь в виду, что в других примерах вариантов осуществления, описанный выше способ может быть также реализован без выделения смеси кетонов на стадии (b). Таким образом, предлагается также способ получения по меньшей мере одного циклического кетона путем: а) контактирования ацетона и двух или более спиртов с катализатором с получением смеси кетонов, независимо имеющих структуру, описываемую приведенной в изобретении формулой (А); и б) контактирования одного или более из кетонов, полученных на стадии (а), с дополнительным катализатором с получением по меньшей мере одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую приведенной в изобретении формулой (I), (II), (III) или (IV) или любых его изомеров, по меньшей мере из части смеси кетонов, независимо имеющих структуру, описываемую формулой (А).

В некоторых вариантах осуществления описанного выше способа два или более спиртов могут представлять собой бутанол и этанол. Таким образом, в одном примере варианта осуществления, способ включает: а) контактирование ацетона, бутанола и этанола с катализатором с получением смеси кетонов, выбранных из группы, состоящей из 2-пентанона, 4-гептанона, 2-гептанона, 4-нонанона, 2-метил-4-нонанона и 6-ундеканона; б) выделение по меньшей мере одного из кетонов из смеси кетонов, полученной на стадии (а); и с) контактирование по меньшей мере одного из выделенных кетонов со стадии (b) с дополнительным катализатором с получением по меньшей мере одного циклического кетона по меньшей мере из части выделенных кетонов. Ацетон, бутанол и этанол могут быть получены, например, ферментацией биомассы или сахаров.

В еще одном примере предлагается также способ получения, по меньшей мере, одного циклического кетона путем: а) контактирования двух или более спиртов с катализатором с получением смеси кетонов, независимо имеющих структуру, описываемую приведенной в изобретении формулой (А); б) выделения по меньшей мере одного из кетонов, полученных на стадии (а); и с) контактирования по меньшей мере одного из кетонов, выделенных на стадии (b), с дополнительным катализатором с получением по меньшей мере одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую приведенной в изобретении формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его изомеров по меньшей мере из части выделенных кетонов. В некоторых вариантах осуществления этого способа по меньшей мере один из двух или более спиртов представляет собой вторичный спирт. Подходящие вторичные спирты могут включать, например, изопропанол, 2-бутанол, 2-пентанол, 2-гексанол, 2-гептанол, 2-октанол, 2-нонанол, 2-деканол, 2-ундеканол, 2-додеканол, 2-тридеканол, 2-тетрадеканол, 2-пентадеканол, 2-гексадеканол, 2-гептадеканол, 2-октадеканол, 2-нонадеканол, 2-икозанол, 2,3-бутандиол и ацетоин.

В некоторых вариантах осуществления описанного выше способа катализатор, используемый для получения смеси кетонов, и дополнительный катализатор, используемый для превращения смеси кетонов в циклические кетоны, могут быть одинаковыми или различными. Например, катализатор, включающий гидроталькит (в том числе, например, прокаленный гидроталькит), может быть использован для обеих реакций.

Следует иметь в виду, что в других примерах вариантов осуществления, описанный выше способ может быть реализован без выделения смеси кетонов на стадии (b). Таким образом, предлагается также способ получения по меньшей мере одного циклического кетона путем: а) контактирования двух или

более спиртов с катализатором с получением смеси кетонов, независимо имеющих структуру, описываемую приведенной в изобретении формулой (A); и b) контактирования одного или более из кетонов, полученных на стадии (a), с дополнительным катализатором с получением по меньшей мере одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую приведенной в изобретении формулой (I), (II), (III) или (IV) или любых его изомеров, по меньшей мере из части смеси кетонов.

В некоторых вариантах осуществления описанного выше способа два или более спиртов могут представлять собой изопропанол, бутанол и этанол. Таким образом, в одном примере варианта осуществления способ включает: а) контактирование изопропанола, бутанола и этанола с катализатором с получением смеси кетонов, выбранных из группы, состоящей из 3-октанона, 3-пентанона и 6-этилдекан-3-она; б) выделение по меньшей мере одного из кетонов из смеси кетонов, полученной на стадии (a); и с) контактирование по меньшей мере одного из выделенных кетонов со стадии (b) с дополнительным катализатором с получением смеси циклических кетонов. Изопропанол, бутанол и этанол могут быть получены, например, ферментацией биомассы или сахаров.

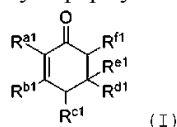
Как показано на фиг. 1B, для получения 2,3-бутандиола (2,3-BDO) из Сахаров, выделенных из биомассы, могут быть применены пекарские дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*. Смотрите Kim, S.-J., et. al., *Bioresour. Technol.* 2013, 146 (0), 274-281. Затем, для синтеза 2-бутанона может быть использован метод катализируемой кислотами селективной дегидратации 2,3-BDO. Смотрите Zhang, W., et. al., *Green Chem.* 2012, 14 (12), 3441-3450.

Таким образом, в изобретении также предлагается способ получения, по меньшей мере, одного описанного в изобретении циклического кетона путем: а) превращения 2,3-бутандиола в 2-бутанон; и б) контактирования 2-бутанона с катализатором с получением по меньшей мере одного описанного в изобретении циклического кетона.

В еще одном примере, показанном на фиг. 1C, алкилкетоны, используемые в описанных в изобретении способах, могут быть получены из этанола. Например, из этанола могут быть получены полиальфаолефины (PAOs), и затем эти полиальфаолефины могут быть подвергнуты реакции Вакер-окисления с получением алкилкетонов.

Получаемые циклические кетоны.

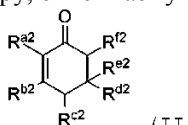
Циклические кетоны, полученные с помощью описанных в изобретении способов, представляют собой соединения, в которых углеродные атомы образуют кольцевую структуру, где по меньшей мере одна карбонильная группа (C=O) связана с двумя из кольцевых углеродных атомов. Получаемые циклические кетоны могут иметь, например, структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV). Циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (I), представляет собой



(I)

или ее стереоизомеры, где R^{a1} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$; R^{b1} представляет собой $-(CH_2)_yR^1$; R^{c1} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$; R^{d1} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$; R^{e1} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и R^{f1} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

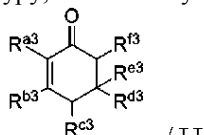
Циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (II), представляет собой



(II)

или ее стереоизомеры, где R^{a2} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$; R^{b2} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$; R^{c2} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$; R^{d2} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$; R^{e2} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и R^{f2} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

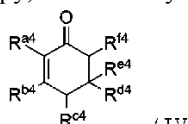
Циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (III), представляет собой



(III)

или ее стереоизомеры, где R^{a3} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$; R^{b3} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; R^{c3} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$; R^{d3} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$; R^{e3} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и R^{f3} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

Циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (IV), представляет собой




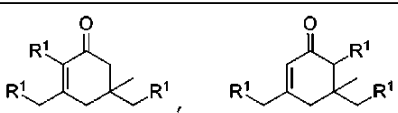
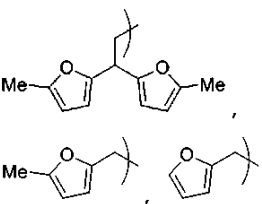
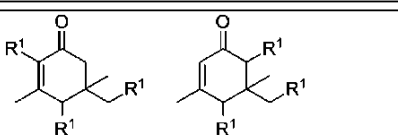
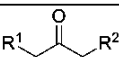
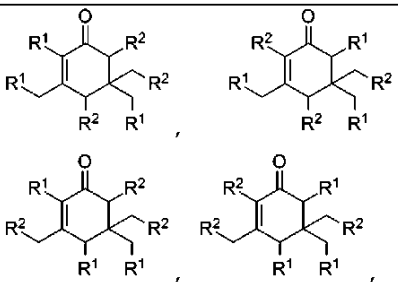
(IV)

или ее стереоизомеры, где R^{a4} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$; R^{b4} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; R^{c4} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$; R^{d4} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$; R^{e4} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и R^{f4} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$; и где катализатор включает гидроталькит.

Следует иметь в виду, что могут образовываться изомеры циклических кетонов формулы (I), (II), (III) и (IV). Изомеры таких циклических кетонов могут включать стереоизомеры.

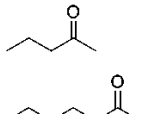
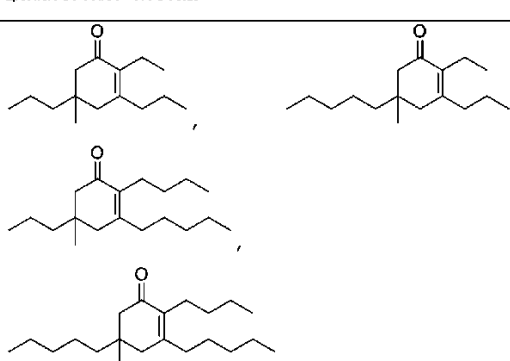
Для любого специалиста в этой области является очевидным, что структура циклических кетонов, описываемая формулой (I), (II), (III) и (IV), будет соответствовать структуре используемого кетона (кетон), описываемой формулой (A). В табл.А ниже приводятся примеры циклических кетонов, имеющих структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) и (IV), которые могут быть получены из кетона формулы (A).

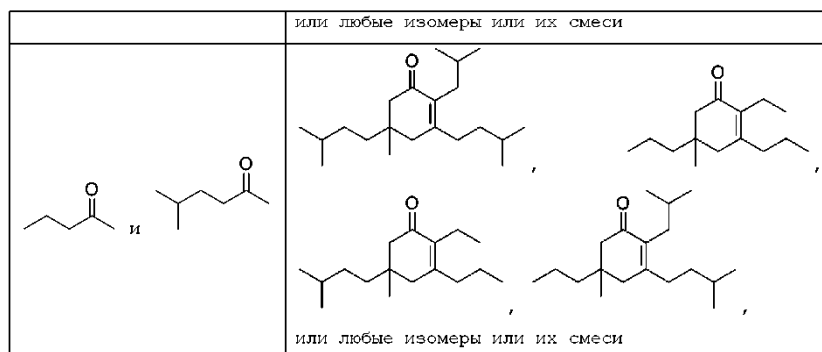
Таблица А

Реагирующий кетон	Получаемые циклические кетоны
 R^1 -незамещенный или замещенный алкил	
Примеры: метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, н-пентил, н-гексил, 2-этилгексил,  или	 или любые изомеры или их смеси
 каждый R^1 и R^2 =незамещенный или замещенный алкил Примеры: $R^1=R^2$ =метил, этил, н-бутил; R^1 =этил, R^2 =метил; и R^1 =бутил, R^2 =этил	 или любые изомеры или их смеси

Для любого специалиста в этой области является очевидным, что используют два или более алкил-кетонов, может быть получена смесь циклических кетонов. В таблице В ниже приводятся примеры циклических кетонов, имеющих структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) и (IV), которые могут быть получены из смеси кетонов формулы (A).

Таблица В

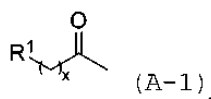
Алкилкетон	Циклические кетоны
	



В некоторых вариантах осуществления описанного в изобретении способа получения циклических кетонов по меньшей мере 50%, по меньшей мере 60%, по меньшей мере 70%, по меньшей мере 80%, по меньшей мере 85%, по меньшей мере 90%, по меньшей мере 95%, по меньшей мере 96%, по меньшей мере 97%, по меньшей мере 98% или по меньшей мере 99% продуктов в реакционной смеси представляют собой циклические кетоны формулы (I), (II), (III) и/или (IV), или любые их изомеры. Различные факторы могут способствовать протеканию главным образом реакции тримеризации с образованием циклических кетонов, а не других конкурирующих реакций (например, димеризации, тетрамеризации или других реакций олигомеризации), так же как и способствовать образованию конкретных циклических кетонов. Факторы, которые позволяют корректировать протекание реакции, могут включать, например, выбор исходных материалов и количества воды в реакционной смеси.

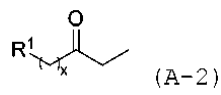
Выбор алкилкетонов.

В некоторых вариантах осуществления, когда используют метилкетоны, получают циклические кетоны формулы (I), (II), (III) и/или (IV) или любые их изомеры. Таким образом, использование метилкетонов может способствовать протеканию реакции тримеризации с образованием циклических кетонов, а не протеканию реакции димеризации с образованием ациклических кетонов и других форм олигомеризации. Например, метилкетоны могут быть использованы при получении циклических кетонов формулы (I), (II), (III) и/или (IV), или любых их изомеров, в том числе кетонов, имеющих структуру, описываемую формулой (A-1)



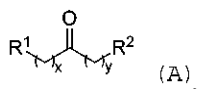
где R^1 описан в изобретении для формулы (A) и (A-1) и x представляет собой целое число, большее или равное 2.

В других вариантах осуществления кетон представляет собой этилкетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A-2)

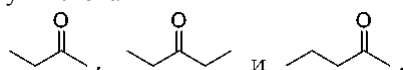


где R^1 описан в изобретении для формулы (A) и (A-1) и x представляет собой целое число, большее или равное 2.

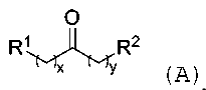
В других вариантах осуществления получают циклические кетоны формулы (I), (II), (III) и/или (IV), или любые их изомеры, когда кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A), представляет собой:



где суммарная длина цепи кетона составляет меньше шести углеродных атомов и R^1 , R^2 , x и y определены в изобретении для формулы (A). Например, примеры кетонов формулы (A), имеющих длину цепи меньше углеродных атомов, могут включать



В еще одних вариантах осуществления получают циклические кетоны формулы (I), (II), (III) и/или (IV), или любые их изомеры, когда кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A), представляет собой

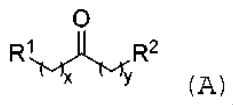


где x и y каждый представляет собой 1, и R^1 и R^2 определен в изобретении для формулы (A). Когда x и y каждый представляет собой 1, кетон не имеет разветвления в альфа положении (то есть, относи-

тельно карбонильной группы). В конкретных вариантах осуществления каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой алкил. В конкретных вариантах осуществления каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой незамещенный алкил. Например, каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, нонил или децил. В одном варианте осуществления каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой метил. В конкретных вариантах осуществления, один или оба из R^1 и R^2 независимо представляет собой незамещенный алкил или алкил, замещенный с помощью незамещенного арила, замещенного арила, незамещенного гетероарила или замещенного гетероарила. В одном варианте осуществления один или оба из R^1 и R^2 независимо представляет собой незамещенный алкил или алкил, замещенный с помощью незамещенного или замещенного фурана или незамещенного или замещенного фенила.

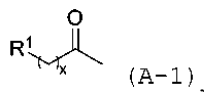
Выбор катализаторов.

В некоторых вариантах осуществления выбор конкретных катализаторов может способствовать протеканию реакции тримеризации с образованием циклических кетонов, а не протеканию реакции димеризации с образованием ациклических кетонов и других форм олигомеризации. Например, в конкретных вариантах осуществления, когда используют кетоны, имеющие структуру, описываемую формулой (A), представляют собой



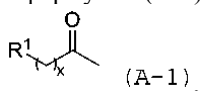
где суммарная длина цепи кетона составляет меньше 6 углеродных атомов и R^1 , R^2 , x и y описаны в изобретении для формулы (A), использование описанных в изобретении катализаторов на основе непереходного металла на носителе может способствовать протеканию реакции тримеризации с образованием циклических кетонов, а не протеканию реакции димеризации с образованием ациклических кетонов и других форм олигомеризации. Примеры таких катализаторов на основе непереходного металла на носителе могут включать $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, гидроталькит, MgO , NaOH , KOH и CaO .

В других вариантах осуществления получают циклические кетоны формулы (I), (II), (III) и/или (IV) или любые их изомеры, когда используют любой из описанных в изобретении катализаторов. Например, в конкретных вариантах осуществления, когда используют кетоны, имеющие структуру, описываемую формулой (A-1)



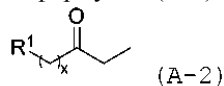
где R^1 описан в изобретении для формулы (A) и (A-1) и x представляет собой целое число, большее или равное 2, для получения соответствующих циклических кетонов могут быть использованы любые описанные в изобретении катализаторы.

В конкретных вариантах осуществления получают циклические кетоны формулы (I), (II), (III) и/или (IV) или любые их изомеры, когда используют катализаторы, обладающие основными свойствами, с кетонами, имеющими структуру, описываемую формулой (A-1)



где суммарная длина цепи кетона составляет от 4 до 15 углеродных атомов, или от 5 до 15 углеродных атомов, и R^1 и x описаны в изобретении для формулы (A) и (A-1).

В конкретных вариантах осуществления получают циклические кетоны формулы (I), (II), (III) и/или (IV) или любые их изомеры, когда используют катализаторы, обладающие основными свойствами, с кетонами, имеющими структуру, описываемую формулой (A-2)



где R^1 описан в изобретении для формулы (A) и (A-1) и x представляет собой целое число, большее или равное 2.

Количество воды в реакции.

Количество воды, присутствующей в реакционной смеси, в ряде случаев может способствовать протеканию реакции тримеризации с образованием циклических кетонов, а не протеканию реакции димеризации с образованием ациклических кетонов и других конкурирующих реакций (например, тетрамеризации). В некоторых вариантах осуществления, когда используют катализатор, обладающий основными свойствами, количество воды, присутствующей в реакционной смеси, составляет менее 10 мас.%, менее 5 мас.%, менее 4 мас.%, менее 3 мас.%, менее 2 мас.%, менее 1,5 мас.%, менее 1 мас.%, менее 0,9 мас.%, менее 0,8 мас.%, менее 0,7 мас.%, менее 0,6 мас.%, менее 0,5 мас.%, менее 0,4 мас.%, менее 0,3 мас.%, менее 0,2 мас.% или менее 0,1 мас.%.

Количество воды в реакционной смеси может регулироваться с помощью любых известных мето-

дов или методик. Например, выбор катализаторов может влиять на содержание воды в реакционной смеси. Например, применение прокаленного гидроталькита может быть использовано для получения описанных выше циклических кетонов.

Содержание воды в реакционной смеси может быть также регулироваться с помощью дистилляции (например, используя прибор Дина-Старка) с удалением воды в процессе реакции. Таким образом, в одном варианте предлагается способ получения по меньшей мере одного циклического кетона путем контактирования кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), с катализатором с получением по меньшей мере одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его изомеров и воды в реакционной смеси; и удаления по меньшей мере части воды из реакционной смеси, где количество воды в реакционной смеси составляет менее 1 мас.%, менее 0,9 мас.%, менее 0,8 мас.%, менее 0,7 мас.%, менее 0,6 мас.%, менее 0,5 мас.%, менее 0,4 мас.%, менее 0,3 мас.%, менее 0,2 мас.% или менее 0,1 мас.% воды.

Содержание воды в реакционной смеси может также регулироваться путем использования абсорбентов. Подходящие абсорбенты могут включать, например, молекулярные сита, плавящиеся соли кальция и цеолиты. Таким образом, в другом варианте предлагается способ получения по меньшей мере одного циклического кетона путем контактирования кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), с катализатором и абсорбентом с получением по меньшей мере одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его изомеров.

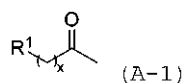
Другие подходящие методы регулирования количества воды в реакционной смеси включают использование двухфазной реакционной системы.

Образование циклических кетонов путем кросс-конденсации алкилкетонов с альдегидами

В другом аспекте предлагается также способ, который включает контактирование кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), с альдегидом с получением циклических кетонов. Пример реакционной схемы, включающей кросс-конденсацию альдегида и метилкетона, показан на фиг. 2.

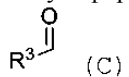
Предлагается также способ получения циклического кетона или смеси циклических кетонов путем контактирования кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), с альдегидом формулы (C) с получением циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (M-I) или (M-II), или с получением смеси циклических кетонов, имеющих структуру, описываемую формулой (M-I) и (M-II).

Кетон, используемый в этом способе, может представлять собой метилалкилкетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A-1)



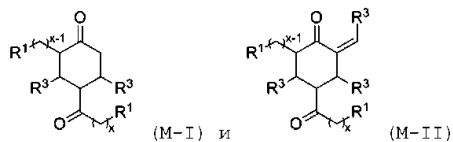
где R^1 и x определены выше для формулы (A).

Альдегид может иметь структуру, описываемую формулой (C)



где R^3 представляет собой H, незамещенный алкил, замещенный алкил, $-\text{C}(\text{R}^t)_3$, $-\text{CH}(\text{R}^t)_2$, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл, где каждый R^t независимо представляет собой незамещенный алифатический радикал, замещенный алифатический радикал, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл.

Получаемые циклические кетоны могут иметь структуру, описываемую формулой (M-I) или (M-II):



или любые его изомеры, где R^1 и x определены выше для формулы (A-1) и R^3 определен выше для формулы (C).

В некоторых вариантах осуществления этого способа R^1 в кетоне, имеющем структуру, описываемую формулой (A) или (A-1), представляет собой незамещенный или замещенный алкил. В конкретных вариантах осуществления R^1 представляет собой незамещенный алкил. Например, R^1 может представлять собой метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, нонил или децил. В одном варианте осуществления, R^1 представляет собой метил. В конкретных вариантах осуществления R^1 представляет собой алкил, замещенный с помощью незамещенного арила, замещенного арила, незамещенного гетероарила или замещенного гетероарила. В одном варианте осуществления R^1 представляет собой алкил, замещенный с помощью незамещенного или замещенного фурана или незамещенного или замещенного фенила.

В других вариантах осуществления этого способа R^3 в альдегиде, имеющем структуру, описываемую

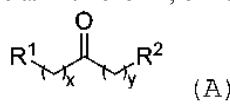
мую формулой (С), представляет собой незамещенный или замещенный алкил. В конкретных вариантах осуществления R^3 представляет собой незамещенный алкил. Например, R^3 может представлять собой метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, нонил или децил. В одном варианте осуществления, R^3 представляет собой метил. В конкретных вариантах осуществления, R^3 представляет собой алкил, замещенный с помощью незамещенного арила, замещенного арила, незамещенного гетероарила или замещенного гетероарила. В одном варианте осуществления, R^3 представляет собой алкил, замещенный с помощью незамещенного или замещенного фурана или незамещенного или замещенного фенила. В других вариантах осуществления, R^3 представляет собой незамещенный или замещенный арил.

Образование ациклических кетонов

Ациклические кетоны могут быть получены путем олигомеризации описанных выше алкилкетонов в присутствии катализаторов и конкретных источников водорода. Ациклические кетоны могут быть также получены путем олигомеризации описанных ниже алкиловых спиртов.

Алкилкетоны и источник водорода.

Использование конкретных алкилкетонов в присутствии конкурентных источников водорода может, в некоторых случаях, способствовать протеканию реакции димеризации с образованием ациклических кетонов, а не протеканию реакции тримеризации с образованием циклических кетонов. Например, в некоторых вариантах осуществления, такие алкилкетоны, описываемые формулой (А), могут включать:



где каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H, незамещенный алкил, замещенный алкил, $-\text{C}(\text{R}^t)_3$, $-\text{CH}(\text{R}^t)_2$, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл;

где каждый R^t независимо представляет собой незамещенный алифатический радикал, замещенный алифатический радикал, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл;

x представляет собой целое число, большее или равное 1; и

y представляет собой целое число, большее или равное 0.

В конкретных вариантах осуществления R^1 представляет собой H, незамещенный алкил, замещенный алкил, $\text{C}(\text{R}^t)_3$, $-\text{CH}(\text{R}^t)_2$, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл; и

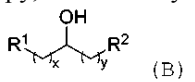
R^2 представляет собой незамещенный алкил, замещенный алкил, $-\text{C}(\text{R}^t)_3$, $-\text{CH}(\text{R}^t)_2$, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл.

Может быть использован любой подходящий источник водорода. Например, в некоторых вариантах осуществления в реактор может быть введен газообразный водород. Например, давление водорода в реакторе может составлять от 0,7 до 10,3 МПа.

В других вариантах осуществления, источник водорода представляет собой вторичный спирт. Примеры вторичных спиртов, подходящих для использования в качестве источника водорода в реакции, включают изопропиловый спирт, 2-бутанол и 2-пентанол. В конкретных вариантах осуществления, источник водорода представляет собой вторичный спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (В), более подробно описанный ниже.

Алкиловые спирты.

Алкиловые спирты, используемые в описанных в изобретении способах, имеют, по меньшей мере, одну метиленовую группу в альфа положении (то есть, относительно гидроксильной группы). Алкиловые спирты могут независимо иметь структуру, описываемую формулой (В)

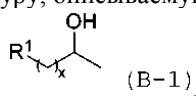


где каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H, незамещенный алкил, замещенный алкил, $-\text{C}(\text{R}^t)_3$, $-\text{CH}(\text{R}^t)_2$, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл,

где каждый R^t независимо представляет собой незамещенный алифатический радикал, замещенный алифатический радикал, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл; и

каждый x и y независимо представляет собой целое число, большее или равное 1.

В некоторых вариантах осуществления, спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (B), представляет собой спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (B-1):



где x представляет собой целое число, большее или равное 2.

В некоторых вариантах осуществления спирта, имеющего структуру, описываемую формулой (B) или (B-1), R^1 представляет собой незамещенный или замещенный алкил. В конкретных вариантах осуществления R^1 представляет собой незамещенный алкил. Например, R^1 может представлять собой метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, нонил или децил. В одном варианте осуществления R^1 представляет собой метил. В конкретных вариантах осуществления R^1 представляет собой алкил, замещенный с помощью незамещенного арила, замещенный арила, незамещенного гетероарила или замещенного гетероарила. В одном варианте осуществления R^1 представляет собой алкил, замещенный с помощью незамещенного или замещенного фурана или незамещенного или замещенного фенила.

В некоторых вариантах осуществления спирта, имеющего структуру, описываемую формулой (B) или (B-1), R^2 представляет собой незамещенный или замещенный алкил. В конкретных вариантах осуществления R^2 представляет собой незамещенный алкил. Например, R^2 может представлять собой метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, нонил или децил.

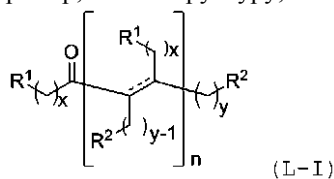
В одном варианте осуществления спирта, имеющего структуру, описываемую формулой (B) или (B-1), R^2 представляет собой метил. Следует иметь в виду, что когда R^2 представляет собой метил, спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (B) или (B-1), представляет собой метиловый спирт. В другом варианте осуществления R^1 представляет собой незамещенный или замещенный алкил, и R^2 представляет собой метил. Следует иметь в виду, что когда R^1 представляет собой незамещенный или замещенный алкил, и R^2 представляет собой метил, спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (B) или (B-1), представляет собой алкилметиловый спирт. В конкретных вариантах осуществления спирта, имеющего структуру, описываемую формулой (B) или (B-1), когда R^1 или R^2 представляет собой алкил, алкил может быть неразветвленным или разветвленным. В одном варианте осуществления алкил является разветвленным.

В некоторых вариантах осуществления, которые могут объединять в себе любой из предшествующих вариантов осуществления кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (B) или (B-1), x представляет собой число от 3 до 45. В конкретных вариантах осуществления x представляет собой число от 3 до 21. В одном варианте осуществления x представляет собой число 3, 5, 7 или 9.

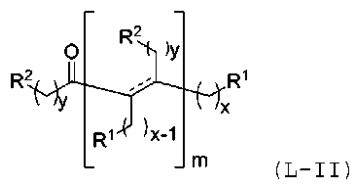
Получаемые ациклические кетоны.

Ациклические кетоны, получаемые с помощью описанных в изобретении способов, включают соединения, в котором соединенные между собой углеродные атомы образуют некольцевую структуру (например, линейную или разветвленную структуру), где по меньшей мере одна карбонильная группа ($\text{C}=\text{O}$) связана с двумя некольцевыми углеродными атомами. Следует иметь в виду, что ациклические кетоны могут, в конкретных вариантах осуществления, быть замещены с помощью одного или более циклических фрагментов.

Ациклические кетоны могут, например, иметь структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II):



или



или любые их изомеры, где

каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H или незамещенный алкил;

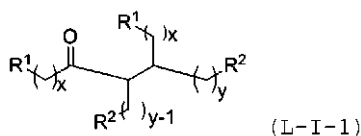
каждый x и y независимо представляет собой целое число, большее или равное 1;

n и m каждый представляет собой целое число, большее или равное 1; и

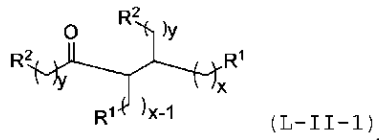
пунктирная линия представляет одинарную химическую связь, когда присутствует источник водорода (например, H_2 или вторичный спирт), и двойную связь, когда источник водорода отсутствует.

При определенных условиях кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A), или спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (B), может димеризоваться с образованием ациклических

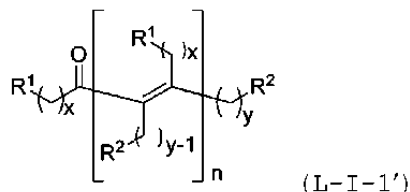
кетонов, имеющих структуру, описываемую формулой (L-I-1) или (L-II-1), когда присутствует источник водорода:



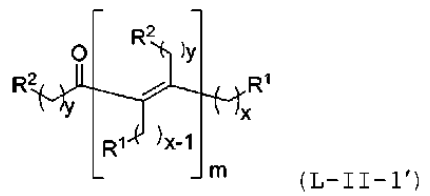
или



или любых их изомеров, или ациклических кетонов, имеющих структуру, описываемую формулой (L-I-1') или (L-II-1'), когда источник водорода отсутствует:

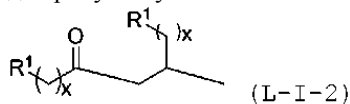


или

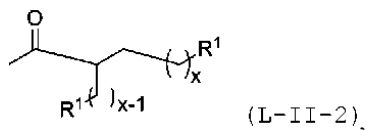


или любых их изомеров, где R^1 , R^2 , x и y определены для кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), или спирта, имеющего структуру, описываемую формулой (B), в зависимости от используемых реагентов.

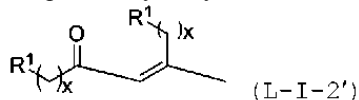
В конкретных вариантах осуществления, когда алкилкетон представляет собой метилкетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A-1), или алкиловый спирт представляет собой метиловый спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (B-1), алкилкетон или алкиловый спирт может димеризоваться с образованием ациклических кетонов, имеющих структуру, описываемую формулой (L-I-2) или (L-II-2), когда источник водорода присутствует:



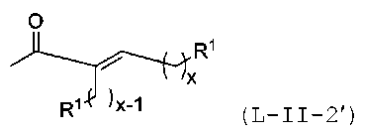
или



или любых их изомеров, или ациклических кетонов, имеющих структуру, описываемую формулой (L-I-2') или (L-II-2'), когда источник водорода отсутствует:



или



или любых их изомеров, где R^1 и x определены для кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), или спирта, имеющего структуру, описываемую формулой (B), в зависимости от используемых реагентов.

Следует иметь в виду, что могут быть получены изомеры циклических кетонов формулы (L-I), (L-II), (L-I-1), (L-II-1), (L-I-2), (L-II-2), (L-I'), (L-II'), (L-I-1'), (L-II-2'), (L-I-2') и (L-II-2'). Такие изомеры могут включать стереоизомеры.

Таблица С

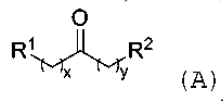
Реагирующий кетон	Реагирующий спирт	Образующиеся ациклические димерные кетоны
<p>каждый R¹, R², R³ и R⁴ представляет собой незамещенный или замещенный алкил</p> <p>Например:</p> <p>каждый R¹, R², R³ и R⁴ представляет собой метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, н-пентил, н-гексил, 2-этилгексил, фенил,</p>		<p>или любые изомеры или их смеси.</p>

Для любого специалиста в этой области также является очевидным, что структура ациклических кетонов, описываемая формулой (L-I) или (L-II), будет соответствовать структуре используемого спирта (используемых спиртов), описываемой формулой (B). В таблице С выше приведены примеры ациклических кетонов, имеющих структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), которые могут быть получены из кетона формулы (A) и/или спирта формулы (B).

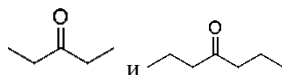
В некоторых вариантах осуществления описанного в изобретении способа получения ациклических кетонов по меньшей мере 50%, по меньшей мере 60%, по меньшей мере 70%, по меньшей мере 80%, по меньшей мере 85%, по меньшей мере 90%, по меньшей мере 95%, по меньшей мере 96%, по меньшей мере 97%, по меньшей мере 98% или по меньшей мере 99% продуктов в реакционной смеси представляют собой ациклические кетоны формулы (L-I) и/или (L-II), или любые их изомеры. Различные факторы могут способствовать протеканию реакции димеризации с образованием ациклических кетонов, а не протеканию других конкурирующих реакций (например, реакций тримеризации, тетрамеризации или других реакций олигомеризации), так же как способствовать образованию конкретных ациклических кетонов. Факторы, которые позволяют корректировать протекание реакции, могут включать, например, выбор исходных материалов и количества воды в реакционной смеси.

Выбор алкилкетонов.

В некоторых вариантах осуществления ациклические кетоны формулы (L-I) и/или (L-II) или любые их изомеры получают при использовании конкретных алкилкетонов. Например, в конкретных вариантах осуществления, такие алкилкетоны включают кетоны, имеющие структуру, описываемую формулой (A)

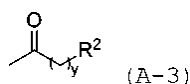


где каждый x и y представляет собой число больше чем 1, и R¹ и R² определены в изобретении для формулы (A). Примеры таких кетонов включают:



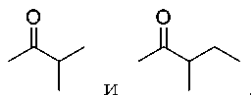
В конкретных вариантах осуществления суммарная длина цепи кетона составляет по меньшей мере 6 углеродных атомов или составляет 6 или 7 углеродных атомов.

В других вариантах осуществления ациклические кетоны формулы (L-I) и/или (L-II) или любые их изомеры получают при использовании конкретных метилкетонов, в том числе кетонов, имеющих структуру, описываемую формулой (A-3)



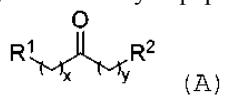
где y представляет собой 0; и R^2 определен для формулы (A), при условии, что R^2 не является H.

В конкретных вариантах осуществления, R^2 представляет собой $-C(R^1)_3$ или $-CH(R^1)_2$. В одном варианте осуществления, R^2 представляет собой $-C(R^1)_3$ или $-CH(R^1)_2$, и каждый R^1 независимо представляет собой незамещенный или замещенный алкил. В другом варианте осуществления, каждый R^1 представляет собой незамещенный алкил. Примеры кетонов, имеющих структуру, описываемую формулой (A-3), используемых для получения ациклических кетонов формулы (L-I) и/или (L-II) или любых их изомеров, включают:



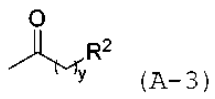
Выбор катализаторов.

В некоторых вариантах осуществления использование конкретных катализаторов может способствовать протеканию реакции димеризации с образованием ациклических кетонов, а не протеканию других реакций. Например, в конкретных вариантах осуществления, ациклические кетоны формулы (L-I) и/или (L-II) или любые их изомеры получают при использовании катализаторов, обладающих основными свойствами, с кетонами, имеющими структуру, описываемую формулой (A):



где каждый x и y представляет собой число больше 1, и R^1 и R^2 определены в изобретении для формулы (A).

В других вариантах осуществления ациклические кетоны формулы (L-I) и/или (L-II) или любые их изомеры при использовании катализаторов, обладающих основными свойствами, с кетонами, имеющими структуру, описываемую формулой (A-3)



где y представляет собой 0; и

R^2 определен для формулы (A) при условии, что R^2 не является H.

Катализаторы

В описанных в изобретении способах могут быть использованы катализаторы, подходящие для катализа реакций олигомеризации, в том числе реакций тримеризации и димеризации, алкилкетона или алкилового спирта. Катализаторы, используемые в изобретении, могут быть охарактеризованы различными путями. Например, используемый катализатор может быть твердым. В некоторых вариантах осуществления катализатор в реакционной смеси является гетерогенным. В описанных в изобретении способах катализатор может быть также извлечен и рециркулирован. В других вариантах осуществления катализатор в реакционной смеси является гомогенным.

Катализаторы, обладающие основными свойствами.

В некоторых вариантах осуществления катализатор обладает основными свойствами. Основность катализатора может быть оценена различными методами, известными любому специалисту в этой области. Например, основность катализатора может быть выражена через величину pK_a и/или величину десорбции CO_2 . Количественное определение pK_a и другие методы для характеристики основности катализатора являются хорошо известными. Смотрите, например, A. Corma, et. al., J. of Catalysis, 1992, 134, 58; и D. Debecker, et. al., Chem. Eur. J., 2009, 15, 3920.

Катализаторы, обладающие основными свойствами, могут включать атомы основного кислорода, связанные с одним или более атомами металла. Эти атомы металла могут представлять собой однокомпонентные оксиды металлов, в том числе оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, оксиды неметаллов, оксиды переходных металлов, оксиды редких металлов и любые их комбинации. Например, атомы металлов могут быть выбраны из Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Al, Na, K, Cs, Rb, Zn и лантанидов или любых их комбинаций. В некоторых вариантах осуществления, катализаторы, обладающие основными свойствами, могут также включать электроотрицательный атом, такой как фтор или азот, связанный с одним из упомянутых выше металлов. Катализаторы, обладающие основными свойствами, могут также быть охарактеризованы сродством к протону их поверхности или любого кластера или кластеров, анионных или нейтральных, которые входят в качестве подгрупп в их структуры. Смотрите, например, Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, 1, 4453-4458; J. Am. Chem. Soc. Vol. 112, No. 20, 1990; и J. Phys. Chem. B, 1997, 101, 1347.

В конкретных вариантах осуществления катализатор включает носитель, который имеет один или более основных центров для протекания реакции Майкла и/или альдольных превращений. Примеры та-

ких катализаторов включают MgO, легированный щелочным металлом MgO, SrO, BaO, CaO, ZnO, La₂O₃, TiO₂, ZrO₂ и Al₂O₃. В других вариантах осуществления катализатор имеет от 0,25 до 2 мол.% основных центров.

В других вариантах осуществления катализатор обладает кислотными свойствами. Такие катализаторы могут содержать центры кислоты Льюиса и/или кислоты Брэнстеда (например, фосфат ниобия). Эти центры могут быть охарактеризованы температурой десорбции тест-молекул, обладающих основными свойствами. Смотрите Journal of Catalysis, 54(3), 1978, 303-317. В еще одних вариантах осуществления катализатор обладает амфотерными свойствами.

Могут быть выбраны конкретные катализаторы, которые будут способствовать протеканию такой реакции, как тримеризация и/или димеризация, а не протеканию конкурирующих реакций. В некоторых вариантах осуществления описанная в изобретении реакция тримеризации алкилкетонов, может быть катализована с помощью катализатора, имеющего одно или более из следующих свойств:

- (i) величина рКа от 8 до 16;
- (ii) десорбция CO₂ по меньшей мере при 50°C, по меньшей мере при 100°C или по меньшей мере при 200°C, или от 50 до 600°C, или от 120 до 200°C, где десорбцию CO₂ проводят путем адсорбции CO₂ на катализаторе при комнатной температуре и нагревания до температуры 773 К;
- (iii) по меньшей мере один атом основного кислорода; и
- (iv) сродство к водороду по меньшей мере 700 кДж/моль.

В других вариантах осуществления димеризация описанных в изобретении алкилкетонов или алкиловых спиртов может быть катализована с помощью катализатора, который является слабым основанием, в том числе, например, KF/Al₂O₃, SrTiO₃ (Sr-титанат) или перовскиты. Протеканию реакции димеризации может также способствовать использование любого из описанных в изобретении катализаторов в присутствии воды (например, более 1 мас.%, более 1,5 мас.%, более 2 мас.% или от 1 до 10 мас.%, или от 1 до 5 мас.% воды в реакционной смеси).

Катализаторы, обладающие кислотными свойствами.

Катализаторы, обладающие кислотными свойствами, которые подходят для применения в описанных в изобретении способах, могут включать, например, SiO₂-Al₂O₃, оксиды ниобия (например, Nb₂O₅ и Nb₂O₃), оксиды молибдена (MoO₂ и MoO₃) и оксиды вольфрама (например, WO₂ и WO₃).

В некоторых вариантах осуществления, реакция тримеризации описанных в изобретении алкилкетонов может быть катализована с помощью катализатора, имеющего одно или более из следующих свойств:

- (i) энергия адсорбции аммония по меньшей мере 80 кДж/моль, по меньшей мере 90 кДж/моль, по меньшей мере 110 кДж/моль или по меньшей мере 130 кДж/моль; и
- (ii) по меньшей мере 1×10²⁰ моль, по меньшей мере 2×10²⁰ моль, по меньшей мере 3×10²⁰ моль, по меньшей мере 4×10²⁰ моль или по меньшей мере 5×10²⁰ моль кислотных центров/грамм катализатора, после предварительной обработки под вакуумом при 473 К.

Катализаторы, обладающие амфотерными свойствами.

В еще одних вариантах осуществления катализатор обладает амфотерными свойствами. Катализаторы, обладающие амфотерными свойствами, которые используются в описанных в изобретении способах, могут включать, например, гидроксипатит (НАР), TiO₂ и ZrO₂.

Другие примеры подходящих катализаторов.

Примеры катализаторов, подходящих для использования в описанных в изобретении способах, приводятся ниже. В конкретных вариантах осуществления катализатор выбирают из следующих соединений или он включает

- гидроталькит;
- цеолит;
- оксид металла;
- неоксид металла;
- нанесенный ион щелочного металла;
- апатит;
- сепиолит;
- хризотил;
- мезопористый диоксид кремния;
- оксид металла с нанесенной ионной жидкостью;
- алюмофосфат;
- синтетический тальк; или
- неоксид, нанесенный на оксид алюминия,
- или любые их комбинации.

В конкретных вариантах осуществления катализатор включает гидроталькит. Гидроталькит может быть прокален хорошо известными методами. Гидроталькиты могут быть также подвергнуты гидротермической обработке. В конкретных вариантах осуществления катализатор включает один или более

металлов, выбранных из группы, состоящей из магния, алюминия, лития, цинка, меди и никеля. В конкретных вариантах осуществления, гидроталькит представляет собой Mg-Al гидроталькит, Li-Al гидроталькит, Zn-Al гидроталькит, Cu-Zn-Al гидроталькит, Ni-Mg-Al гидроталькит или Ni-Mg-Al гидроталькит или любые их комбинации. В одном варианте осуществления, гидроталькит представляет собой MgAlO. В другом варианте осуществления, гидроталькит выбирают из группы, состоящей из Mg-Al, Li-Al, Zn-Al, Cu-Zn-Al и Ni-Mg-Al гидроталькита.

Основность гидроталькитов может корректироваться путем изменения отношений магний-алюминий, путем регидратации прокаленного гидроталькита и путем легирования гидроталькита с помощью Na и K. В некоторых вариантах осуществления гидроталькиты приготавливают путем соосаждения солей щелочноземельных металлов и/или нитратов алюминия в растворе, который включает мочевины или аммиак и карбонат аммония или гидроксид калия и карбонат калия или гидроксид натрия и карбонат натрия. В некоторых вариантах осуществления могут быть приготовлены носители из щелочноземельных металлов путем разложения нитрата, карбоната или солей дикарбоновых кислот при повышенных температурах от 450 до 900°C.

В конкретных вариантах осуществления катализатор включает цеолит. Цеолит может представлять собой, например, цеолиты со щелочными обменными катионами. Например, в одном варианте осуществления, цеолит представляет собой NaY, NaX, KY, RbY, CsY, KX, RbX или CsX цеолит.

В конкретных вариантах осуществления, когда катализатор представляет собой гидроталькит или цеолит, то гидроталькит или цеолит могут быть импрегнированы с помощью Cs_2CO_3 или KOH.

В некоторых вариантах осуществления катализатор включает оксид щелочного металла, оксид щелочно-земельного металла, неоксид металла, оксид переходного металла или оксид редкого металла или любые их комбинации. В другом варианте осуществления катализатор представляет собой или включает оксид щелочного металла, оксид щелочноземельного металла, оксид редкого металла или любые их комбинации. Примеры таких катализаторов могут включать Cs_2O , MgO, TiO_2 , ThO_2 , ZrO_2 , ZnO и La_2O_3 . Катализатор может быть также подвергнут импрегнированию ионными жидкостями. Например, ионной жидкостью может быть импрегнирован MgO.

В конкретных вариантах осуществления катализатор включает оксид металла. В некоторых вариантах катализатор включает оксид металла и носитель из диоксида кремния. В некоторых вариантах осуществления носитель из диоксида кремния представляет собой мезопористый диоксид кремния. Например, в одном варианте осуществления оксид металла представляет собой Ta_2O_5 , который в конкретных вариантах может быть объединен с носителем из диоксида кремния или нанесен на носитель из диоксида кремния. Таким образом, в некоторых вариантах осуществления, катализатор включает Ta_2O_5 , нанесенный на носитель из диоксида кремния. В одном варианте осуществления оксид металла представляет собой Ta_2O_5 , который в конкретных вариантах может быть объединен с носителем из мезопористого диоксида кремния или нанесен на носитель из мезопористого диоксида кремния. Таким образом, в некоторых вариантах осуществления, катализатор включает Ta_2O_5 , нанесенный на мезопористый диоксид кремния. В конкретных вариантах мезопористый диоксид кремния может быть модифицированным. Одним примером модифицированного мезопористого диоксида кремния, который может быть использован с оксидами металлов, такими как Ta_2O_5 , является SBA-15. В конкретных вариантах осуществления, когда катализатор включает Ta_2O_5 , нанесенный на модифицированный мезопористый диоксид кремния, модифицированный мезопористый диоксид кремния представляет собой SBA-15. Таким образом, в некоторых вариантах осуществления катализатор включает Ta_2O_5 , нанесенный на SBA-15.

В некоторых вариантах осуществления катализатор может представлять собой металлический катализатор на твердом носителе. Используемый в изобретении металлический катализатор на твердом носителе представляет собой металлический катализатор, в котором металл наносят на носитель или импрегнируют металлом носитель.

В некоторых вариантах осуществления катализатор включает Mg, Ti, Sr, Ca, Si, Al, La, Zr, Na или K или любые их комбинации. В одном варианте осуществления катализатор выбирают из следующих соединений или он включает:

MgO, SrO, BaO, CaO, ZnO, La_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , оксид Mn, оксид Cr, оксид Y, Nb_2O_3 , оксид Mo, оксид W, ThO_2 , HfO_2 , CeO_2 , оксид Yb, Sc_2O_3 , V_2O_5 , или другие их легированные щелочным металлом варианты;

Mg-Al гидроталькит, Li-Al гидроталькит, Zn-Al гидроталькит, Cu-Zn-Al гидроталькит, Ni-Mg-Al гидроталькит или Ni-Mg-Al гидроталькит;

NaY цеолит, NaX цеолит, KY цеолит, RbY цеолит, CsY цеолит, KX цеолит, RbX цеолит, CsX цеолит, палладий/NaY цеолит, палладий/ NH_4 -β цеолит, оксид калия, нанесенный на цеолит Y, имид лантанида на цеолите или нитрид на цеолите;

гидроталькит или цеолит, импрегнированные с помощью Cs_2CO_3 или KOH;

MgO, импрегнированный с помощью ионной жидкости;

Cs_2O , MgO, TiO_2 , ThO_2 , ZrO_2 , ZnO, CeO_2 , Ta_2O_5 , MnO_x или La_2O_3 ;

Na/SiO₂, Pd/Na/SiO₂, Na/Ca/SiO₂, Na/Ca/SiO₂ или Cs/SiO₂;

гидроксиапатит, фторапатит или третбутоксапатит;

сепиолит;
 $Mg_3(OH)_4Si_4O_5$ или кобальт(II)-замещенный хризотил;
 аминофункционализированный мезопористый диоксид кремния (например, MCM-41);
 модифицированный мезопористый диоксид кремния (например, SBA-15);
 MgO с нанесенной ионной жидкостью;
 аморфный алюмофосфат (ALPO);
 органосиликат магния; или
 KF , нанесенный на оксид алюминия, или
 любые их комбинации.

В других вариантах осуществления катализатор включает металл. В конкретных вариантах осуществления металл представляет собой переходный металл. В конкретных вариантах осуществления металл представляет собой поздний переходный металл. В некоторых вариантах осуществления катализатор включает металл, выбранный из группы, состоящей из рутения, железа, палладия, платины, кобальта и меди. Предлагаются также смеси этих металлов, в том числе сплавы металлов. В некоторых вариантах осуществления рутений, железо, палладий, платина, кобальт и медь, используемые сами по себе или в комбинации, могут быть также объединены с другими металлами, такими как лантаниды. В других вариантах осуществления катализатор может включать переходные металлы, такие как никель, рутений, родий, палладий, рений, иридий, золото, серебро или платина. В других вариантах осуществления катализатор включает палладий или платину.

В некоторых вариантах осуществления катализатор представляет собой однокомпонентные оксиды металлов, такие как оксиды щелочноземельных металлов, оксиды щелочных металлов, оксиды переходных металлов, оксиды редкоземельных металлов (Cs_2O , MgO , TiO_2 , ThO_2 , ZrO_2 , ZnO , Sc_2O_3 , CeO_2 , $MnOx$, $CrOx$, WOx , V_2O_5 , Ta_2O_5 , Nb_2O_3 или La_2O_3).

В некоторых вариантах осуществления катализатор может представлять собой металлический катализатор на твердом носителе. Используемый в изобретении металлический катализатор на твердом носителе обычно представляет собой металлический катализатор, где металл наносят на носитель или импрегнируют металлом носитель.

В некоторых вариантах осуществления носитель выбирают из группы, состоящей из гидроталькита, однокомпонентных оксидов металлов, оксидов щелочно-земельных металлов, оксидов щелочных металлов, оксидов редкоземельных металлов, ThO_2 , MgO , MgO , легированного с помощью Na , SrO , BaO , CaO , ZnO , La_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , оксида Mn , оксида Cr , оксида Y , Nb_2O_3 , оксида Mo , оксида W , ThO_2 , HfO_2 , CeO_2 , оксида Yb , Sc_2O_3 , V_2O_5 , гидроксиапатита, фторапатита, третбутоксиапатита, сепиолита, основных цеолитов, цеолитов со щелочными обменными катионами, цеолитов с добавленными ионами щелочных металлов, Pd/NaY цеолита, $Pd/NH_4\beta$ цеолита, нанесенных ионов щелочных металлов, ионов щелочных металлов на оксиде алюминия, ионов щелочных металлов на диоксиде кремния, щелочного металла на оксиде щелочно-земельного металла, щелочных металлов и гидроксидах щелочных металлов на оксиде алюминия, металл/ SiO_2 , Na/SiO_2 , $Pd/Na/SiO_2$, $Na/Ca/SiO_2$, $Na/Ca/SiO_2$, Cs/SiO_2 , цеолита с нанесенным металлом, оксида калия, нанесенного на цеолит Y , синтетических хризотилов, $Mg_3(OH)_4Si_4O_5$, кобальт(II)-замещенного хризотила, аминофункционализированного мезопористого диоксида кремния, аминофункционализированного MCM-41, мезопористого диоксида кремния с щелочными обменными ионами, SBA-15 с щелочными обменными ионами, MgO с нанесенной ионной жидкостью, аморфного алюмофосфата, синтетических тальков, органосиликатов магния, KF , нанесенного на оксид алюминия, имида лантанида на цеолите и нитрида лантанида на цеолите. В некоторых вариантах осуществления носитель представляет собой цеолит со щелочными обменными катионами, такой как NaY , KY , RbY , CsY , NaX , KX , RbX и CsX . В некоторых вариантах осуществления металл, такой как Pd или Si , наносят на цеолит со щелочными обменными катионами и используют в качестве катализатора на основе металла, такого как, например, Pd/CsY и Cu/CsY . В некоторых вариантах осуществления в носитель вводят ионы щелочных металлов (например, ионы щелочных металлов на оксиде алюминия, ионы щелочных металлов на диоксиде кремния, щелочной металл на оксиде щелочно-земельного металла, щелочные металлы и гидроксиды щелочных металлов на оксиде алюминия).

Следует иметь в виду, что катализатор может выпускаться промышленностью или может быть приготовлен любыми методами, известными любому специалисту в этой области. Например, пропитка по влагеомкости является методом, который может быть использован. В одном примере могут быть объединены носитель, такой как гидроталькит, и соль металла, такая как хлорид палладия или ацетат меди, и добавлен растворитель, такой как вода. Соль металла и носитель подвергают взаимодействию в течение периода времени от 1 до 24 ч при температуре от комнатной температуры до $200^\circ C$, или, более конкретно, от 50 до $120^\circ C$. Реакционная смесь может быть подвергнута перемешиванию в атмосфере водорода. Затем твердый катализатор отфильтровывают и промывают большими количествами растворителя. Твердое вещество может затем быть подвергнуто сушке под вакуумом при температуре от 80 до $150^\circ C$. Необязательно, в реакционную смесь могут быть введены другие добавки, такие как описанные выше соли щелочных металлов (например, хлорид натрия или хлорид калия) или основание.

Катализатор может быть также приготовлен методом пропитки по влагоемкости основных носителей с помощью солей металлов, затем прокаливанием при температуре выше 300°C на воздухе или в атмосфере инертных газов и/или восстановлением в смеси водорода и инертных газов. В качестве варианта, катализатор может быть приготовлен путем синтеза наночастиц металла *ex situ* и нанесения указанных наночастиц на основной металлический носитель, используя растворитель. В некоторых вариантах осуществления, катализатор, приготовленный методом пропитки по влагоемкости, включает, по меньшей мере, два металла. Например, катализатор может содержать Pd и Cu (например, Pd/Cu). Соотношение Pd и Cu может изменяться, причем Pd может находиться в мольном избытке по отношению к Cu (например, в мольном отношении 3:1).

Катализатор может быть также приготовлен путем использования упомянутых выше методов нанесения металлов на основные носители, с той лишь разницей, что носители являются инертными и включают SiO₂ и углерод. Основные носители приготавливаются также, как указано выше, но на них не наносят металл. Основные носители и металлические катализаторы механически смешивают перед их взаимодействием.

Катализатор может быть также приготовлен путем одновременной или последовательной пропитки по влагоемкости инертных носителей растворами нитратных или ацетатных солей щелочных или щелочноземельных металлов и соответствующих солей или комплексов металлов, описанных в изобретении, и затем прокаливании и восстановления при упомянутых выше условиях. В качестве варианта, катализатор может быть приготовлен путем пропитки по влагоемкости инертных носителей солями щелочных металлов, затем прокаливании и пропитки по влагоемкости *ex-situ* синтезированных наночастиц металлов.

Количество катализатора, используемого в описанных в изобретении способах, может изменяться в зависимости от различных факторов. Загрузка катализатора может влиять на протекание реакции в сторону тримеризации, а не в сторону протекания реакции димеризации или других конкурирующих реакций. Используемая в изобретении загрузка катализатора выражается через число доступных основных центров на моль реагирующего вещества. Например, в способе получения циклических кетонов, загрузка катализатора может составлять 0,25-2 мол.% основных центров на катализаторе (определяемая с помощью исследований термопрограммированной десорбции (TPD)). В другом примере, в способе получения ациклических кетонов, загрузка катализатора может составлять 0,25-2 мол.% металла и 0,25-2 мол.% основных центров на катализаторе (определяемая исследованиями TPD).

Растворители

В некоторых вариантах предлагаемых в изобретении способов, способ может быть реализован в отсутствие растворителя (то есть, без разбавления). В других вариантах, способ может быть реализован в присутствии растворителя.

Могут быть использованы любой растворитель или смесь растворителей, которые способствуют протеканию реакции олигомеризации, в том числе, конкретно, протеканию реакции тримеризации и димеризации, алкилкетонов или алкилового спирта. Например, растворитель может представлять собой органический растворитель.

Подходящие растворители могут включать, например, углеводороды (ациклические или циклические), ароматику (например, толуол, ксилол, бензол), кетоны (например, ацетон, метилэтилкетон, 4-гептанон, 4-нонанон, 6-ундеканон), спирты (например, бутанол, этанол, изопропанол) или эфиры (например, дибутиловый эфир, диглим, диглибу, диоксан). Используемое в изобретении условное обозначение "диглим" относится к диметилловому эфиру диэтиленгликоля. Используемое в изобретении условное обозначение "диглибу" относится к дибутиловому эфиру диэтиленгликоля.

В конкретных вариантах осуществления растворитель включает углеводородный растворитель (растворители). В одном варианте осуществления, растворитель включает октан. В других вариантах осуществления растворитель включает ароматический растворитель (растворители). В одном варианте осуществления растворитель включает толуол. Циклоалканы, которые могут быть получены описанными в изобретении способами, могут быть также выбраны в качестве подходящих растворителей.

В конкретных вариантах осуществления растворитель включает алкан, толуол, ксилол, дибутиловый эфир, диглим, диглибу, диоксан, 4-гептанон, 4-нонанон, 6-ундеканон или любые их смеси или комбинации.

В некоторых вариантах осуществления растворитель может включать любые подходящие растворители, которые образуют азеотроп с водой. В других вариантах осуществления растворитель имеет более высокую температуру кипения, чем вода. Такие растворители могут применяться в способах получения циклических кетонов, способствуя протеканию реакции тримеризации алкилкетона, а не протеканию других реакций олигомеризации (например, реакции димеризации с образованием ациклических кетонов).

В других вариантах осуществления описанные в изобретении способы могут быть реализованы без разбавления, то есть, без добавления растворителя.

Реакционные условия

Температура реакции.

Описанные в изобретении способы могут быть реализованы при любой подходящей температуре и

любом подходящем давлении с получением циклических кетонов и/или ациклических кетонов. В конкретных вариантах осуществления, способ реализуют при температуре от 90°C до 250°C; или от 90 до 120°C; или от 120 до 160°C; или от 160 до 250°C.

Например, в некоторых вариантах осуществления реакционная смесь может быть нагрета до температуры, подходящей для повышения селективности образования продуктов реакции тримеризации. В некоторых вариантах осуществления способ реализуют при температуре от 150 до 250°C. В конкретных вариантах осуществления способ реализуют при температуре от 150 до 200°C.

В других вариантах осуществления реакционная смесь может быть нагрета до температуры, подходящей для повышения селективности образования продуктов реакции димеризации. В конкретных вариантах осуществления способ реализуют при температуре от 80 до 150°C.

В других вариантах осуществления, в основном, тримеры могут образоваться при температуре от 300 до 400°C; а в основном димеры могут образоваться при температуре ниже 200°C.

Время реакции.

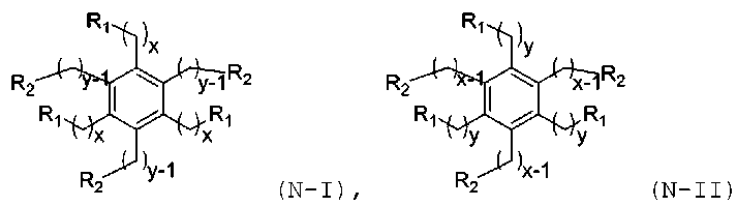
Время, необходимое для получения циклических кетонов и/или ациклических кетонов с помощью описанных в изобретении способов, может составлять, в зависимости от реакционных условий, менее 24 ч. Например, в некоторых вариантах осуществления получения описанных в изобретении циклических кетонов по меньшей мере 50% алкилкетонов превращают по меньшей мере в один циклический кетон в течение менее 24 ч, менее 12 ч, менее 6 ч или менее 1 ч. В конкретных вариантах осуществления получения описанных в изобретении циклических кетонов по меньшей мере 75% алкилкетонов превращают по меньшей мере в один циклический кетон в течение менее 24 ч, менее 12 ч, менее 6 ч или менее 1 ч. В конкретных вариантах осуществления получения описанных в изобретении циклических кетонов по меньшей мере 80% алкилкетонов превращают по меньшей мере в один циклический кетон в течение менее 24 ч, менее 12 ч, менее 6 ч или менее 1 ч. В конкретных вариантах осуществления получения описанных в изобретении циклических кетонов по меньшей мере 90% алкилкетонов превращают по меньшей мере в один циклический кетон в течение менее 24 ч, менее 12 ч, менее 6 ч или менее 1 ч.

В некоторых вариантах осуществления получения описанных в изобретении ациклических кетонов по меньшей мере 50% алкилкетонов или алкиловых спиртов превращают по меньшей мере в один ациклический кетон в течение менее 24 ч, менее 12 ч, менее 6 ч или менее 1 ч. В конкретных вариантах осуществления получения описанных в изобретении ациклических кетонов по меньшей мере 75% алкилкетонов или алкиловых спиртов превращают по меньшей мере в один ациклический кетон в течение менее 24 ч, менее 12 ч, менее 6 ч или менее 1 ч. В конкретных вариантах осуществления получения описанных в изобретении ациклических кетонов по меньшей мере 80% алкилкетонов или алкиловых спиртов превращают по меньшей мере в один ациклический кетон в течение менее 24 ч, менее 12 ч, менее 6 ч или менее 1 ч. В конкретных вариантах осуществления получения описанных в изобретении ациклических кетонов по меньшей мере 90% алкилкетонов или алкиловых спиртов превращают по меньшей мере в один ациклический кетон в течение менее 24 ч, менее 12 ч, менее 6 ч или менее 1 ч.

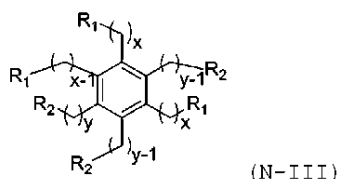
Образование других продуктов

Описанные в изобретении алкилкетоны могут олигомеризоваться с образованием описанных в изобретении циклических и ациклических кетонов, а также других продуктов, включающих ароматические соединения и другие олигомеры (например, тетрамеры).

Например, кетоны, имеющие структуру, описываемую формулой (A), могут дополнительно образовывать по меньшей мере одно ароматическое соединение, имеющее структуру, описываемую формулой (N-I), (N-II) или (N-III)



или



или любые его позиционные изомеры, где R^1 , R^2 , x и y определены для формулы (A). В одном варианте по меньшей мере одно ароматическое соединение имеет структуру, описываемую формулой (N-I), (N-II) или (N-III).

На фиг. 3 представлены без обсуждения каких-либо теоретических аспектов различные направления протекания реакций, приводящих к образованию циклических, линейных и ароматических соедине-

ний в результате самоконденсации 2-гексанона. Катализ 2-гексанона, взятого в качестве примера алкилкетона, под действием основания может включать образование двух обратимых енолятов, а именно, енолята, образование которого определяется кинетикой, а также енолята, образование которого определяется термодинамикой. Образование этих енолятов может приводить к их самоконденсации с получением димеров I и II. Реакция Майкла кинетического енолята с димером I и двумя димерами II может давать промежуточные соединения III и IV, которые в результате дегидративной циклизации могут давать циклизированные продукты VII и VIII, соответственно. В качестве варианта реакция 1,2-присоединения енолята 2-гексанона к промежуточным соединениям I и II может давать соединения V и VI, которые в результате циклизации могут давать продукты VII и VIII. Кроме того, может быть осуществлено получение ароматических продуктов (IX и X) путем дегидративной ароматизации соединения V.

Алкилкетоны могут олигомеризоваться с образованием тетрамеров, пентамеров и других олигомеров. Однако реакция может быть проведена таким образом, что образование других олигомеров будет уменьшено (то есть, олигомеров, не являющихся тримерами и димерами). В конкретных вариантах осуществления, с помощью описанных в изобретении способов получают реакционную смесь, содержащую менее 15 мас.% тетрамеров, пентамеров и других олигомеров. Другими словами, по меньшей мере, реакционная смесь на 80-85 мас.% состоит из тримеров и димеров.

Применение циклических кетонов

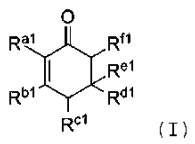
Циклические кетоны, полученные с помощью описанных в изобретении способов, могут быть превращены в соответствующие алканы путем использования любых хорошо известных подходящих методов и методик. Например, циклические и ациклические кетоны могут быть подвергнуты гидродеоксигенированию с получением алканов. Такие алканы могут быть использованы в качестве реактивных топлив или смазочных материалов.

Для любого специалиста в этой области является хорошо известным, как подобрать подходящий катализатор и реакционные условия, которые могут быть использованы для проведения реакции гидродеоксигенирования. Например, катализатор гидродеоксигенирования может включать Ni, Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, и другие переходные металлы. Для обеспечения активности катализатора в процессе гидрирования, в комбинации с металлами могут быть также использованы носители, обладающие кислотными свойствами, такие как NbOPO₄, Nb₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, Ta₂O₅, TiO₂, ZrO₂, и сульфатизированный ZrO₂. Один такой катализатор представляет собой Pt/NbOPO₄. Другим таким катализатором является Rh/C. Еще одним таким катализатором является Pd/C.

Циклоалканы.

Циклические кетоны, имеющие структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любые их изомеры могут быть подвергнуты гидродеоксигенированию с образованием соответствующих им циклоалканов.

Например, в некоторых вариантах осуществления циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (I), может быть подвергнут гидродеоксигенированию с образованием циклоалкана, имеющего структуру, описываемую формулой (X-I), где циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (I), представляет собой



где R^{a1} представляет собой -(CH₂)_{x-1}R¹;

R^{b1} представляет собой -(CH₂)_xR¹;

R^{c1} представляет собой -(CH₂)_{y-1}R²;

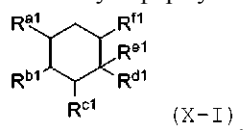
R^{d1} представляет собой -(CH₂)_xR¹;

R^{e1} представляет собой -(CH₂)_yR²; и

R^{f1} представляет собой -(CH₂)_{y-1}R²;

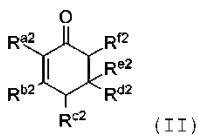
каждый R¹ и R² независимо представляет собой H или незамещенный алкил;

каждый x и y независимо представляет собой целое число, большее или равное 1; и циклоалкан, имеющий структуру, описываемую формулой (X-I), представляет собой



где R^{a1}, R^{b1}, R^{c1}, R^{d1}, R^{e1} и R^{f1} определены выше для формулы (I).

В других вариантах осуществления циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (II), может быть подвергнут гидродеоксигенированию с образованием циклоалкана, имеющего структуру, описываемую формулой (X-II), где циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (II), представляет собой



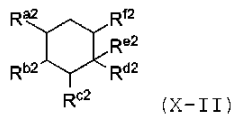
где R^{a2} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$; R^{b2} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$; R^{c2} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$; R^{d2} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$; R^{e2} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и R^{f2} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H или незамещенный алкил; и

каждый x и y независимо представляет собой целое число,

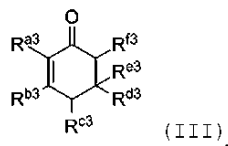
большее или равное 1; и

циклоалкан, имеющий структуру, описываемую формулой (X-II), представляет собой



где R^{a2} , R^{b2} , R^{c2} , R^{d2} , R^{e2} и R^{f2} определены выше для формулы (II).

В еще одних вариантах осуществления, циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (III), может быть подвергнут гидродеоксигенированию с образованием циклоалкана, имеющего структуру, описываемую формулой (X-III), где циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (III), представляет собой



где R^{a3} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

R^{b3} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$;

R^{c3} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

R^{d3} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

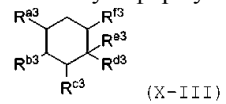
R^{e3} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и

R^{f3} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H или незамещенный алкил; и

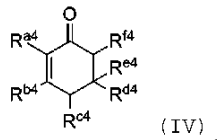
каждый x и y независимо представляет собой целое число, большее или равное 1;

циклоалкан, имеющий структуру, описываемую формулой (X-III), представляет собой



где R^{a3} , R^{b3} , R^{c3} , R^{d3} , R^{e3} и R^{f3} определены выше для формулы (III).

В других вариантах осуществления циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (IV), может быть подвергнут гидродеоксигенированию с образованием циклоалкана, имеющего структуру, описываемую формулой (X-IV), где циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (IV), представляет собой



где R^{a4} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

R^{b4} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$;

R^{c4} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

R^{d4} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

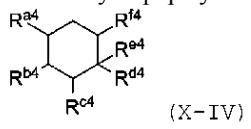
R^{e4} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и

R^{f4} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H или незамещенный алкил; и

каждый x и y независимо представляет собой целое число, большее или равное 1; и

циклоалкан, имеющий структуру, описываемую формулой (X-IV), представляет собой

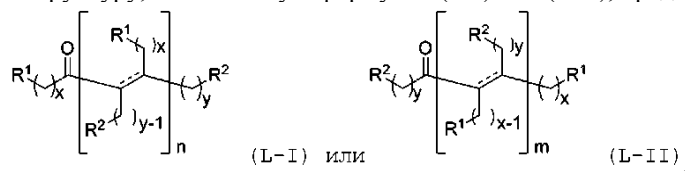


где R^{a4} , R^{b4} , R^{c4} , R^{d4} , R^{e4} и R^{f4} определены выше для формулы (IV).

Ациклические алканы.

Ациклические кетоны, имеющие структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), могут быть подвергнуты гидродеоксигенированию с образованием соответствующих им алканов.

Например, в некоторых вариантах осуществления ациклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), может быть подвергнут гидродеоксигенированию с образованием алкана, имеющего структуру, описываемую формулой (X-L-I) или (X-L-II), соответственно, где ациклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), представляет собой

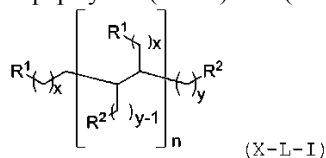


или любые его изомеры, где каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H или незамещенный алкил;

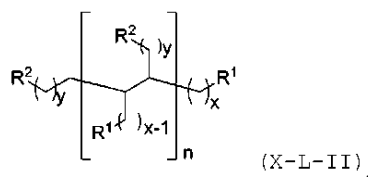
каждый x и y независимо представляет собой целое число, большее или равное 1;

n и m каждый представляет собой целое число, большее или равное 1, и

пунктирная линия представляет одинарную химическую связь, когда источник водорода (например, H_2 или спирт) присутствует, и двойную химическую связь, когда источник водорода отсутствует; и алкан, имеющий структуру, описываемую формулой (X-L-I) или (X-L-II), представляет собой:



или



где R^1 , R^2 , x и y определены для кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (L-I-1) или (L-II-1), соответственно.

Применение циклических алканов.

Циклоалканы, имеющие структуру, описываемую формулой (X-I), (X-II), (X-III) или (X-IV), которые обладают одним или более из следующих свойств, могут применяться в качестве реактивных или дизельных топлив:

- (i) температура застывания ниже -70°C ;
- (ii) температура замерзания ниже -45°C и
- (iii) диапазон температуры кипения от 175 до 275°C .

Циклоалканы, имеющие структуру, описываемую формулой (X-I), (X-II), (X-III) или (X-IV), которые обладают одним или более из следующих свойств, могут применяться в качестве смазывающих материалов:

- (i) температура застывания ниже -20°C ;
- (ii) индекс вязкости (VI) более 40;
- (v) потери от испарения, определяемые на термогравиметрическом анализаторе (TGA) методом Ноак, менее 30%; и
- (vi) устойчивость к окислению при нагревании, определяемая дифференциальной сканирующей калориметрией (DSC), выше 180°C .

Для любого специалиста в этой области являются хорошо известными методы или методики определения перечисленных выше свойств. Например, описанные выше свойства могут быть определены в соответствии с международными стандартами Американского общества по материалам и их испытаниям (ASTM International standards).

Определения

Термин "алифатическое соединение" относится к линейной или разветвленной углеводородной структуре, которая может быть насыщенной или иметь любую степень ненасыщенности. Алифатические группы включают, например, алкил, алкенил и алкинил. В некоторых вариантах осуществления используемое в изобретение алифатическое соединение, такое как соединения формулы (A), (A-1), (B), (B-1), (C), (I), (II), (III), (IV), (L-I), (L-II), (L-I-1), (L-II-1), (L-I-2), (L-II-2), (M-I), (M-II), (N-I), (N-II), (N-III), (X-I), (X-II), (X-III), (X-IV), (X-L-I) и (X-L-II), имеет от 1 до 20 углеродных атомов (то есть, C_{1-20} алифатическое

соединение), от 1 до 15 углеродных атомов (то есть, C_{1-15} алифатическое соединение), от 1 до 10 углеродных атомов (то есть, C_{1-10} алифатическое соединение), от 1 до 9 углеродных атомов (то есть, C_{1-9} алифатическое соединение), от 1 до 8 углеродных атомов (то есть, C_{1-8} алифатическое соединение), от 1 до 7 углеродных атомов (то есть, C_{1-7} алифатическое соединение), от 1 до 6 углеродных атомов (то есть, C_{1-6} алифатическое соединение), от 1 до 5 углеродных атомов (то есть, C_{1-5} алифатическое соединение), от 1 до 4 углеродных атомов (то есть, C_{1-4} алифатическое соединение), от 1 до 3 углеродных атомов (то есть, C_{1-3} алифатическое соединение) или от 1 до 2 углеродных атомов (то есть, C_{1-2} алифатическое соединение).

Термин "алкил" относится к линейной или разветвленной насыщенной углеводородной цепи. Примеры алкильных групп включают метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, вторбутил, третбутил, н-пентил, 2-пентил, изопентил, неопентил, гексил, 2-гексил, 3-гексил, и 3-метилпентил. Когда называют алкильный остаток, имеющий конкретное число углеродных атомов, он может охватывать все геометрические изомеры, имеющие такое число углеродных атомов; так, например, "бутил" включает н-бутил, вторбутил, изобутил и третбутил; "пропил" может включать н-пропил и изопропил. В некоторых вариантах осуществления, используемый в изобретении алкил, как, например, в соединениях формулы (A), (A-1), (B), (B-1), (C), (I), (II), (III), (IV), (L-I), (L-II), (L-I-1), (L-II-1), (L-I-2), (L-II-2), (M-I), (M-II), (N-I), (N-II), (N-III), (X-I), (X-II), (X-III), (X-IV), (X-L-I) и (X-L-II), имеет от 1 до 20 углеродных атомов (то есть, C_{1-20} алкил), от 1 до 15 углеродных атомов (то есть, C_{1-15} алкил), от 1 до 10 углеродных атомов (то есть, C_{1-10} алкил), от 1 до 9 углеродных атомов (то есть, C_{1-9} алкил), от 1 до 8 углеродных атомов (то есть, C_{1-8} алкил), от 1 до 7 углеродных атомов (то есть, C_{1-7} алкил), от 1 до 6 углеродных атомов (то есть, C_{1-6} алкил), от 1 до 5 углеродных атомов (то есть, C_{1-5} алкил), от 1 до 4 углеродных атомов (то есть, C_{1-4} алкил), от 1 до 3 углеродных атомов (то есть, C_{1-3} алкил), от 1 до 2 углеродных атомов (то есть, C_{1-2} алкил), или 1 углеродный атом (то есть, C_1 алкил).

Термин "алкенил" относится к линейной или разветвленной углеводородной цепи с одной или более двойными связями. В некоторых вариантах осуществления, используемый в изобретении алкенил, как, например, в соединениях формулы (A), (A-1), (B), (B-1), (C), (I), (II), (III), (IV), (L-I), (L-II), (L-I-1), (L-II-1), (L-I-2), (L-II-2), (M-I), (M-II), (N-I), (N-II), (N-III), (X-I), (X-II), (X-III), (X-IV), (X-L-I) и (X-L-II), имеет от 2 до 20 углеродных атомов (то есть, C_{2-20} алкенил), от 2 до 15 углеродных атомов (то есть, C_{2-15} алкенил), от 2 до 10 углеродных атомов (то есть, C_{2-10} алкенил), от 2 до 10 углеродных атомов (то есть, C_{2-9} алкенил), от 2 до 8 углеродных атомов (то есть, C_{2-8} алкенил), от 2 до 7 углеродных атомов (то есть, C_{2-7} алкенил), от 2 до 6 углеродных атомов (то есть, C_{2-6} алкенил), от 2 до 5 углеродных атомов (то есть, C_{2-5} алкенил), от 2 до 4 углеродных атомов (то есть, C_{2-4} алкенил), 2 или 3 углеродных атомов (то есть, C_{2-3} алкенил).

Термин "алкинил" относится к линейной или разветвленной углеводородной цепи с одной или более тройными связями. В некоторых вариантах осуществления, используемый в изобретении алкинил, как, например, в соединениях формулы (A), (A-1), (B), (B-1), (C), (I), (II), (III), (IV), (L-I), (L-II), (L-I-1), (L-II-1), (L-I-2), (L-II-2), (M-I), (M-II), (N-I), (N-II), (N-III), (X-I), (X-II), (X-III), (X-IV), (X-L-I) и (X-L-II), имеет от 2 до 20 углеродных атомов (то есть, C_{2-20} алкинил), от 2 до 15 углеродных атомов (то есть, C_{2-15} алкинил), от 2 до 10 углеродных атомов (то есть, C_{2-10} алкинил), от 2 до 10 углеродных атомов (то есть, C_{2-9} алкинил), от 2 до 8 углеродных атомов (то есть, C_{2-8} алкинил), от 2 до 7 углеродных атомов (то есть, C_{2-7} алкинил), от 2 до 6 углеродных атомов (то есть, C_{2-6} алкинил), от 2 до 5 углеродных атомов (то есть, C_{2-5} алкинил), от 2 до 4 углеродных атомов (то есть, C_{2-4} алкинил), 2 или 3 углеродных атомов (то есть, C_{2-3} алкинил).

Термин "алициклическая" относится к циклической алифатической группе, в том числе к циклоалкилу, циклоалкенилу или циклоалкинилу. Алициклическая группа может включать одно или более колец, включает конденсированные и мостиковые группы, и может быть насыщенной или иметь любую степень ненасыщенности. В некоторых вариантах осуществления, используемая в изобретении алициклическая группа, как, например, в соединениях формулы (A), (A-1), (B), (B-1), (C), (I), (II), (III), (IV), (L-I), (L-II), (L-I-1), (L-II-1), (L-I-2), (L-II-2), (M-I), (M-II), (N-I), (N-II), (N-III), (X-I), (X-II), (X-III), (X-IV), (X-L-I) и (X-L-II), имеет от 3 до 20 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{3-20} алициклическая группа), от 3 до 15 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{3-15} алициклическая группа), от 3 до 10 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{3-10} алициклическая группа), от 3 до 9 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{3-9} алициклическая группа), от 3 до 8 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{3-8} алициклическая группа), от 3 до 7 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{3-7} алициклическая группа), от 3 до 6 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{3-6} алициклическая группа), или 5 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_5 алициклическая группа), или 6 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_6 алициклическая группа).

Термин "циклоалкил" относится к циклической алкильной группе. Примеры циклоалкильных групп включают циклопропил, циклобутил, циклопентил и циклогексил. В некоторых вариантах осуществления, используемый в изобретении циклоалкил, как, например, в соединениях формулы (A), (A-1), (B), (B-1), (C), (I), (II), (III), (IV), (L-I), (L-II), (L-I-1), (L-II-1), (L-I-2), (L-II-2), (M-I), (M-II), (N-I), (N-II), (N-III), (X-I), (X-II), (X-III), (X-IV), (X-L-I) и (X-L-II), имеет от 3 до 20 кольцевых углеродных атомов (то есть,

C_{3-20} циклоалкил), от 3 до 15 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{3-15} циклоалкил), от 3 до 10 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{3-10} циклоалкил), от 3 до 9 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{3-9} циклоалкил), от 3 до 8 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{3-8} циклоалкил), от 3 до 7 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{3-7} циклоалкил), от 3 до 6 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{3-6} циклоалкил), или 5 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_5 циклоалкил), или 6 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_6 циклоалкил).

Термин "гетероцикл" относится к циклической алифатической группе с одним или более кольцевыми атомами, независимо выбранными из азота, кислорода и серы. Гетероцикл включает, например, гетероциклоалкил, гетероциклоалкенил и гетероциклоалкинил. Гетероциклы могут представлять собой группу, могут включать одно или более колец, включать конденсированные и мостиковые группы, и могут быть насыщенными или иметь любую степень ненасыщенности. В некоторых вариантах осуществления, используемый в изобретении гетероцикл, как, например, в соединениях формулы (A), (A-1), (B), (B-1), (C), (I), (II), (III), (IV), (L-I), (L-II), (L-I-1), (L-II-1), (L-I-2), (L-II-2), (M-I), (M-II), (N-I), (N-II), (N-III), (X-I), (X-II), (X-III), (X-IV), (X-L-I) и (X-L-II), имеет от 2 до 20 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{2-20} гетероцикл), от 2 до 15 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{2-15} гетероцикл), от 2 до 12 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{2-12} гетероцикл), от 2 до 10 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{2-10} гетероцикл), от 2 до 8 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{2-8} гетероцикл); и от 1 до 5 кольцевых гетероатомов, от 1 до 4 кольцевых гетероатомов, от 1 до 3 кольцевых гетероатомов, 1 или 2 кольцевых гетероатомов, или 1 кольцевой гетероатом, независимо выбранные из азота, серы или кислорода.

Термин "гетероциклоалкил" относится к циклической алкильной группе с одним или более кольцевыми гетероатомами, независимо выбранными из азота, кислорода и серы. В одном примере, гетероциклоалкил имеет от 2 до 8 кольцевых углеродных атомов и от 1 до 3 кольцевых гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы. Примеры гетероциклоалкильных групп могут включать пирролидинил, пиперидинил, пиперазинил, оксетанил, диоксоланил, азетидинил и морфолинил. В некоторых вариантах осуществления используемый в изобретении гетероциклоалкил, как, например, в соединениях формулы (A), (A-1), (B), (B-1), (C), (I), (II), (III), (IV), (L-I), (L-II), (L-I-1), (L-II-1), (L-I-2), (L-II-2), (M-I), (M-II), (N-I), (N-II), (N-III), (X-I), (X-II), (X-III), (X-IV), (X-L-I) и (X-L-II), имеет от 2 до 20 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{2-20} гетероциклоалкил), от 2 до 15 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{2-15} гетероциклоалкил), от 2 до 10 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{2-10} гетероциклоалкил), от 2 до 12 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{2-12} гетероциклоалкил), или от 2 до 8 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{2-8} гетероциклоалкил); и от 1 до 5 кольцевых гетероатомов, от 1 до 4 кольцевых гетероатомов, от 1 до 3 кольцевых гетероатомов, 1 или 2 кольцевых гетероатомов, или 1 кольцевой гетероатом, независимо выбранных из азота, серы и кислорода.

Термин "арил" относится к ароматической карбоциклической группе, имеющей одно кольцо (например, фенил), множество колец (например, бифенил) или множество конденсированных колец (например, нафтил, флуоренил и антрил). В конкретных вариантах осуществления, используемый в изобретении арил, как, например, в соединениях формулы (A), (A-1), (B), (B-1), (C), (I), (II), (III), (IV), (L-I), (L-II), (L-I-1), (L-II-1), (L-I-2), (L-II-2), (M-I), (M-II), (N-I), (N-II), (N-III), (X-I), (X-II), (X-III), (X-IV), (X-L-I) и (X-L-II), имеет от 5 до 20 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{5-20} арил), или от 5 до 12 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{5-12} арил), от 6 до 20 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{6-20} арил) или от 6 до 12 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{6-12} арил). Однако термин арил не охватывает или не перекрывает никоим образом термин гетероарил, отдельно определенный ниже. В конкретных вариантах осуществления, если одна или более арильных групп являются конденсированными с гетероарильным кольцом, полученная кольцевая система представляет собой гетероарил.

Термин "гетероарил" относится к ароматической группе, имеющей одно кольцо, множество колец или множество конденсированных колец с одним или более кольцевыми гетероатомами, независимо выбранными из азота, кислорода и серы. В некоторых вариантах осуществления, гетероарил представляет собой ароматическое, моноциклическое или бициклическое кольцо, содержащее один или более гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, при этом остальные кольцевые атомы являются углеродом. Примеры гетероарильных групп включают фуранил, пирролил, тиофенил, имидазолил, тиазолил, пиридил, пиридазинил, пиримидинил и пиразолил. В конкретных вариантах осуществления, используемый в изобретении гетероарил, как, например, в соединениях формулы (A), (A-1), (B), (B-1), (C), (I), (II), (III), (IV), (L-I), (L-II), (L-I-1), (L-II-1), (L-I-2), (L-II-2), (M-I), (M-II), (N-I), (N-II), (N-III), (X-I), (X-II), (X-III), (X-IV), (X-L-I) и (X-L-II), имеет от 3 до 20 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{3-20} гетероарил), от 3 до 12 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{3-12} гетероарил), или от 3 до 8 кольцевых углеродных атомов (то есть, C_{3-8} гетероарил); и от 1 до 5 гетероатомов, от 1 до 4 гетероатомов, от 1 до 3 кольцевых гетероатомов, 1 или 2 кольцевых гетероатомов, или 1 кольцевой гетероатом, независимо выбранные из азота, кислорода и серы. В одном примере гетероарил имеет от 3 до 8 кольцевых углеродных атомов, и от 1 до 3 кольцевых гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы. Термин гетероарил не охватывает или не перекрывает термин арил, определенный выше.

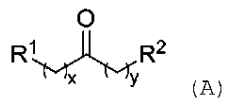
Следует иметь в виду, что указание в изобретение на интервал "между" двумя значениями или параметрами включает (и описывает) варианты осуществления, которые включают, по сути, эти два значе-

ния или параметра. Например, описание "между x и y" включает, по сути, описание "x" и "y".

Пронумерованные варианты осуществления

Следующие пронумерованные варианты осуществления характеризуют некоторые аспекты изобретения.

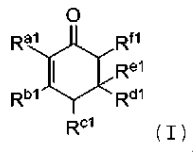
1. Способ получения по меньшей мере одного циклического кетона, включающий контактирование по меньшей мере одного кетона, независимо имеющего структуру, описываемую формулой (A), с катализатором с образованием реакционной смеси, которое приводит к получению воды и по меньшей мере одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его стереоизомеров, и удаление по меньшей мере части воды, присутствующей в реакционной смеси, при этом количество воды, присутствующей в реакционной смеси, меньше 5 мас.%, где структура формулы (A) представляет собой



где каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H, незамещенный C_{1-20} алкил, C_{1-20} алкил, замещенный по меньшей мере одним C_{5-20} арилом или C_{3-20} гетероарилом, содержащим 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, $-CH(R^1)_2$, незамещенный C_{5-20} арил, C_{5-20} арил, замещенный по меньшей мере одним C_{1-20} алкилом, незамещенный C_{3-20} гетероарил, содержащий 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, C_{3-20} гетероарил, содержащий 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, замещенный по меньшей мере одним C_{1-20} алкилом,

где каждый R^1 независимо представляет собой незамещенный C_{1-20} алифатический радикал или C_{3-20} гетероарил, содержащий 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, замещенный по меньшей мере одним C_{1-20} алкилом;

x представляет собой целое число от 1 до 45 и y представляет собой число, равное 1, при условии, что, когда x представляет собой 1, R^1 или R^2 не является H; структура формулы (I) представляет собой

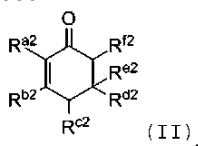


или ее стереоизомеры,

где R^{a1} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$; R^{b1} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$; R^{c1} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$; R^{d1} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$;

R^{e1} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$ и R^{f1} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

структура формулы (II) представляет собой



или ее стереоизомеры, где

R^{a2} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

R^{b2} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

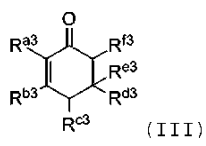
R^{c2} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

R^{d2} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

R^{e2} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и

R^{f2} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

структура формулы (III) представляет собой



или ее стереоизомеры, где

R^{a3} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

R^{b3} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$;

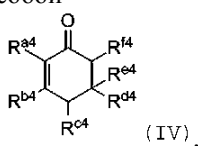
R^{c3} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

R^{d3} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

R^{e3} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и

R^{f3} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

структура формулы (IV) представляет собой



или ее стереоизомеры,

где R^{a4} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

R^{b4} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$;

R^{c4} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

R^{d4} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

R^{e4} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и

R^{f4} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$; и

где катализатор включает гидроталькит.

2. Способ по п.1, где по меньшей мере часть воды, присутствующей в реакционной смеси, удаляют дистилляцией за счет использования абсорбента или за счет использования двухфазной реакционной системы.

3. Способ по п.1 или 2, где по меньшей мере 50% кетона структурной формулы (A) превращают по меньшей мере в один циклический кетон за менее 24 ч.

4. Способ по любому из пп.1-3, где катализатор обладает одним или более из следующих свойств:

(i) величина pK_a от 8 до 16;

(ii) десорбция CO_2 по меньшей мере при $50^\circ C$, где десорбцию CO_2 проводят путем адсорбции CO_2 на катализаторе при комнатной температуре и нагревания до температуры 773 K;

(iii) по меньшей мере один атом основного кислорода;

(iv) сродство к водороду по меньшей мере 700 кДж/моль; и

(v) представляет собой твердое вещество.

5. Способ по п.4, где катализатор обладает одним или более свойств (i)-(iv).

6. Способ по любому из пп.1-5, где катализатор включает Mg-Al гидроталькит, Li-Al гидроталькит, Zn-Al гидроталькит, Cu-Zn-Al гидроталькит или Ni-Mg-Al гидроталькит.

7. Способ по любому из пп.1-6, где гидроталькит является прокаленным.

8. Способ по любому из пп.1-7, где катализатор имеет от 0,25 до 2 моль.% основных центров.

9. Способ по любому из пп.1-8, где

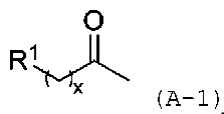
(i) когда x представляет собой 1, или R^1 или R^2 представляет собой незамещенный C_{1-20} алкил;

(ii) когда x представляет собой 1, R^1 представляет собой незамещенный C_{1-20} алкил и R^2 представляет собой H;

(iii) каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H или незамещенный C_{1-20} алкил; или

(iv) R^1 представляет собой H, незамещенный фенил, незамещенный фуран, фуран, замещенный C_{1-20} алкилом, или $-CH(R^t)_2$, где R^t , каждый независимо, представляет собой фуран, замещенный C_{1-20} алкилом; и R^2 представляет собой H.

10. Способ по любому из пп.1-9, где по меньшей мере один из кетонов, независимо имеющий структуру, описываемую формулой (A), представляет собой кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A-1)

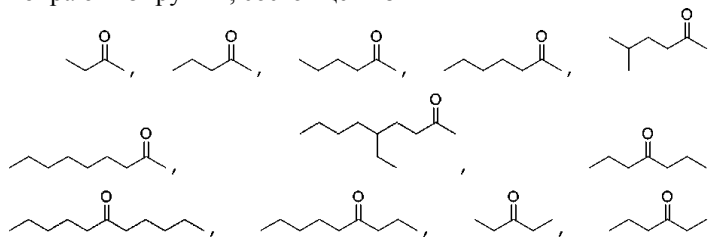


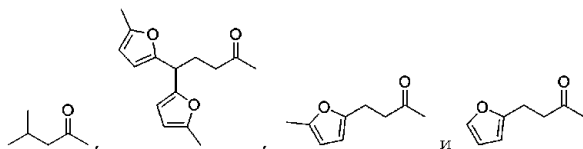
где x представляет собой целое число от 2 до 45.

11. Способ по п.10, где R^1 представляет собой H или незамещенный C_{1-20} алкил.

12. Способ по любому из пп.1-11, где x представляет собой число от 3 до 45, от 3 до 21, 3, 5, 7 или 9.

13. Способ по любому из пп.1-12, где по меньшей мере один кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A), выбирают из группы, состоящей из



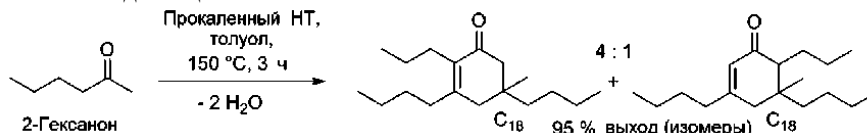


14. Способ получения по меньшей мере одного циклоалкана, включающий получение по меньшей мере одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его стереоизомеров, способом по любому из пп.1-13; и гидродеоксигенирование по меньшей мере одного указанного циклического кетона с получением по меньшей мере одного циклоалкана.

Примеры

Приведенные далее примеры являются только иллюстрацией, и предполагается, что они никоим образом не ограничивают никаких аспектов настоящего изобретения.

Пример 1. Самоконденсация 2-гексанона



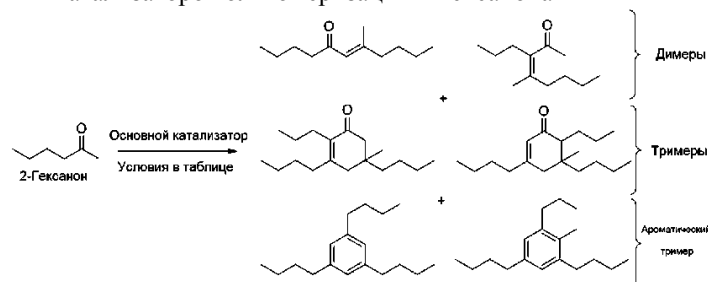
Этот пример иллюстрирует образование циклических кетонов из 2-гексанона с использованием прокаленного гидроталькита в качестве катализатора.

Раствор 2-гексанона (2 ммоль) в толуоле (3 мл) и прокаленный гидроталькит (200 мг) загружали в колбу для проведения реакций при повышенном давлении, снабженную магнитной мешалкой. Реакционную смесь герметизировали и перемешивали (800 об/мин) на предварительно нагретой поверхности перемешивающего прибора при 150°C в течение 3 ч. Реакционную смесь затем охлаждали, и добавляли некоторое количество додекана. Полученную смесь затем пропускали через невысокий слой силикагеля и промывали этилацетатом (3×10 мл) для удаления твердых частиц катализатора. Затем проводили анализ неочищенных продуктов в фильтрате, а также количественно определяли продукты с помощью газовой хроматографии. Было обнаружено, что в результате реакции образуются циклические C₁₈ соединения (как показано выше на схеме реакции) с 95% выходом при соотношении изомеров 4:1.

Приготовление катализатора: используемый выше прокаленный гидроталькит (Mg-Al-O) приготавливали по следующей методике. Производимый промышленностью синтетический гидроталькит (35 г, Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃4H₂O) постепенно нагревали (2°C/мин) в атмосфере неподвижного воздуха до 700°C. Эту температуру поддерживали постоянной в течение еще 2 ч, и затем полученный материал охлаждали до комнатной температуры в эксикаторе. Прокаленный гидроталькит (смешанные оксиды Mg-Al) имел массу 19,9 г при комнатной температуре (потеря массы 43% вследствие выделения летучих компонентов из исходного материала в процессе прокаливания). Следует иметь в виду, что если не указано иначе, то прокаленный гидроталькит, используемый в примерах, получают именно этим методом.

Определение характеристики катализатора: приблизительно 200 мг приготовленного выше прокаленного гидроталькита загружали в кварцевый реактор и герметизировали в проточной системе термопрограммированной десорбции (TPD). Прокаленный гидроталькит повторно прокаливали в блоке TPD при скорости потока He 10,0 мл/мин, используя обсужденный выше метод прокаливания. После охлаждения до 50°C, температуру поддерживали постоянной, и использовали поток чистого CO₂ 40 мл/мин при атмосферном давлении в течение одного часа для насыщения доступных основных центров. После этого, температуру повышали со скоростью 10°C/мин до 100°C, и весь физически сорбированный CO₂ удаляли с помощью потока 18,3 мл/мин He в течение одного часа. Затем реактор охлаждали до комнатной температуры. После чего, реактор нагревали от комнатной температуры до 1050°C со скоростью 10°C/мин и выдерживали при 1050°C в течение 30 мин при постоянной скорости потока 18,3 мл/мин He. В течение этого времени, измеряли десорбцию CO₂, используя детектор TCD. Количество десорбированного CO₂ нормализовали, используя CaCO₃ в качестве стандартного образца для выделения CO₂. Было обнаружено, что катализатор прокаленный при 700°C (с выдержкой в течение 2 ч 2) имеет CO₂ TPD приблизительно 95 мкмоль/г. Было обнаружено, что этот катализатор имеет удельную поверхность... м²/г.

Пример 2. Скрининг катализаторов олигомеризации 2-гексанона



Этот пример иллюстрирует влияние различных катализаторов на протекание реакции олигомеризации 2-гексанона.

Реакции в этом примере проводили в соответствии с методикой, описанной выше в примере 1. В табл.1 приведены реакционные условия и результаты скрининга катализаторов.

Таблица 1

№	Катализатор	Растворитель	Температура (°C)	Время (ч)	Конверсия (%)	Димер (%)	Тример (%)	Ароматика (%)	Итого (%)
1	NaOH (1 М)	Вода/толуол	100	10	4	0	0	0	0
2	KF/Al ₂ O ₃ (5 моль.%)	Толуол	100	15	35	21	13	0	34
3	KF/Al ₂ O ₃ (25 моль.%)	Толуол	100	15	82	9	68	1	72
4	Прокаленный НТ (200 мг)	Толуол	150	3	100	0	93	0	93
5	Прокаленный НТ (100 мг)	Толуол	150	3	100	0	92	0	92
6	Прокаленный НТ (50 мг)	Толуол	150	3	96	3	86	0	89
7	Прокаленный НТ (200 мг)	Толуол	120	3	35	20	9	0	29
8	MgO	Толуол	150	3	98	3	69	0	72
9	TiO ₂	Толуол	150	3	99	0	76	16	92
10	ZrO ₂	Толуол	150	3	89	9	42	19	70
11	Zr-Ti-O	Толуол	150	3	96	1	54	30	85
12	Mg-Zr-O	Толуол	150	3	77	37	32	0	69
13	SrTiO ₃	Толуол	150	3	67	55	1	1	57
14	La ₂ O ₃	Толуол	150	3	83	10	63,2	4	77
15	LaAlMgO La:Al=1	Толуол	150	3	83	6	69,1	2	77
16	LaAlMgO La:Al=1,5	Толуол	150	3	95	2	88,0	2	91
17	LaAlMgO La:Al=2	Толуол	150	3	93	3	82,3	2	87
18	SiO ₂ -NHMe	Толуол	150	3	2	1	0,0	0	1
19	SiO ₂ -NMe ₂	Толуол	150	3	0	0	0,0	0	0
20	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (100 мг)	Толуол	150	3	63	32	10,3	4	46
21	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (200 мг)	Толуол	150	3	80	22	23,7	8	54
22	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (в течение ночи)	Толуол	150	3	88	8	36	12	55
23	НАР	Толуол	150	3	76	46	15	7	68
24	НАР (в течение ночи)	Толуол	150	3	94	11	47	18	76

НТ=Гидроталькит; НАР=Гидроксиапатит.

Пример 3. Исследование зависимости протекания катализируемой гидроталькитом реакции тримеризации 2-гексанона от времени.

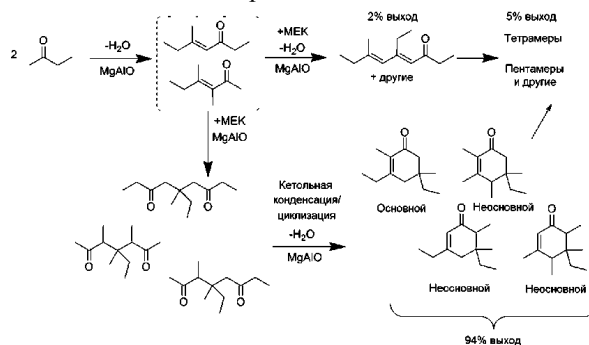
Этот пример иллюстрирует образование промежуточных и конечных продуктов при протекании реакции самоконденсации 2-гексанона.

Проводили два исследования протекания реакции в зависимости от времени при 150 и 180°C в соответствии с методикой, описанной выше в примере 1. На фиг. 4 приведены данные, полученные при проведении этого исследования при 150°C.

На фиг. 4 показано, что после нагревания в течение 30 мин было обнаружено образование тримеров. Аналогичный результат был получен при температуре 180°C. На фиг. 4 показано, что было обнаружено превращение образующихся в ходе реакции промежуточных димеров в тримеры, являющиеся конечными продуктами.

Пример 4. Самоконденсация 2-бутанона.

В этом примере проиллюстрировано получение циклических кетонов из 2-бутанона (называемого также метилэтилкетон) с использованием гидроталькита в качестве катализатора.



В этом примере реакцию с участием 2-бутанона проводили в соответствии с методикой, описанной выше в примере 1. Было обнаружено, что через 2 ч протекания реакции образуется смесь C₁₂ тримеров в результате циклизации, реакции присоединения Майкла.

Пример 5. Скрининг различных метилкетонов в качестве исходного сырья.

В этом примере проведено исследование реакции самоконденсации различных метилкетонов. Реакции в этом примере проводили в соответствии с методикой, описанной выше в примере 1, используя алкилкетоны, описанные ниже в табл.2.

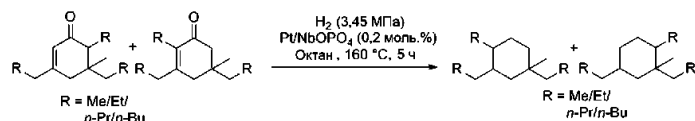
В табл.2 приведены данные по конверсии и селективности для каждой проведенной в этом примере реакции (когда указано). Конверсию определяли относительно используемого в качестве сырья кетона. Если в таблице не указаны выходы, то приведены данные по анализу продуктов методом масс-спектрометрии с указанием основных и второстепенных продуктов.

Таблица 2

№	Реакция
1	<p>Прокаленный NT Толуол 150 °С, 3 ч Выход 93-99%</p> <p>Конверсия 100%</p> <p>R = алкил, арил, гетероарил</p>
2	<p>Прокаленный NT Толуол 150 °С, 3 ч Выход 94%</p> <p>Конверсия 100%</p>
3	<p>Прокаленный NT Толуол 150 °С, 15 ч Выход 94%</p> <p>Конверсия 100%</p> <p>Тример (5%) + Пентамер (50%) + Гексамеры (31%) + Высшие олигомеры (14%)</p> <p>*Приводимые проценты представляют собой площадь пика на газовой хроматограмме для соответствующих олигомеров</p>
4	<p>Прокаленный NT Толуол 150 °С, 15 ч Выход 94%</p> <p>Конверсия 98%</p>
5	<p>Прокаленный NT Толуол 150 °С, 3 ч Выход 94%</p> <p>Конверсия 52%</p>
6	<p>Прокаленный NT Толуол 150 °С, 15 ч Выход 94%</p> <p>Конверсия 98%</p>

Пример 6. Получение циклоалканов гидродеоксигенированием.

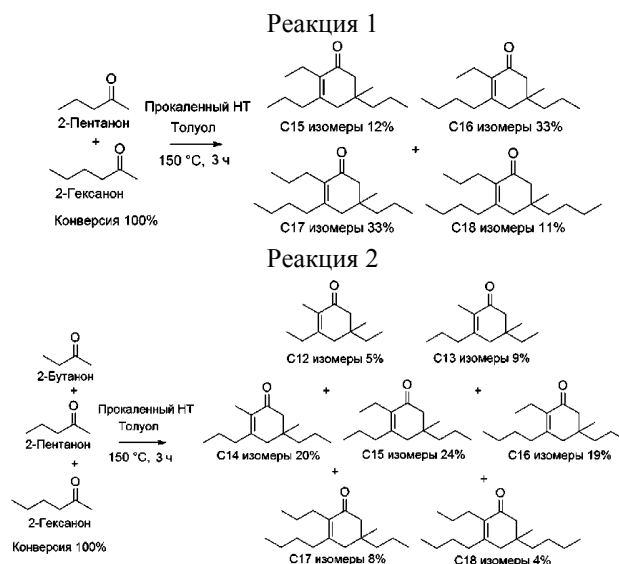
Этот пример иллюстрирует получение циклических алканов путем гидродеоксигенирования циклических кетонов.



Раствор циклических кетонов (5 ммоль) (указанных на схеме реакции выше) в октане (5 мл) и Pt/NbOPO₄ (2 мас.%, 100 мг, 0,01 ммоль Pt) загружали в реактор Парра объемом 25 мл. Реактор герметизировали и продували газообразным азотом при давлении 3,45 МПа (2 раза) и газообразным водородом при давлении 3,45 МПа (3 раза). В реактор затем загружали газообразный водород при давлении 3,45 МПа и нагревали до 160°C при перемешивании (500 об/мин) в течение 5 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали через пористый стеклянный фильтр, используя для промывки гексаны (3×20 мл), для удаления частиц катализатора. Затем проводили анализ неочищенных продуктов в фильтрате, а также количественно определяли продукты методом газовой хроматографии. Фильтрат концентрировали при пониженном давлении для извлечения циклических алканов с выходом приблизительно 100%.

Пример 7. Совместное превращение алкилкетонов.

В этом примере проиллюстрировано получение циклических кетонов, используя смесь алкилкетонов. Первая реакция включает совместное превращение 2-гексанона и 2-пентанона, а вторая реакция включает совместное превращение 2-гексанона, 2-пентанона и 2-бутанона.



Реакции в этом примере проводили в соответствии с методикой, описанной выше в примере 1, используя алкилкетоны, описанные выше на схемах реакций. На фиг. 5А и 5В приведено распределение продуктов, наблюдаемое для каждой реакции.

Пример 8а. Скрининг катализаторов для олигомеризации 4-С7 кетона.

Этот пример иллюстрирует образование ациклических кетонов из 4-С7 кетона (как показано ниже) с использованием различных катализаторов.



Раствор 4-гептанона (4-С7) (2 ммоль) в толуоле (1 мл) загружали вместе с катализатором, указанным ниже в табл.3, в реактор с трубками давления Q-Tube™, который герметизировали и нагревали в течение ночи при температуре 170°C. На следующий день, реакционную смесь охлаждали и вводили некоторое количество внутреннего стандарта (додекана). Полученную смесь затем пропускали через невысокий слой силикагеля и промывали этилацетатом (3×50 мл) для удаления твердых частиц катализатора. Затем проводили анализ неочищенных продуктов в фильтрате, а также количественно определяли продукты с помощью газовой хроматографии. В табл.3 приведены конверсия и селективность для каждой реакции, осуществленной в этом примере. Конверсию определяли относительно используемого в реакции исходного кетона. Выход представлен в виде суммы продуктов, изображенных на приведенной схеме реакции.

Таблица 3

Катализатор	Конверсия	Селективность
Прокаленный гидроталькит	22%	95%
TiO ₂	23%	95%
ZrO ₂	15%	95%
Amberlyst 15	89% (включает смесь продуктов, в том числе показанный выше C14 продукт)	ND
Натриевая соль полистиролсульфоновой кислоты	3%	Образование продукта не наблюдалось
Нафлон	97% (включает смесь продуктов, в том числе показанный выше C14 продукт)	ND
Диоксид кремния-оксид алюминия	25%	95%
п-Толуолсульфоновая кислота (PTSA)	77% (включает смесь продуктов, в том числе показанный выше C14 продукт)	ND
п-Толуолсульфонат пиридиния (PPTS)	8%	Образование продукта не наблюдалось
NbO	10%	Образование продукта не наблюдалось
NbOPO ₄	58%	95%
Nb ₂ O ₅	79%	95%

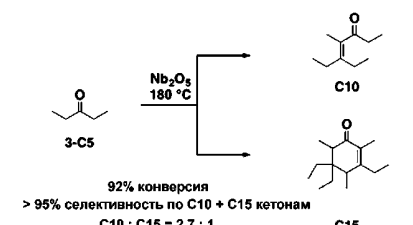
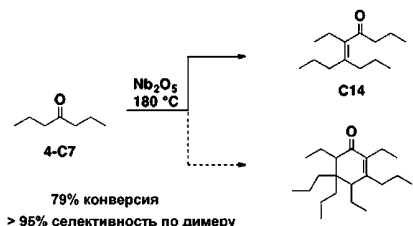
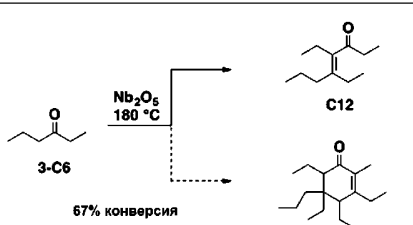
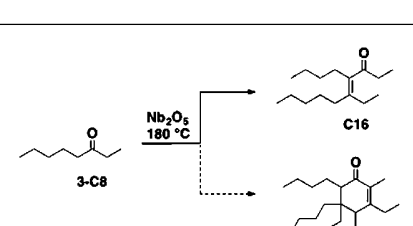
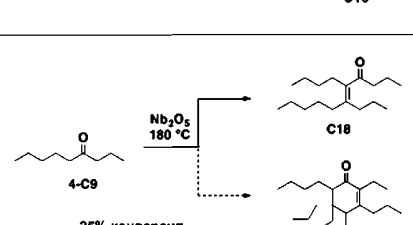
ND=Не определяли.

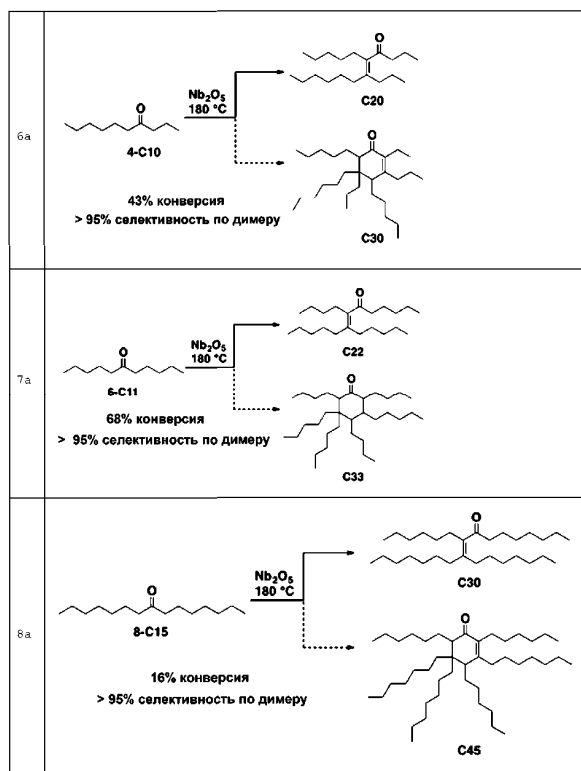
Пример 8b. Олигомеризация других различных алкилкетонов.

В этом примере проиллюстрирован синтез различных циклических и ациклических кетонов из различных алкилкетонов (не являющихся метилалкилкетонами).

В табл.4 приведены реакции, которые проводили в этом примере. Каждую реакцию проводили в соответствии с методикой, описанной выше в примере 8a, используя Nb_2O_5 в качестве катализатора и исходный кетон и температуру, указанные ниже для каждой схемы реакции. В табл.4 для каждой реакции также приведены конверсия и селективность, которые определяли в соответствии с методикой, описанной выше в примере 8a.

Таблица 4

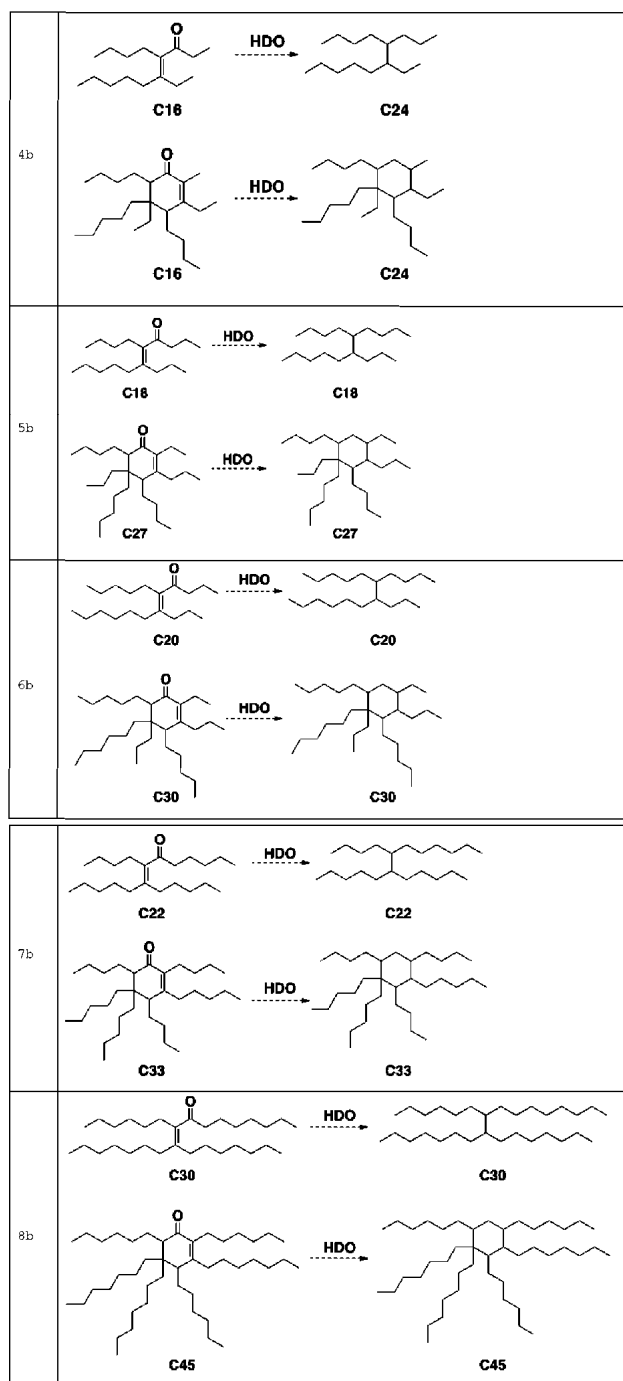
№	Реакция
1a	 <p>3-C5</p> <p>Nb_2O_5 180 °C</p> <p>C10</p> <p>C15</p> <p>92% конверсия > 95% селективность по C10 + C15 кетонам C10 : C15 = 2,7 : 1</p>
2a	 <p>4-C7</p> <p>Nb_2O_5 180 °C</p> <p>C14</p> <p>C21</p> <p>79% конверсия > 95% селективность по димеру</p>
3a	 <p>3-C6</p> <p>Nb_2O_5 180 °C</p> <p>C12</p> <p>C18</p> <p>67% конверсия > 95% селективность по димеру</p>
4a	 <p>3-C8</p> <p>Nb_2O_5 180 °C</p> <p>C16</p> <p>C16</p> <p>90% конверсия > 95% селективность по димеру</p>
5a	 <p>4-C9</p> <p>Nb_2O_5 180 °C</p> <p>C18</p> <p>C27</p> <p>25% конверсия > 95% селективность по димеру</p>



Циклические и ациклические кетоны, полученные в этом примере, могут быть затем подвергнуты гидродеоксигенированию, используя любые известные подходящие методы и методы, описанные в изобретении, для получения соответствующих им алканов. В табл.5 приведены алканы, которые могут быть получены в результате проведения такой реакции гидродеоксигенирования (HDO).

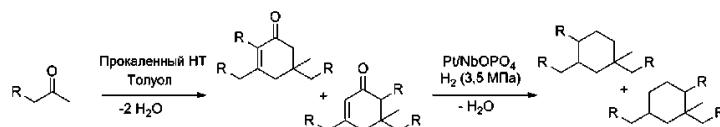
Таблица 5

№	Реакции гидродеоксигенирования (HDO)
1b	<p>C10 → C15</p>
	<p>C15 → C15</p>
2b	<p>C14 → C14</p>
	<p>C21 → C21</p>
3b	<p>C12 → C12</p>
	<p>C18 → C18</p>



Пример 9. Синтез циклоалканов.

Этот пример иллюстрирует синтез циклоалканов, подходящих для использования в качестве смазочных материалов, из алкилкетонов. Тримеризация алкилкетона дает смесь циклических кетонов, которые затем подвергают гидродеоксигенированию с получением циклоалканов, изображенных ниже на схеме реакции.



Реакция №1: C24 R= н-пентил
 Реакция №2: C27 R= н-гексил
 Реакция №3: C30 R= н-гептил
 Реакция №4: C33 R= н-октил
 Реакция №5: C36 R= н-нонил

Синтез циклических кетонов: в случае каждой из реакций 1-5, изображенных на реакционной схеме выше, раствор кетона (20 ммоль) (указанного на реакционной схеме) в толуоле (30 мл) загружали вместе с прокаленным гидротальцитом (2 г) в круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную магнитной мешалкой. Колбу, содержащую реакционную смесь, затем соединяли с насадкой Дина-Старка и кипятят-

ли при перемешивании (800 rpm) на предварительно нагретой масляной бане при 160°C в течение 3 ч. В процессе протекания реакции наблюдалось скопление образовавшейся побочно воды в насадке. Смесь образовавшегося кетона затем фильтровали с использованием фильтра из пористого стекла, промывая этилацетатом, (3×50 мл) для удаления твердых частиц катализатора. Получали смесь неочищенных циклических кетонов путем испарения растворителей при пониженном давлении и анализировали ее на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором в сочетании с масс-спектрометром. В полученной смеси определяли выходы циклических кетонов для каждой реакции.

Гидродеоксигенирование циклических кетонов в циклоалканы: раствор полученной неочищенной смеси циклических кетонов для каждой реакции 1-4 (5 ммоль) в октане (5 мл) загружали вместе с Pt/NbOPO₄ (2 мас.%, 100 мг, 0,01 ммоль Pt) в реактор Парра объемом 25 мл. Реактор герметизировали и продували газообразным азотом при давлении 3,45 МПа (2 раза) и газообразным водородом при давлении 3,45 МПа (3 раза). В реактор затем загружали газообразный водород при давлении 3,45 МПа и нагревали до 160°C при перемешивании (500 об/мин) в течение 5 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали через пористый стеклянный фильтр, используя для промывки гексаны (3×20 мл), для удаления частиц катализатора. Затем проводили анализ полученной неочищенной смеси циклоалканов в фильтрате, а также количественно определяли продукты методом газовой хроматографии. Фильтрат концентрировали при пониженном давлении для извлечения циклических алканов с количественным выходом. Было обнаружено, что выходы циклоалканов в полученной смеси составляли в случае каждой реакции более 99%.

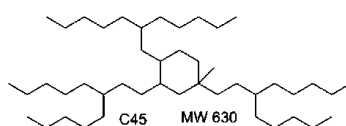
Пример 10. Скрининг алкилкетонов в качестве исходного сырья для синтеза циклоалканов.

Этот пример иллюстрирует использование различных алкилкетонов для синтеза циклоалканов, подходящих для использования в качестве смазочных материалов. Тримеризация алкилкетонов дает смесь циклических кетонов, которые затем подвергают гидродеоксигенированию с образованием циклоалканов, приведенных в табл.6 ниже. Реакции в этом примере проводили в соответствии с методикой, описанной в примере 1 выше, используя алкилкетоны, приведенные в табл.6 ниже. Неочищенную смесь циклических кетонов затем подвергали гидрированию с получением циклоалканов в соответствии с методикой, описанной в примере 9 выше.

Таблица 6

№	Алкилкетон	Циклический кетон	Циклоалкан
1			C45; R ^{1x} =изоундецил и его структурные изомеры
2			C27; R ^{1x} =н-пентил и его структурные изомеры
3			C24; R ^{1x} =н-бутил и его структурные изомеры

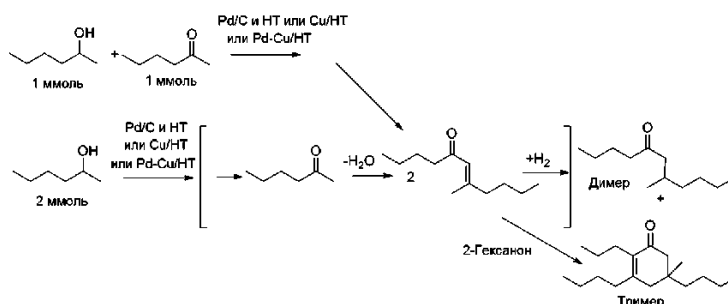
Для оценки смазывающих свойств, синтезировали C45 циклоалкан в количестве многих грамм в соответствии с методиками, описанными в этом примере. Полученный C45 циклоалкан подвергали стандартным методам исследования в соответствии со стандартами ASTM для смазочных материалов. Определяли температуру застывания, индекс вязкости и летучесть, и было обнаружено, что этот циклоалкан обладает следующими свойствами:



Было обнаружено, что синтезированный циклический алкан имеет температуру застывания, давление пара и устойчивость к окислению, подходящие в случае применения в качестве смазочного материала.

Пример 11. Димеризация и тримеризация 2-гексанона и 2-гексанола.

Этот пример иллюстрирует использование 2-гексанона и 2-гексанола для получения циклических и ациклических алканов.



Раствор спирта (2 ммоль) или смеси спирта и кетона (1 ммоль каждого) в толуоле (3 мл) загружали вместе с выбранным металлическим катализатором на носителе (Pd/HT или Pd-Cu/HT, загрузка металла 1 моль.%) в колбу для проведения реакций под давлением, снабженную магнитной мешалкой. Реакционную смесь герметизировали и перемешивали (800 об/мин) на предварительно нагретой поверхности перемешивающего прибора при 180°C в течение 3 ч. Реакционную смесь затем охлаждали и добавляли известное количество внутреннего стандарта (додекана). Полученную смесь затем пропускали через невысокий слой силикагеля и промывали этилацетатом (3×10 мл) для удаления твердых частиц катализатора. Затем проводили анализ неочищенных продуктов в фильтрате, а также количественно определяли продукты с помощью газовой хроматографии.

В табл.7 и 8 ниже приведены данные для двух реакций, проведенных в этом примере, в том числе используемое количество 2-гексанона и 2-гексанола, и количество и тип используемого катализатора, а также наблюдаемое распределение полученных димера и тримера.

Таблица 7

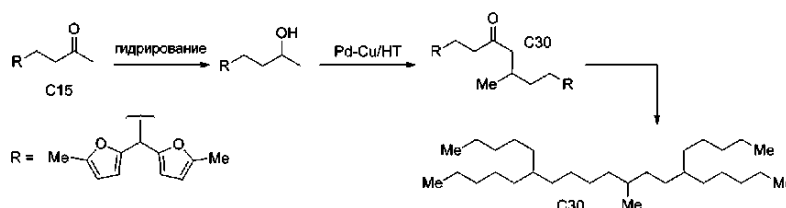
№	2-Гекса- нон	2-Гекса- нол	Катали- затор (1 моль.%)	HT (мг)	2-Гекса- нон	2-Гекса- нол	Димер	Тример	Итого
1	1 ммоль	1 ммоль	Pd/C	200	4,9	13,4	46,4	23,8	88,5
2	0	2 ммоль	Pd/C	200	2,9	86,3	1,0	0,1	90,3
3	1 ммоль	1 ммоль	Cu/HT	135	6,1	20,0	42,9	22,9	91,9
4	0	2 ммоль	Cu/HT	135	0,5	89,9	0,0	0,1	90,5
5	1 ммоль	1 ммоль	Pd-Cu/HT	160	11,4	7,5	53,1	20,2	92,1
6	0	2 ммоль	Pd-Cu/HT	160	6,4	8,6	79,4	0,5	95,0

Таблица 8

№	2-Гекса- нол	Катализатор	HT (мг)	2-Гекса- нон	2-Гекса- нол	Димер	Тример	Итого
1	2 ммоль	Pd/HT (0,5 моль.%)	180	6,7	69,5	13,1	0,9	90,2
2	2 ммоль	Pd/HT (1 моль.%)	160	7,2	59,8	23,1	1,5	91,7
3	2 ммоль	Cu/HT (1 моль.%)	140	0,8	90,4	0,0	0,1	91,3
4	2 ммоль	Cu/HT (2 моль.%)	80	2,8	89,1	0,3	0,1	92,3
5	2 ммоль	Pd-Cu/HT (0,5 моль.%)	180	6,7	13,2	73,7	3,7	97,3
6	2 ммоль	Pd-Cu/HT (1 моль.%)	160	0,5	0,1	90,3	8,3	99,3

Пример 12. Димеризация вторичного спирта с получением ациклического кетона.

В этом примере иллюстрируется использование вторичного спирта для получения ациклического кетона.



Стадия гидрирования: раствор C15 метилкетона (10 ммоль) (показанного выше на схеме реакции) в этаноле (25 мл) загружали вместе с катализатором PtSn/Al₂O₃ в реактор Парра объемом 50. Реактор герметизировали и продували последовательно газообразным азотом при давлении 3,45 МПа (2 раза) и га-

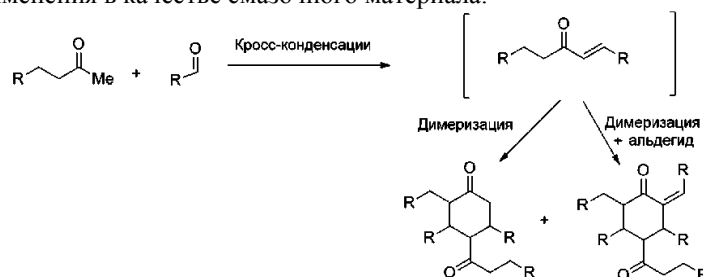
зообразным водородом при давлении 1,38 МПа (3 раза). Затем в реактор загружали газообразный водород при давлении 1,38 МПа и нагревали до 100°C при перемешивании (500 об/мин) в течение 12 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали через фильтр из пористого стекла, используя для промывки этилацетат (3×50 мл), для удаления частиц катализатора. Затем проводили анализ неочищенных продуктов в фильтрате, а также количественно определяли продукты с помощью газовой хроматографии. Фильтрат концентрировали при пониженном давлении для извлечения спирта с количественным выходом.

Стадия димеризации: раствор спирта, полученного на предыдущей стадии гидрирования (2 ммоль) (3 мл), загружали вместе с металлическим катализатором на носителе Pd-Cu/HT (загрузка металла 1 моль.%) в колбу для проведения реакций под давлением, снабженную магнитной мешалкой. Реакционную смесь герметизировали и перемешивали (800 об/мин) на предварительно нагретой поверхности прибора для перемешивания при 180°C в течение 3 ч. Реакционную смесь затем пропускали через невысокий слой силикагеля и промывали этилацетатом (3×10 мл) для удаления твердых частиц катализатора. Полученный неочищенный C30 димер количественно извлекали путем удаления растворителей при пониженном давлении.

Стадия гидродеоксигенирования: раствор ациклических кетонов (2 ммоль) в октане (8 мл) загружали вместе с Pt/NbOPO₄ (2 мас.%, 100 мг, 0,01 ммоль Pt) в реактор Парра объемом 25 мл. Реактор герметизировали, продували последовательно газообразным азотом при давлении 3,45 МПа (2 раза) и газообразным водородом при давлении 3,45 МПа (3 раза). В реактор затем загружали газообразный водород при давлении 3,45 МПа и нагревали при 250°C при перемешивании (500 об/мин) в течение 5 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали через фильтр из пористого стекла, используя для промывки гексаны (3×20 мл), для удаления частиц катализатора. Затем проводили анализ неочищенных продуктов в фильтрате, а также количественно определяли продукты с помощью газовой хроматографии. Фильтрат концентрировали при пониженном давлении с извлечением циклических алканов с количественными выходами.

Пример 13. Реакция кросс-конденсации алкилкетона и альдегида.

Этот пример иллюстрирует использование вторичного спирта для получения ациклического кетона, подходящего для применения в качестве смазочного материала.



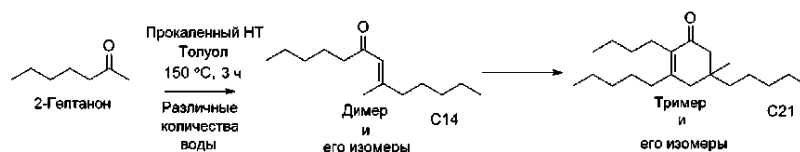
Раствор смеси кетона и альдегида (указанных в таблице 9 ниже) (1 ммоль каждого) в толуоле (3 мл) загружали вместе с прокаленным гидроталькитом (200 мг) в колбу для проведения реакций под давлением, снабженную магнитной мешалкой. Реакционную смесь герметизировали и перемешивали (800 об/мин) на предварительно нагретой поверхности прибора для перемешивания при 150°C в течение 3 ч. Реакционную смесь затем охлаждали и добавляли известное количество внутреннего стандарта (додекана). Полученную смесь затем пропускали через невысокий слой силикагеля и промывали этилацетатом (3×10 мл) для удаления твердых частиц катализатора. Затем проводили анализ неочищенных продуктов в фильтрате, а также количественно определяли продукты с помощью газовой хроматографии.

Таблица 9

Реакция	Продукт димеризации кетона	Продукт димеризации кетона и альдегида
R =	C26	C31
R =	C30	C36
R = и	C28	C33 или C34

Пример 14. Влияние воды.

Этот пример иллюстрирует влияние воды при превращении алкилкетонов в продукты тримеризации и димеризации кетонов.



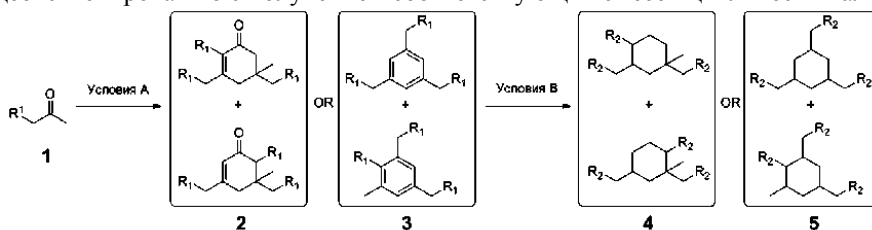
Проводили несколько параллельных реакций, используя 2-гептанон (0,228 г, 2 ммоль), прокаленный гидроталькит (200 мг) и толуол (2,610 г), в соответствии с методикой, описанной в примере 1 выше (при 150°C, 3 ч). Добавляли следующие количества воды в отдельные реакционные смеси для определения влияния воды: 0, 0,46, 0,91, 1,36, 2,44, 3,56 и 6,87 мас.% воды. Мас.% воды рассчитывали следующим образом:

$$\text{Масс.\% воды} = \frac{\text{Масса воды}}{\text{Суммарная масса реакционной массы}} \times 100$$

Результаты, отражающие влияние воды на образование продуктов, представлены на фиг. 6.

Пример 15. Скрининг исходных алкилкетонов, катализаторов и условий для синтеза циклоалканов.

Этот пример иллюстрирует самоконденсацию различных алкилкетонов в присутствии катализатора MgAlO с образованием смеси циклических кетонов (2), или в присутствии катализатора Ta₂O₅/SBA-15 с образованием смеси ароматических соединений (3). Продукты самоконденсации затем подвергали гидрированию и деоксигенированию с получением соответствующих смесей циклических алканов (4) и (5).



Приготовление катализаторов - MgAlO: для приготовления катализатора MgAlO, выпускаемый промышленностью синтетический гидроталькит (Mg/Al=3:1) прокаливали при 700°C в течение 2 ч в неподвижном воздухе, повышая температуру со скоростью 2°C/мин.

Приготовление катализаторов - 4 мас.% Ta₂O₅/SBA-15: катализатор 4 мас.% Ta₂O₅/SBA-15 приготавливали методом пропитки по влагоемкости, используя синтезированный SBA-15. Сначала, оксид тантала (V) (0,375 г, 0,25 мл) растворяли в абсолютном этаноле (8,5 мл). Полученный раствор добавляли несколькими порциями к SBA-15 (5 г) с измельчением для получения однородного распределения. Смесь сушили при 100°C в течение 16 ч, затем прокаливали при 450°C в течение 4 ч, повышая температуру со скоростью 5°C/мин.

Приготовление катализаторов - 2 мас.% Pt/NbOPO₄: для приготовления катализатора 2 мас.% Pt/NbOPO₄, выпускаемый промышленностью фосфат ниобия прокаливали при 300°C на воздухе путем повышения температуры со скоростью 2°C/мин до 300°C и затем выдерживания при 300°C в течение 3 ч. Затем растворяли гексагидрат хлорплатиновой кислоты (212 мг) в деионизированной воде (1 мл) и импрегнировали прокаленный фосфат ниобия (4 г), используя описанный выше метод пропитки по влагоемкости. Этот материал сушили в течение ночи в сушильном шкафу при 100°C и подвергали восстановлению при 300°C в течение 3 ч в трубчатой печи, повышая температуру со скоростью 2°C/мин. Поддерживали скорость подачи водорода 50 мл/мин в течение всего времени проведения реакции.

Все другие используемые катализаторы приобретали у фирм-производителей.

Характеристика катализаторов: удельную поверхность катализатора определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (BET), используя систему Micromeritics TriStar с системой дегазирования FlowPrep 060. Материал дегазировали (~200 мг) в модуле BET при 120°C в течение 6 ч в токе аргона. Удельную поверхность катализатора определяли по изотерме BET. Было обнаружено, что удельная поверхность катализаторов MgAlO, Ta₂O₅/SBA-15 и Pt/NbOPO₄ составляет 174±2, 876±11 и 157±1 м²/г, соответственно.

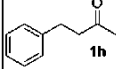
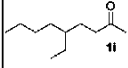
Самоконденсация кетонов с образованием циклических кетонов (2): проводили ряд реакций самоконденсации, используя катализатор MgAlO, приготовленный, как описано выше. Для каждой реакции, катализируемой с помощью MgAlO, использовали кетон, растворители, загрузку катализатора, реактор и условия, описанные в таблице 10 ниже. Для каждой реакции, раствор кетона (20 г) в соответствующем растворителе (200 мл) объединяли с катализатором MgAlO (20 г) в круглодонной колбе объемом 500 мл, снабженной магнитной мешалкой. Круглодонную колбу затем присоединяли к соответствующему реактору и кипятили при перемешивании (800 об/мин) на предварительно нагретой масляной бане при соответствующих условиях А, указанных в табл.10. Образующуюся в качестве побочного продукта воду не-

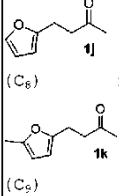
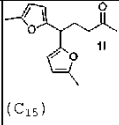
прерывно удаляли из реакционной смеси собирали через боковое ответвление реактора в процессе проведения реакции. Полученную смесь затем охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через фильтр из пористого стекла, промывая катализатор этилацетатом (3×100 мл). Для каждой реакции, смесь образовавшихся кетонов (2) извлекали из фильтрата путем испарения растворителей.

Самоконденсация кетонов с образованием ароматических соединений (3): проводили ряд реакций самоконденсации, используя катализатор 4 мас.% Ta₂O₅/SBA-15, приготовленный, как описано выше. Для каждой реакции, катализируемой с помощью Ta₂O₅/SBA-15, использовали кетон, растворители, загрузку катализатора, реактор и условия, описанные в табл. 10 ниже. Для каждой реакции, раствор кетона (4 г) в соответствующем растворителе (18 мл) вместе с Ta₂O₅/SBA-15 (2 г) загружали в соответствующий реактор объемом 50 мл. Реактор затем герметизировали и нагревали при перемешивании (400 об/мин) при соответствующих условиях А, указанных в табл. 10. Полученную смесь затем охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через фильтр из пористого стекла, промывая катализатор этилацетатом (3×50 мл). Для каждой реакции, смесь образовавшихся ароматических продуктов (3) извлекали из фильтрата путем испарения растворителей.

Гидрирование смесей продуктов конденсации с образованием смесей циклических алкенов: проводили ряд реакций гидрирования, используя смеси продуктов конденсации, растворители, катализаторы, реактор и условия, описанные в табл. 10 ниже. Указанные загрузки металла рассчитывали относительно смесей продуктов конденсации 2 или 3. Для каждой реакции, раствор смеси конденсатов 2 или смеси конденсатов 3 (5 ммоль) в октане (5 мл) загружали вместе с соответствующими катализаторами гидрирования в реактор Парра объемом 25 мл. Реактор герметизировали, продували газообразным азотом (2×), газообразным водородом (3×) и затем загружали газообразный водород при требуемом давлении. В реакторе Парра обеспечивали перемешивание при 500 об/мин и создавали условия В, описанные для каждого входа табл.10. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через фильтр из пористого стекла, используя для промывки гексан (3×20 мл), для удаления катализатора. Неочищенные продукты в фильтрате затем анализировали методом газовой хроматографии. Фильтрат концентрировали при пониженном давлении для извлечения каждой смеси циклических алканов. Субстраты, содержащие фурановые фрагменты (смеси продуктов конденсации 2j-1) подвергали двухстадийному гидрированию, которое включало на каждой стадии описанную методику.

Таблица 10

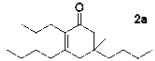
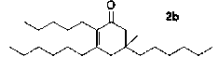
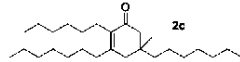
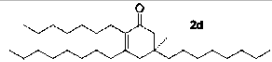
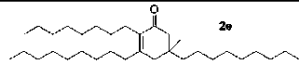
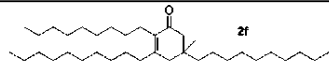
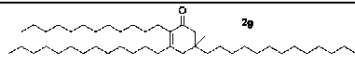
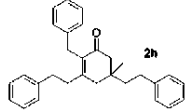
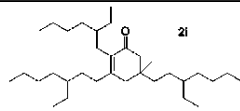
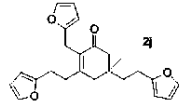
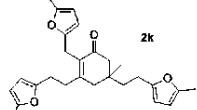
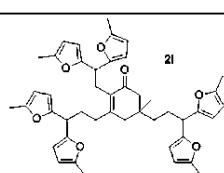
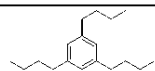
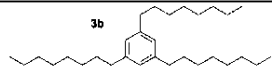
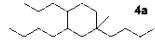
Вход	Кетон (C _n)	Условия А ^[a]	Продукт конденсации (C _{3n})	Условия В ^[b]	Циклический алкан (C _{3n})
1	1a (C ₆) R ¹ =н-пропил	MgAlO ^[c] , 160°C, 3 ч	2a (C ₁₈) R ¹ =н-пропил	Pt/NbOPO ₄ ^[e] , (3,45 МПа), 160°C, 6 ч	H ₂ 4a (C ₁₈) R ² =н-пропил
2	1a (C ₆) R ¹ =н-пропил	Ta ₂ O ₅ /SBA- 15 ^[d] , 200°C, 24 ч	3a R ¹ =н-пропил	Rh/C ^[h] , H ₂ (3,45 МПа), 200°C, 16 ч	5a R ² =н- пропил
3	1b-f (C ₈ -C ₁₂) R ¹ =н- пентил-н- нонил	MgAlO ^[c] , 160°C, 6 ч	2b-f (C ₂₄ , C ₂₇ , C ₃₀ , C ₃₃ , C ₃₆) R ¹ =н-пентил-н- нонил	Pt/NbOPO ₄ ^[e] , (3,45 МПа), 160°C, 6 ч	H ₂ 4b-f (C ₂₄ , C ₂₇ , C ₃₀ , C ₃₃ , C ₃₆) R ² =н- пентил-н- нонил
4	1g (C ₁₅) R ¹ =н- додецил	MgAlO ^[c] , 160°C, 12 ч	2g (C ₄₅) R ¹ =н- додецил	Pt/NbOPO ₄ ^[e] (3,45 МПа), 200°C, 12 ч	H ₂ 4g (C ₄₅) R ² =н-додецил
5	 1h (C ₁₀)	MgAlO ^[c] , 160°C, 12 ч	2h (C ₃₀) R ¹ =бензил	Rh/C ^[h] , H ₂ (3,45 МПа), 120°C, 6 ч и затем Pt/NbOPO ₄ ^[e] , H ₂ (3,45 МПа), 160°C, 6 ч	H ₂ 4h (C ₃₀) R ² =с- гексилметил
6	 1i (C ₁₁)	MgAlO ^[c] , 160°C, 16 ч	2i (C ₃₃) R ¹ =2-этилгексил	Pt/NbOPO ₄ ^[e] , (3,45 МПа), 160°C, 6 ч	H ₂ 4i (C ₃₃) R ² =2- этилгексил

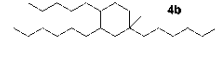
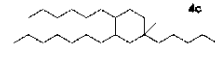
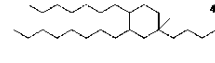
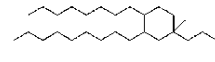
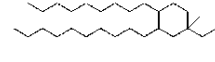
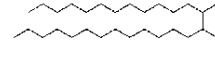
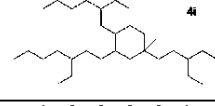
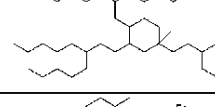
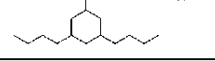
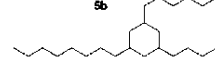
7	 1j (C ₈) 1k (C ₉)	MgAlO ^[c] , 160°C, 16 ч	2j (C ₂₄) R ¹ =фурфурил 2к (C ₂₇) R ¹ =5-метилфурфурил	Pd/C ^[l] , H ₂ (3,45 МПа), 100°C, 5 ч затем Pt/NbOPO ₄ ^[f] , H ₂ (3,45 МПа), 220°C, 6 ч	4j E 4b (C ₂₄) R ² =н-пентил и 4к E 4с (C ₂₇) R ² =н-гексил
8	 1l (C ₁₅)	MgAlO ^[c, f] , 190°C, 16 ч	2l (C ₄₅) R ¹ =2,2-бис(5-метилфуран-2-ил)этил	Pd/C ^[g] , H ₂ (3,45 МПа), 100°C, 5 ч затем Pt/NbOPO ₄ ^[g] , H ₂ (3,45 МПа), 250°C, 6 ч	4l (C ₄₅) R ² =2-пентилгептил
9	1d (C ₁₀)	Ta ₂ O ₅ /SBA- 15 ^[d] , 230°C, 24 ч	3b (C ₃₀) R ¹ =н-гептил	Rh/C ^[h] , H ₂ (6,9 МПа), 200°C, 24 ч	5b (C ₃₀) R ² =н-гептил

^[a]Для входов таблицы 1 и 3-8 реакции проводили в аппарате Дина-Старка; для входов таблицы 2 и 9 реакции проводили в реакторе Парра; для входов таблицы 1-7 и 9 в качестве растворителя использовали толуол; для входа таблицы 8 в качестве растворителя использовали смесь ксилолов. ^[b]Реакции гидрирования проводили в реакторе Парра, используя в качестве растворителя октан. ^[c]50 мас.% катализатора относительно субстрата. ^[d]20 мас.%. ^[e] суммарное содержание металла 0,2 моль.% относительно субстрата. ^[f]0,25 моль.% . ^[g]0,5 моль.%. ^[h]0,2 моль.%. ^[i]0,1 моль.%. ^[j]0,2 моль.%. ^[k] ксилолы в качестве растворителя. MgAlO=прокаленный гидроталькит.

Характеристика продуктов конденсации и циклоалканов: продукты конденсации 2a-2l и 3a-3b и циклоалканы 4a-4l и 5a-5b анализировали методом масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS), используя ионизация электрораспылением (ESI) без растворителя и электронный удар (EI), без внутреннего стандарта. В табл.11 приведены рассчитанные и измеренные массы для каждого анализа.

Таблица 11

Молекулярная структура	Молекулярная формула	Рассчитанная масса	Измеренная масса
 2a	C ₁₈ H ₃₂ O	264,2453 [M] ⁺	264,2451 [M] ⁺ , EI
 2b	C ₂₄ H ₄₄ O	349,3470 [M+H] ⁺	349,3469 [M+H] ⁺ , ESI
 2c	C ₂₇ H ₅₀ O	391,3940 [M+H] ⁺	391,3938 [M+H] ⁺ , ESI
 2d	C ₃₀ H ₅₆ O	433,4409 [M+H] ⁺	433,4402 [M+H] ⁺ , ESI
 2e	C ₃₃ H ₆₂ O	474,4801 [M] ⁺	474,4795 [M] ⁺ , EI
 2f	C ₃₆ H ₆₈ O	517,5348 [M+H] ⁺	517,5344 [M+H] ⁺ , ESI
 2g	C ₄₅ H ₈₆ O	642,6679 [M] ⁺	642,6684 [M] ⁺ , EI
 2h	C ₃₀ H ₃₂ O	409,2531 [M+H] ⁺	409,2529 [M+H] ⁺ , ESI
 2i	C ₃₃ H ₆₂ O	474,4801 [M] ⁺	474,4798 [M] ⁺ , EI
 2j	C ₂₄ H ₂₆ O ₄	379,1909 [M+H] ⁺	379,1905 [M+H] ⁺ , ESI
 2k	C ₂₇ H ₃₂ O ₄	421,2379 [M+H] ⁺	421,2377 [M+H] ⁺ , ESI
 2l	C ₄₅ H ₅₀ O ₇	703,3635 [M+H] ⁺	703,3632 [M+H] ⁺ , ESI
 3a	C ₁₈ H ₃₀	246,2348 [M] ⁺	246,2346 [M] ⁺ , EI
 3b	C ₃₀ H ₅₄	414,4226 [M] ⁺	414,4229 [M] ⁺ , EI
 4a	C ₁₈ H ₃₆	252,2817 [M] ⁺	252,2815 [M] ⁺ , EI

	C ₂₄ H ₄₆	336, 3756 [M] ⁺	336, 3748 [M] ⁺ , EI
	C ₂₇ H ₅₄	378, 4226 [M] ⁺	378, 4219 [M] ⁺ , EI
	C ₃₀ H ₆₀	420, 4695 [M] ⁺	420, 4698 [M] ⁺ , EI
	C ₃₃ H ₆₆	462, 5165 [M] ⁺	462, 5156 [M] ⁺ , EI
	C ₃₆ H ₇₂	504, 5634 [M] ⁺	504, 5641 [M] ⁺ , EI
	C ₄₅ H ₉₀	630, 7043 [M] ⁺	630, 7047 [M] ⁺ , EI
	C ₃₃ H ₆₆	462, 5165 [M] ⁺	462, 5162 [M] ⁺ , EI
	C ₄₅ H ₉₀	630, 7043 [M] ⁺	630, 7024 [M] ⁺ , EI
	C ₁₈ H ₃₆	252, 2817 [M] ⁺	252, 2815 [M] ⁺ , EI
	C ₃₀ H ₆₀	420, 4695 [M] ⁺	420, 4699 [M] ⁺ , EI

Пример 16. Тримеризация 2-гептанона с образованием 2,5-дибутил-5-этил-3-пентилциклогекс-2-енона.

Этот пример иллюстрирует реакцию самоконденсации 2-гептанона с образованием циклического кетона 2,5-дибутил-5-этил-3-пентилциклогекс-2-енона при использовании прокаленного гидроталькита в качестве катализатора.

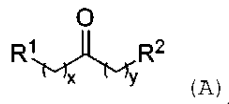
Прокаленный гидроталькит приготавливали, как описано в примере 1 выше. В круглодонную колбу объемом 250 мл загружали 15 г прокаленного гидроталькита, 52 г 2-гептанона и большую магнитную мешалку. К колбе подсоединяли пустую ловушку Дина-Старка и холодильник, и установку нагревали до 210°C при интенсивном перемешивании на высокотемпературной масляной бане. Реакцию проводили в течение восьми часов. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и давали возможность твердым веществам выпасть в осадок, затем отбирали аликвоту 0,5 мл надосадочной жидкости и растворяли в толуоле и проводили анализ методом газовой хроматографии. Было обнаружено, что в результате реакции образуются изомеры циклического тримера 2-бутил-5-метил-3,5-дипентилциклогекс-2-енона с выходом 64,9%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения по меньшей мере одного циклического кетона, включающий контактирование по меньшей мере одного кетона, независимо имеющего структуру, описываемую формулой (A), с катализатором с образованием реакционной смеси, которое приводит к получению воды, и по меньшей мере одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его стереоизомеров, и

удаление по меньшей мере части воды, присутствующей в реакционной смеси, при этом количество воды, присутствующей в реакционной смеси, меньше 5 мас.%,

где структура формулы (A) представляет собой



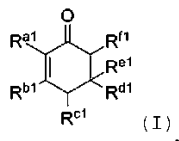
где каждый R¹ и R² независимо представляет собой H, незамещенный C₁₋₂₀ алкил, C₁₋₂₀ алкил, замещенный по меньшей мере одним C₅₋₂₀ арилом или C₃₋₂₀ гетероарилом, содержащим 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, -CH(R¹)₂, незамещенный C₅₋₂₀ арил, C₅₋₂₀ арил, замещенный по меньшей мере одним C₁₋₂₀ алкилом, незамещенный C₃₋₂₀ гетероарил, содержащий 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, C₃₋₂₀ гетероарил, содержащий 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, замещенный по меньшей мере одним C₁₋₂₀ алкилом,

где каждый R¹ независимо представляет собой незамещенный C₁₋₂₀ алифатический радикал или C₃₋₂₀ гетероарил, содержащий 1-5 гетероатомов, независимо выбранных из азота, кислорода и серы, замещен-

ный по меньшей мере одним C_{1-20} алкилом;

x представляет собой целое число от 1 до 45 и y представляет собой число, равное 1, при условии, что, когда x представляет собой 1, R^1 или R^2 не является H;

структура формулы (I) представляет собой



или ее стереоизомеры, где

R^{a1} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

R^{b1} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

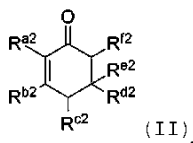
R^{c1} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

R^{d1} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

R^{e1} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и

R^{f1} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

структура формулы (II) представляет собой



или ее стереоизомеры, где

R^{a2} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

R^{b2} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

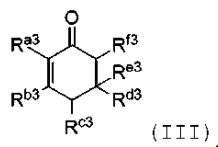
R^{c2} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

R^{d2} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

R^{e2} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и

R^{f2} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

структура формулы (III) представляет собой



или ее стереоизомеры, где

R^{a3} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

R^{b3} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$;

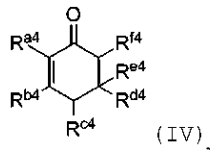
R^{c3} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

R^{d3} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

R^{e3} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и

R^{f3} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

структура формулы (IV) представляет собой



или ее стереоизомеры, где

R^{a4} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

R^{b4} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$;

R^{c4} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

R^{d4} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

R^{e4} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и

R^{f4} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$; и

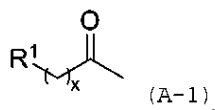
где катализатор включает гидроталькит.

2. Способ по п.1, где по меньшей мере часть воды, присутствующей в реакционной смеси, удаляют дистилляцией за счет использования абсорбента или за счет использования двухфазной реакционной системы.

3. Способ по п.1 или 2, где по меньшей мере 50% кетона структурной формулы (A) превращают по меньшей мере в один циклический кетон за менее 24 ч.

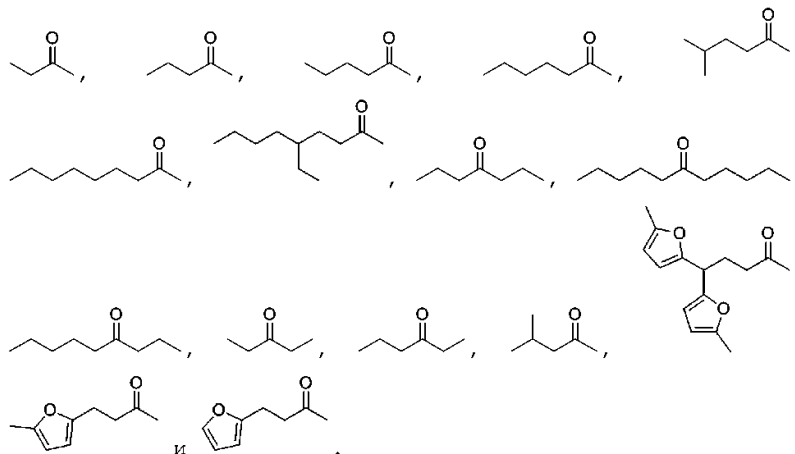
4. Способ по любому из пп.1-3, где катализатор обладает одним или более из следующих свойств:

- (i) величина pKa от 8 до 16;
(ii) десорбция CO₂ по меньшей мере при 50°C, где десорбцию CO₂ проводят путем адсорбции CO₂ на катализаторе при комнатной температуре и нагревания до температуры 773 K;
(iii) по меньшей мере один атом основного кислорода;
(iv) сродство к водороду по меньшей мере 700 кДж/моль и
(v) представляет собой твердое вещество.
5. Способ по п.4, где катализатор обладает одним или более свойств (i)-(iv).
6. Способ по любому из пп.1-5, где катализатор включает Mg-Al гидроталькит, Li-Al гидроталькит, Zn-Al гидроталькит, Cu-Zn-Al гидроталькит или Ni-Mg-Al гидроталькит.
7. Способ по любому из пп.1-6, где гидроталькит является прокаленным.
8. Способ по любому из пп.1-7, где катализатор имеет от 0,25 до 2 моль.% основных центров.
9. Способ по любому из пп.1-8, где
(i) когда x представляет собой 1, или R¹ или R² представляет собой незамещенный C₁₋₂₀ алкил;
(ii) когда x представляет собой 1, R¹ представляет собой незамещенный C₁₋₂₀ алкил и R² представляет собой H;
(iii) каждый R¹ и R² независимо представляет собой H или незамещенный C₁₋₂₀ алкил; или
(iv) R¹ представляет собой H, незамещенный фенил, незамещенный фуран, замещенный C₁₋₂₀ алкилом, или -CH(R^t)₂, где R^t, каждый независимо, представляет собой фуран, замещенный C₁₋₂₀ алкилом; и R² представляет собой H.
10. Способ по любому из пп.1-9, где по меньшей мере один из кетонов, независимо имеющий структуру, описываемую формулой (A), представляет собой кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A-1)

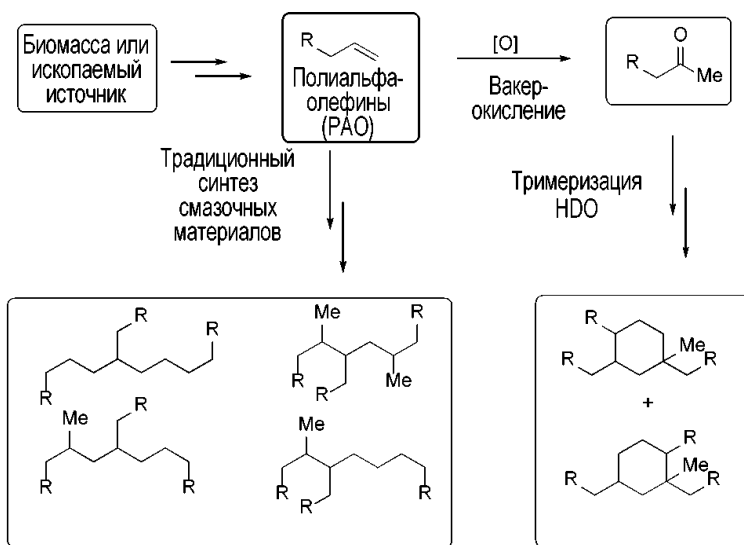
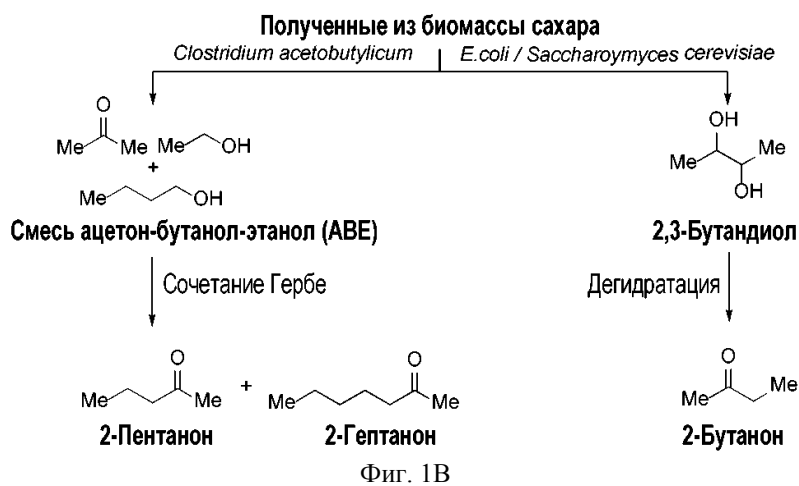
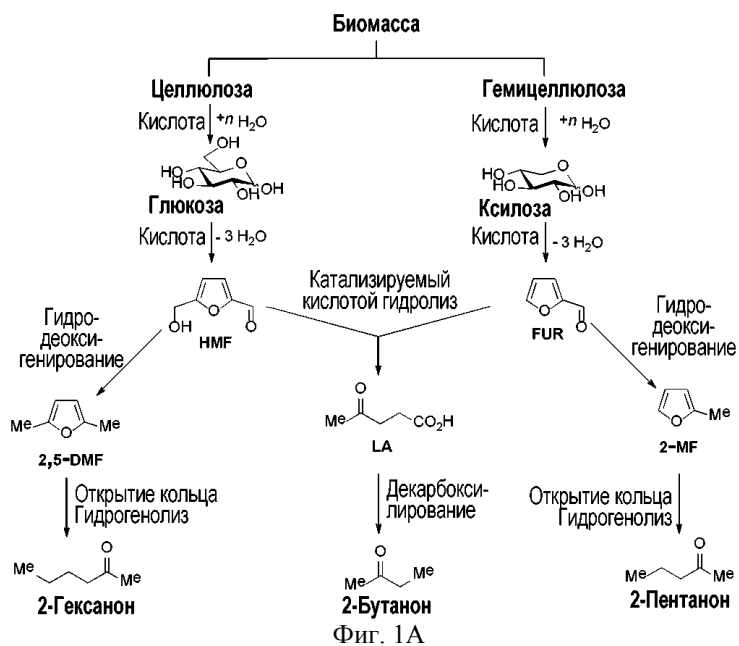


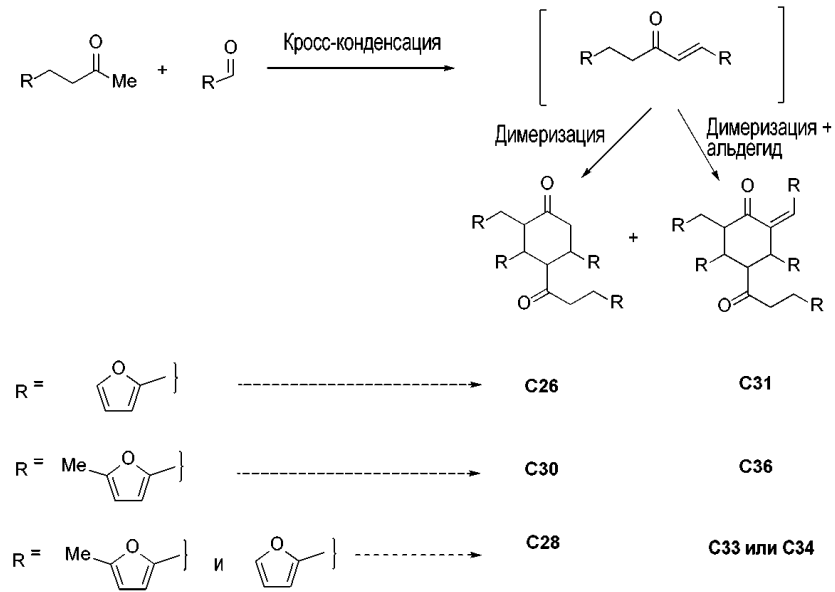
где x представляет собой целое число от 2 до 45.

11. Способ по п.10, где R¹ представляет собой H или незамещенный C₁₋₂₀ алкил.
12. Способ по любому из пп.1-11, где x представляет собой число от 3 до 45, от 3 до 21, 3, 5, 7 или 9.
13. Способ по любому из пп.1-12, где по меньшей мере один кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A), выбирают из группы, состоящей из

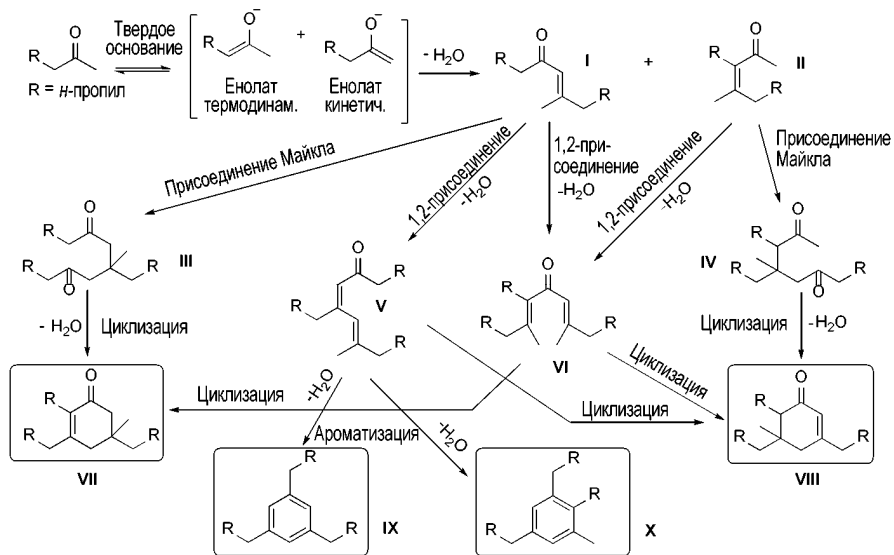


14. Способ получения по меньшей мере одного циклоалкана, включающий получение по меньшей мере одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его стереоизомеров способом по любому из пп.1-13; и гидрооксигенирование по меньшей мере одного указанного циклического кетона с получением по меньшей мере одного циклоалкана.

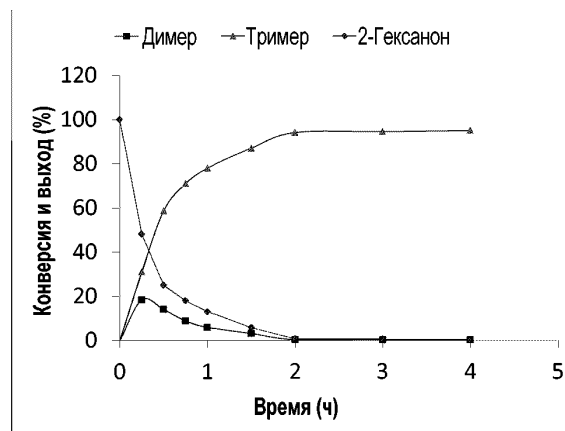




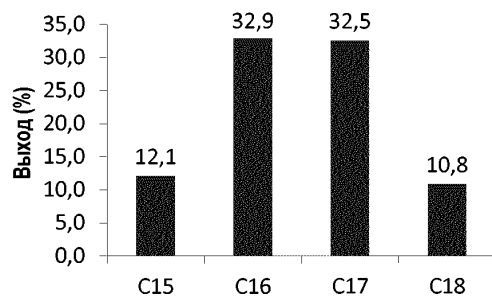
Фиг. 2



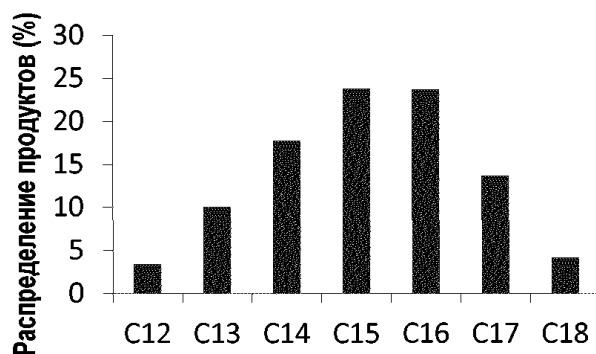
Фиг. 3



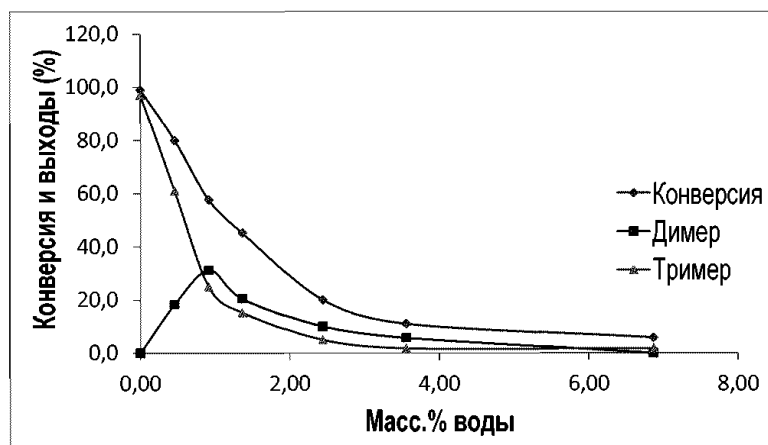
Фиг. 4



Фиг. 5А



Фиг. 5В



Фиг. 6

