

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201691906 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2017.04.28

(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) СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ И АЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

(31) 61/969,761

(32) 2014.03.24

(33) US

(86) PCT/US2015/022086

(87) WO 2015/148412 2015.10.01

(88) 2015.11.19

(71) Заявитель:

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)

(57) В изобретении предлагаются способы получения циклических и ациклических кетонов путем тримеризации и димеризации алкилкетонатов, включающих, например, метилкетонаты. Такие циклические и ациклические кетоны могут применяться в качестве предшественников топлив и смазочных материалов и могут быть подвергнуты гидродеоксигенированию с получением соответствующих им циклоалканов и алканов. Такие циклоалканы и алканы могут применяться в качестве топлив, в том числе реактивных топлив, и смазочных материалов.

A1

201691906

201691906

A1

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ И АЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

[0001] 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

[0002] Настоящее изобретение относится, в целом, к синтезу циклических и ациклических кетонов, применяемых в качестве топлив и смазочных материалов, и, более конкретно, к синтезу циклических кетонов путем тримеризации алкилкетонов и синтезу ациклических кетонов путем димеризации алкилкетонов.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0003] 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.

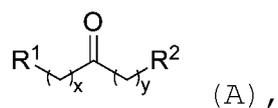
СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0004] Настоящее изобретение решает эту техническую задачу путем разработки способов синтеза циклических и ациклических кетонов из материалов, получаемых из биомассы. Некоторые синтезированные циклические и ациклические кетоны могут служить в качестве предшественников топлив, которые подвергают 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 подвергают гидродеоксигенированию с образованием циклоалканов и алканов, которые можно применять в качестве смазочных материалов.

[0005] В одном аспекте 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 кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его изомеров, из, по меньшей мере, части кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), где

кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A), представляет собой:



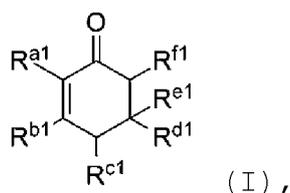
где

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;

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

циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (I), представляет собой:



или любые его изомеры, где

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

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

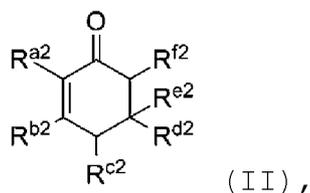
R^{c1} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

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

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

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

циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (II), представляет собой:



или любые его изомеры, где

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

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

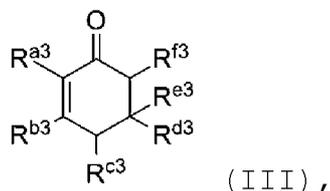
R^{c2} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

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:



или любые его изомеры, где

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

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

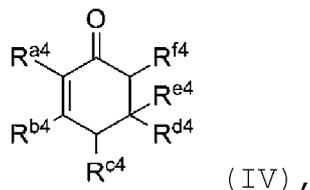
R^{c3} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

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:



или любые его изомеры, 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 $-(CH_2)_{x-1}R^1$.

Контактирование кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), с катализатором может приводить к тримеризации, по меньшей мере, части кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), с получением, по меньшей мере, одного кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его изомеров.

[0006] В некоторых вариантах осуществления, способ включает:

контактирование кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), с катализатором с образованием реакционной смеси, где контактирование кетона с катализатором приводит к образованию (i), по меньшей мере, одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его изомеров, из, по меньшей мере, части кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), и (ii) воды; и

регулирование количества воды, присутствующей в реакционной смеси, в процессе образования, по меньшей мере, одного циклического кетона.

[0007] В другом аспекте, предлагается способ получения, по меньшей мере, одного циклического кетона, путем контактирования, по меньшей мере, одного кетона, независимо

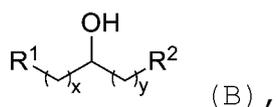
имеющего структуру, описываемую формулой (A), с катализатором с образованием реакционной смеси, где контактирование, по меньшей мере, одного кетона с катализатором приводит к образованию, по меньшей мере, одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его изомеров, из, по меньшей мере, части, по меньшей мере, одного кетона.

[0008] Предлагается также способ получения, по меньшей мере, одного циклоалкана путем гидродеоксигенирования, по меньшей мере, одного кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его изомеров, получаемого с помощью любого из описанных в изобретении способов, с образованием, по меньшей мере, одного циклоалкана.

[0009] В другом аспекте, предлагается способ получения, по меньшей мере, одного ациклического кетона, путем контактирования спирта, имеющего структуру, описываемую формулой (B), с катализатором с образованием, по меньшей мере, одного ациклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), или любых его изомеров, где

катализатор является гетерогенным;

спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (B), представляет собой:



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;

алкил, $-C(R^t)_3$, $-CH(R^t)_2$, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл,

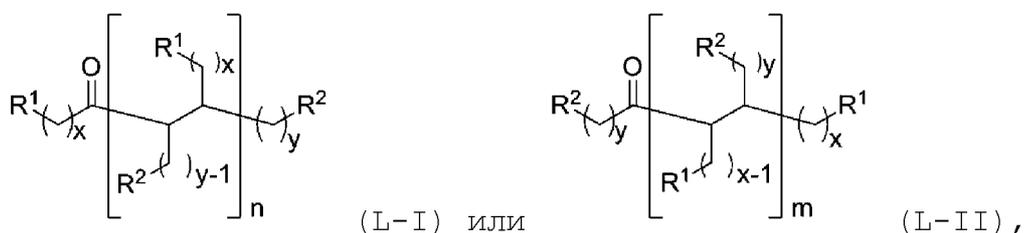
R^2 представляет собой незамещенный алкил, замещенный алкил, $-C(R^t)_3$, $-CH(R^t)_2$, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл,

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;

y представляет собой целое число, большее или равное 0; и

по меньшей мере, один ациклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), представляет собой:



или любые его изомеры, где

R^1 , R^2 , x и y определены для формулы (A), при условии, что, когда y представляет собой 0, R^2 представляет собой H для формулы (L-I), и

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

[0012] В некоторых вариантах осуществления, катализатор является гетерогенным металлическим катализатором.

[0013] В еще одном аспекте, предлагается способ получения, по меньшей мере, одного ациклического кетона, путем контактирования, по меньшей мере, одного кетона, независимо имеющего структуру, описываемую формулой (A), с катализатором в

присутствии источника водорода, такого как H_2 или вторичный спирт, с образованием, по меньшей мере, одного ациклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), или любых его изомеров.

[0014] Предлагается также способ получения, по меньшей мере, одного алкана путем гидродеоксигенирования, по меньшей мере, одного ациклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), или любых его изомеров, получаемого с помощью любого из описанных в изобретении способов, с образованием, по меньшей мере, одного алкана.

[0015] В еще одном аспекте, предлагается композиция, включающая кетон, имеющий структуру, описываемую приведенной выше формулой (A), и катализатор. В конкретных вариантах осуществления, композиция дополнительно включает источник водорода. Предлагается также композиция, включающая спирт, имеющий структуру, описываемую приведенной выше формулой (B), катализатор, где катализатор является гетерогенным.

[0016] Предлагается также циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), получаемый с помощью любого из описанных в изобретении способов, который может применяться в качестве реактивного топлива, дизельного топлива или смазочного материала или их предшественников. Предлагается также ациклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), получаемый с помощью любого из описанных в изобретении способов, который может применяться в качестве реактивного топлива или смазочного материала или их предшественников.

ОПИСАНИЕ ФИГУР

[0017] Настоящее изобретение может быть лучше всего объяснено с помощью следующего далее описания вместе с сопровождающими его фигурами.

[0018] На фигуре 1A приведены примеры химических методов получения алкилметилкетонов, которые могут быть использованы в описанных в изобретении способах.

[0019] На фигуре 1B приведены примеры биохимических методов получения алкилметилкетонов, которые могут быть

использованы в описанных в изобретении способах.

[0020] На фигуре 1С приведены примеры методов получения алкилкетонов из полиальфаолефинов (PAOs).

[0021] На фигуре 2 приведен пример реакционной схемы, включающей описанную в изобретении кросс-конденсацию альдегида и алкилметилкетона.

[0022] На фигуре 3 приведены схемы реакций для самоконденсации 2-гексанона.

[0023] На фигуре 4 приведена графическая зависимость протекания реакции самоконденсации 2-гексанона в присутствии прокаленного гидроталькита при 150°C.

[0024] На фигуре 5А приведена диаграмма, показывающая распределение продуктов при реакции 2-гексанона и 2-пентанона.

[0025] На фигуре 5В приведена диаграмма, показывающая распределение продуктов при реакции 2-гексанона, 2-пентанона и 2-бутанона.

[0026] На фигуре 6 приведена графическая зависимость влияния различных количеств воды на образование димеризованных и тримеризованных кетонов.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0027] 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.

[0028] В изобретении предлагаются способы получения циклических и ациклических 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.

[0029] 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.

[0030] В другом аспекте, предлагаются способы получения, по меньшей мере, одного ациклического кетона, путем контактирования кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), с катализатором в присутствии источника водорода, такого как H_2 или вторичный спирт, с образованием, по меньшей мере, одного ациклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), или любых его изомеров.

[0031] В еще одном аспекте, предлагаются способы получения, по меньшей мере, одного ациклического кетона, путем контактирования спирта, имеющего структуру, описываемую формулой (B), с катализатором с образованием, по меньшей мере, одного ациклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), или любых его изомеров.

[0032] А еще одних аспектах, предлагаются способы получения, по меньшей мере, одного ациклического кетона, путем контактирования кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), и спирта, имеющего структуру, описываемую формулой (B), с катализатором с образованием смеси ациклических кетонов, включающих, по меньшей мере, один ациклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), или любые его изомеры.

[0033] 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), и ациклические кетоны, имеющие структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), а также катализатор и реакционные условия.

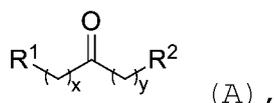
Образование циклических кетонов

[0034] 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

[0035] 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 (А):



где

каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой Н, 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 карбоцикл, замещенный карбоцикл, 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 карбоцикл, замещенный карбоцикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл;

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

[0036] В некоторых вариантах осуществления кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (А), когда x и y оба представляют собой 1, то либо R^1 , либо R^1 или R^2 не является Н. В конкретных вариантах осуществления кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (А), когда x и y оба представляют собой, по меньшей мере, 1, то R^1 представляет собой незамещенный алкил, и R^2 представляет собой Н. В одном варианте осуществления, кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (А), не является ацетоном.

[0037] В конкретных вариантах осуществления кетона,

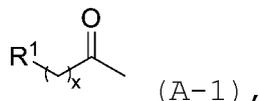
имеющего структуру, описываемую формулой (A),

R^1 представляет собой незамещенный алкил, замещенный алкил, $-C(R^t)_3$, $-CH(R^t)_2$, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный карбоцикл, замещенный карбоцикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл;

R^2 представляет собой H, незамещенный алкил, замещенный алкил, $-C(R^t)_3$, $-CH(R^t)_2$, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный карбоцикл, замещенный карбоцикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл; и

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

[0038] 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, большее или равное 2.

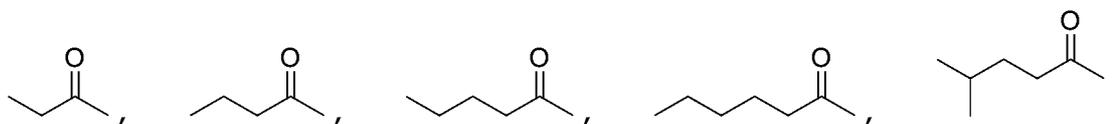
[0039] В некоторых вариантах осуществления кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A) или (A-1), R^1 представляет собой незамещенный или замещенный алкил. В конкретных вариантах осуществления, R^1 представляет собой незамещенный алкил. Например, R^1 может представлять собой метил, этил, пропил, 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, 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.

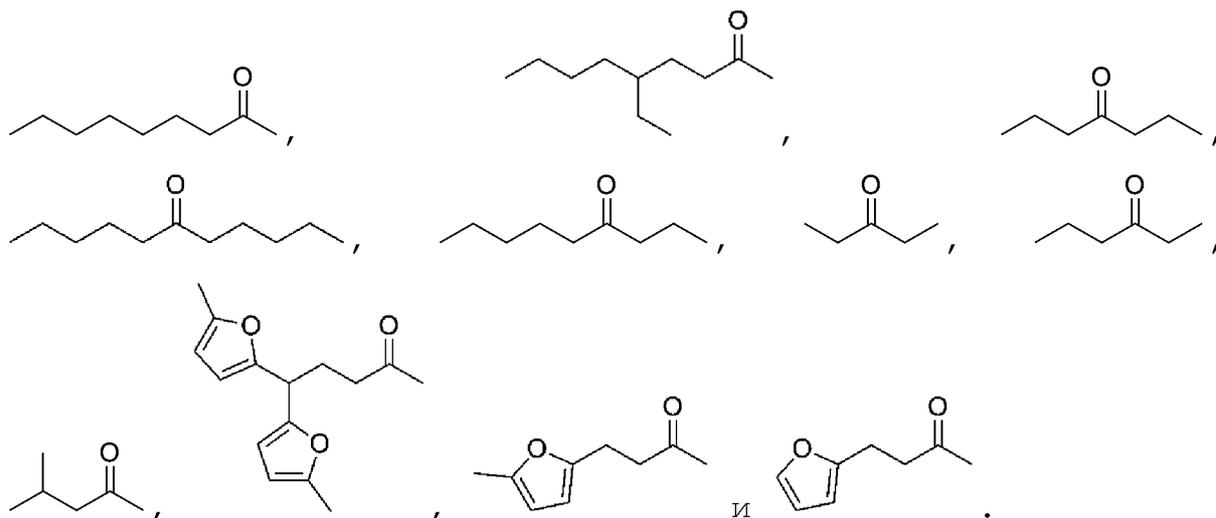
[0040] В некоторых вариантах осуществления кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A) или (A-1), R^2 представляет собой незамещенный или замещенный алкил. В конкретных вариантах осуществления, R^2 представляет собой незамещенный алкил. Например, R^2 может представлять собой метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, нонил или децил.

[0041] 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.

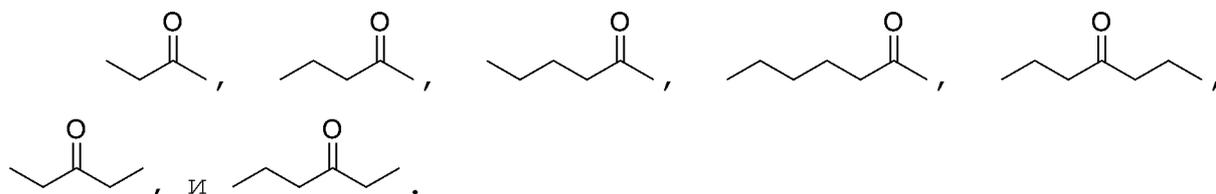
[0042] В некоторых вариантах осуществления, которые могут объединять в себе любые из упомянутых выше вариантов осуществления кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A) или (A-1), x представляет собой число от 3 до 45. В конкретных вариантах осуществления, x представляет собой число от 3 до 21. В одном варианте осуществления, x представляет собой число 3, 5, 7 или 9.

[0043] Примеры алкилкетонов, которые могут быть использованы в описанных в изобретении способах, включают:



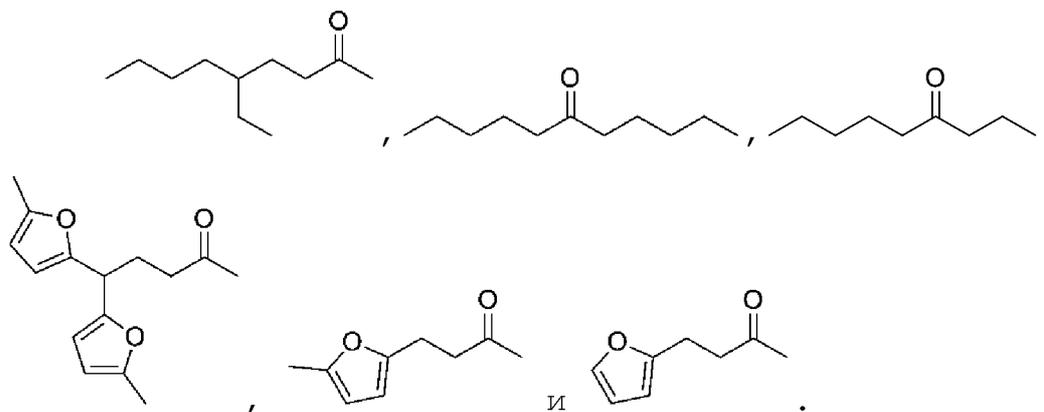


[0044] Алкилкетоны могут быть использованы для получения циклических кетонов, применяемых в качестве реактивных топлив, дизельных топлив и/или смазочных материалов, или их предшественников. Например, когда алкилкетоны используют для получения реактивных топлив и дизельных топлив или их предшественников, кетоны, имеющие структуру, описываемую формулой (А), могут, например, иметь суммарно от 4 до 8 углеродных атомов. В одном варианте осуществления, кетон формулы (А) имеет суммарно 5 углеродных атомов. В конкретных вариантах осуществления, кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (А), может, например, иметь длину цепи, составляющую от 4 до 8 углеродных атомов. В конкретных вариантах осуществления, x представляет собой 1 в кетоне формулы (А). 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:



[0045] Когда алкилкетоны используют для получения смазочных материалов, кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (А), может, например, иметь суммарно от 8 до 24 углеродных атомов. В конкретных вариантах осуществления, кетоны формулы (А) 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, замещенные с помощью гетероарила. Примеры алкилкетонов, используемых для получения смазочных материалов, могут включать:



Смесь алкилкетонов

[0046] 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 из, по меньшей мере, части смеси кетонов, независимо имеющих структуру, описываемую формулой (A).

[0047] 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 C₁₂ циклического кетона, C₁₃ циклического кетона, C₁₄ циклического кетона, C₁₅ циклического кетона, C₁₆ циклического кетона, C₁₇ циклического кетона и C₁₈ циклического кетона.

Источник алкилкетонов

[0048] 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 фигурах **1A** и **1B** приведены несколько примеров известных методов получения алкилметилкетонов.

[0049] Например, как показана на фигуре **1A**, полученные из биомассы сахара гексоза и пентоза могут быть подвергнуты дегидратации с образованием 5-гидрокси-метилфурфуrolа (5-HMF) и фурфуrolа (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, Corma, A., et al., Energy & Environmental Science 2012, 5 (4), 6328-6344.

[0050] 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-метилфурфуrolа, который может быть получен из

глюкозы. Хорошо известно, что глюкоза может быть получена из целлюлозного компонента биомассы.

[0051] Другой пример способа получения кетонов, используемый в описанных в изобретении способах, включает катализируемый кислотами гидролиз исходного целлюлозного сырья при повышенных температурах с получением левулиновой 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 декарбоксилированием LA на катализаторе, таком как CuO. Смотрите, Gong, Y., et al., *Molecules* 2010, 15 (11), 7946-7960.

[0052] Таким образом, в другом примере варианта осуществления, предлагается способ получения, по меньшей мере, одного описанного в изобретении циклического кетона путем: а) превращения левулиновой кислоты в 2-бутанон; и б) контактирования 2-бутанона с катализатором с получением, по меньшей мере, одного циклического кетона. Левулиновая кислота может быть получена, например, из 5-гидроксиметилфурфуrolа и/или фурфуrolа. 5-Гидроксиметилфурфуrol может быть получен из глюкозы. Фурфуrol может быть получен из ксилозы. Хорошо известно, что глюкозу можно получать из целлюлозного компонента биомассы, а ксилоза может быть получена из гемицеллюлозного компонента биомассы.

[0053] В еще одном примере, показанном на фигуре 1B, 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 (ABE) 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.

[0054] 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, из, по меньшей мере, части одного или более из выделенных кетонов.

[0055] 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.

[0056] 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 из, по меньшей мере, части смеси

кетонов, независимо имеющих структуру, описываемую формулой (A).

[0057] 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 (б) с дополнительным катализатором с получением, по меньшей мере, одного циклического кетона из, по меньшей мере, части выделенных кетонов. Ацетон, бутанол и этанол могут быть получены, например, ферментацией биомассы или сахаров.

[0058] 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 (A); б) выделения, по меньшей мере, одного из кетонов, полученных на стадии (а); и с) контактирования, по меньшей мере, одного из кетонов, выделенных на стадии (б), 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, из, по меньшей мере, 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.

[0059] 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.

[0060] 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, из, по меньшей мере, части смеси кетонов.

[0061] 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; b) выделение, по меньшей мере, одного из кетонов из смеси кетонов, полученной на стадии (a); и c) 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.

[0062] Как показано на фигуре 1B, для получения 2,3-бутандиола (2,3-BDO) из сахаров, выделенных из биомассы, могут

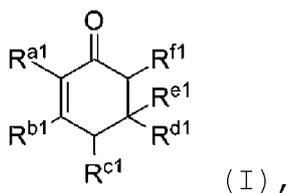
быть применены пекарские дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*. Смотрите Kim, S.-J., et al., Bioresour. Technol. 2013, 146 (0), 274-281. Затем, для синтеза 2-бутанона может быть использован метод катализируемой кислотами селективной дегидратации 2,3-ВДО. Смотрите Zhang, W., et al., Green Chem. 2012, 14 (12), 3441-3450.

[0063] 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.

[0064] В еще одном примере, показанном на фигуре 1С, алкилкетоны, используемые в описанных в изобретении способах, могут быть получены из этанола. Например, из этанола могут быть получены полиальфаолефины (РАОs), и затем эти полиальфаолефины могут быть подвергнуты реакции Вакер-окисления с получением алкилкетонов.

Получаемые циклические кетоны

[0065] 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:



или любые его изомеры, где

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

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

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

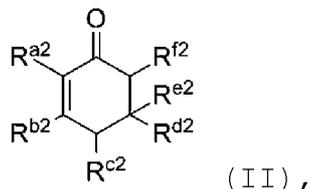
R^{d1} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

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

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

где R^1 , R^2 , x и y определены для формулы (A).

[0066] Циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (II), представляет собой:



или любые его изомеры, где

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

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

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

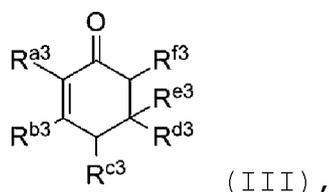
R^{d2} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

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

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

где R^1 , R^2 , x и y определены для формулы (A).

[0067] Циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (III), представляет собой:



или любые его изомеры, где

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

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

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

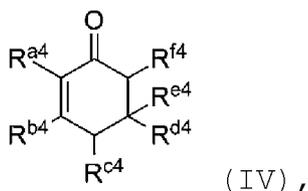
R^{d3} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

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

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

где R^1 , R^2 , x и y определены для формулы (A).

[0068] Циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (IV), представляет собой:



или любые его изомеры, 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

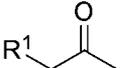
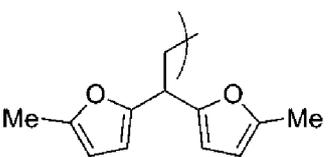
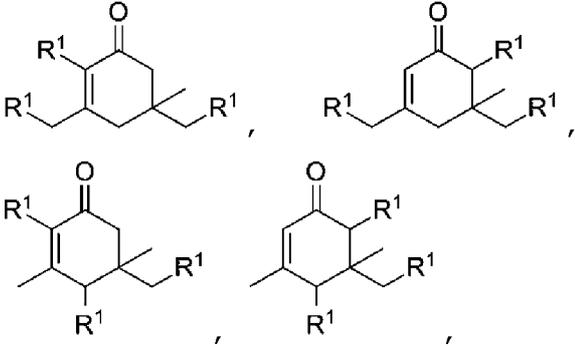
R^{f4} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$,

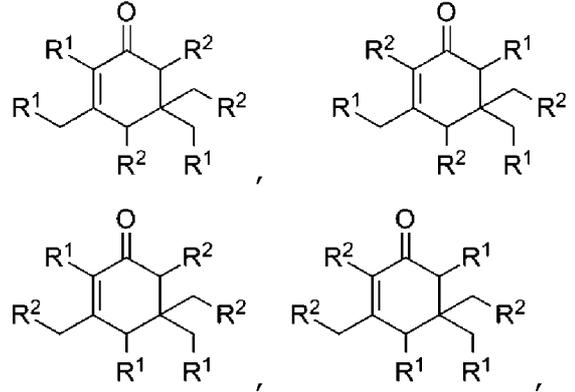
где R^1 , R^2 , x и y определены для формулы (A).

[0069] Следует иметь в виду, что могут образовываться изомеры циклических кетонов формулы (I), (II), (III) и (IV). Изомеры таких циклических кетонов могут включать стереоизомеры.

[0070] Для любого специалиста в этой области является очевидным, что структура циклических кетонов, описываемая формулой (I), (II), (III) и (IV), будет соответствовать структуре используемого кетона (кетонов), описываемой формулой (A). В таблице А ниже приводятся примеры циклических кетонов, имеющих структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) и (IV), которые могут быть получены из кетона формулы (A).

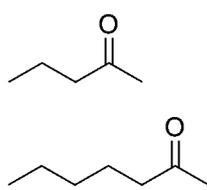
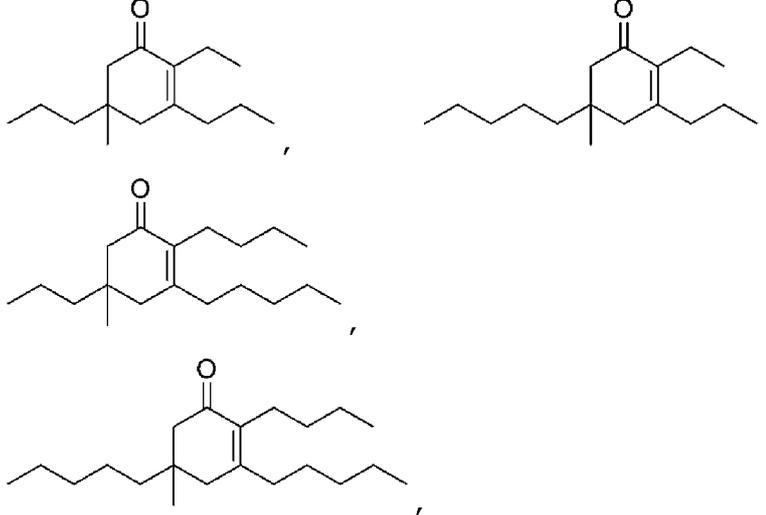
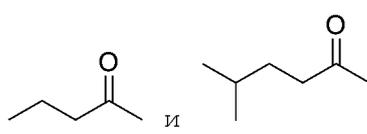
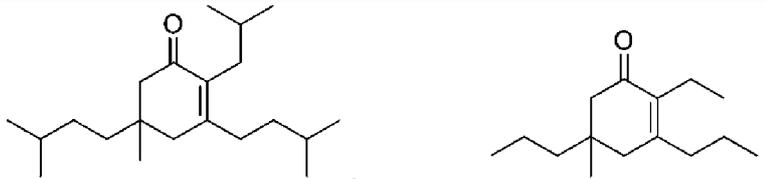
Таблица А.

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

	
$\text{R}^1\text{---CH}_2\text{---C(=O)---CH}_2\text{---R}^2$ <p>каждый R¹ и R²=незамещенный или замещенный алкил</p> <p>Примеры: R¹=R²=метил, этил, н-бутил; R¹=этил, R²=метил; и R¹=бутил, R²=этил</p>	 <p>или любые изомеры или их смеси</p>

[0071] Для любого специалиста в этой области является очевидным, что используют два или более алкилкетонов, 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 (А).

Таблица В.

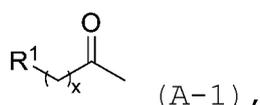
Алкилкетон	Циклические кетоны
	 <p>или любые изомеры или их смеси</p>
	



[0072] 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

[0073] 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):

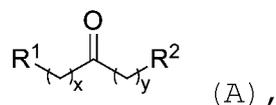


где R¹ описан в изобретении для формулы (A) и (A-1), и x

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

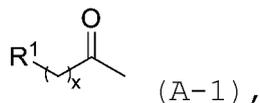
[0077] В некоторых вариантах осуществления, выбор конкретных катализаторов может способствовать протеканию реакции тримеризации с образованием циклических кетонов, а не протеканию реакции димеризации с образованием ациклических кетонов и других форм олигомеризации. Например, в конкретных вариантах осуществления, 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 .

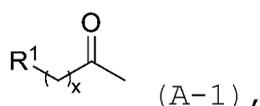
[0078] В других вариантах осуществления, получают циклические кетоны формулы (I), (II), (III) и/или (IV) или любые их изомеры, когда используют любой из описанных в изобретении катализаторов. Например, в конкретных вариантах осуществления, когда используют кетоны, имеющие структуру,

описываемую формулой (A-1):



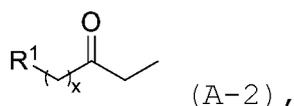
где R^1 описан в изобретении для формулы (A) и (A-1), и x представляет собой целое число, большее или равное 2, для получения соответствующих циклических кетонов могут быть использованы любые описанные в изобретении катализаторы.

[0079] 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).

[0080] 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

[0081] 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 масс.%, менее 5 масс.%, менее 4 масс.%, менее 3 масс.%, менее 2 масс.%, менее 1,5 масс.%, менее 1 масс.%, менее 0,9 масс.%, менее 0,8 масс.%, менее 0,7 масс.%, менее 0,6 масс.%, менее 0,5 масс.%, менее 0,4 масс.%, менее 0,3 масс.%, менее 0,2 масс.% или менее 0,1 масс.%.

[0082] Количество воды в реакционной смеси может регулироваться с помощью любых известных методов 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.

[0083] 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 масс.%, менее 0,9 масс.%, менее 0,8 масс.%, менее 0,7 масс.%, менее 0,6 масс.%, менее 0,5 масс.%, менее 0,4 масс.%, менее 0,3 масс.%, менее 0,2 масс.% или менее 0,1 масс.% воды.

[0084] Содержание воды в реакционной смеси может также регулироваться путем использования абсорбентов. Подходящие абсорбенты могут включать, например, молекулярные сита, плавленые 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.

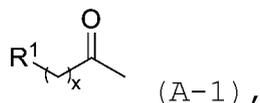
[0085] Другие подходящие методы регулирования количества воды в реакционной смеси включают использование двухфазной реакционной системы.

Образование циклических кетонов путем кросс-конденсации алкилкетонов с альдегидами

[0086] 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 фигуре 2.

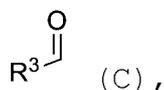
[0087] Предлагается также способ получения циклического кетона или смеси циклических кетонов путем контактирования кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), с альдегидом формулы (C) с получением циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (M-I) или (M-II), или с получением смеси циклических кетонов, имеющих структуру, описываемую формулой (M-I) и (M-II).

[0088] 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).

[0089] Альдегид может иметь структуру, описываемую формулой (C):

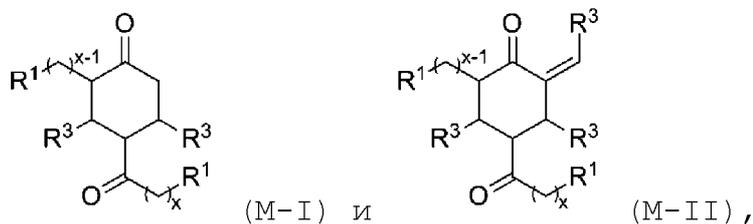


где R^3 представляет собой H, незамещенный алкил, замещенный алкил, $-\text{C}(\text{R}^t)_3$, $-\text{CH}(\text{R}^t)_2$, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл,

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.

[0090] 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).

[0091] В некоторых вариантах осуществления этого способа, R^1 в кетоне, имеющем структуру, описываемую формулой (A) или (A-1), представляет собой незамещенный or 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.

[0092] В других вариантах осуществления этого способа, R^3 в альдегиде, имеющем структуру, описываемую формулой (C), 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

$C(R^t)_3$, $-CH(R^t)_2$, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл; и

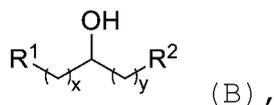
R^2 представляет собой незамещенный алкил, замещенный алкил, $-C(R^t)_3$, $-CH(R^t)_2$, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл.

[0096] 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.

[0097] 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 (B), более подробно описанный ниже.

Алкиловые спирты

[0098] 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 (B):



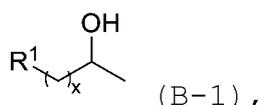
где

каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H, незамещенный алкил, замещенный алкил, $-C(R^t)_3$, $-CH(R^t)_2$, 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.

[0099] 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.

[0100] 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.

[0101] 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.

[0102] 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.

[0103] 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.

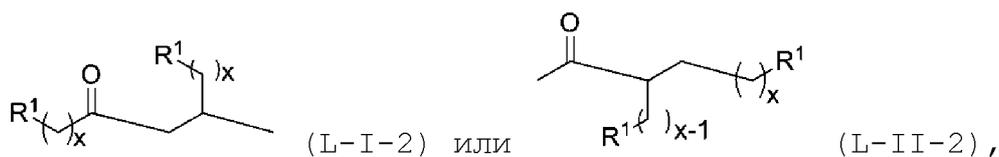
Получаемые ациклические кетоны

[0104] 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 ($C=O$) 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.

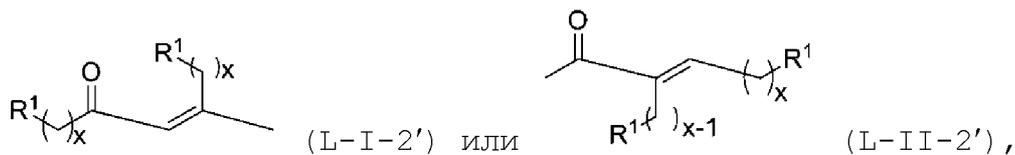
[0105] Ациклические кетоны могут, например, иметь структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II):

зависимости от используемых реагентов.

[0107] В конкретных вариантах осуществления, когда алкилкетон представляет собой метилкетон, имеющий структуру, описываемую формулой (А-1), или алкиловый спирт представляет собой метиловый спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (В-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 любых их изомеров, или ациклических кетонов, имеющих структуру, описываемую формулой (L-I-2') или (L-II-2'), когда источник водорода отсутствует:

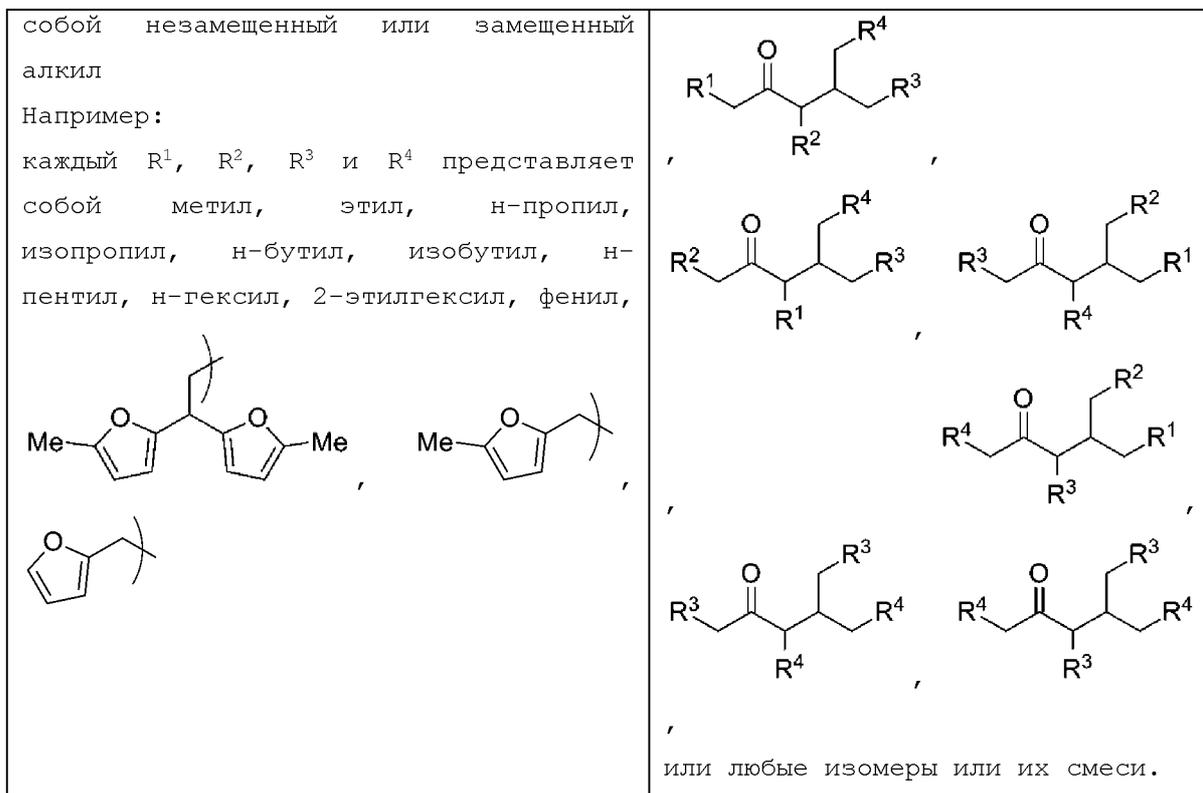


или любых их изомеров, где R^1 и x определены для кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (А), или спирта, имеющего структуру, описываемую формулой (В), в зависимости от используемых реагентов.

[0108] 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
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}^1 \text{---} \text{C} \text{---} \text{R}^2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}^3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{R}^4 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \\ \text{R}^1 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{R}^1 \\ \\ \text{R}^2 \end{array} $, $ \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \\ \text{R}^2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{R}^1 \\ \\ \text{R}^1 \end{array} $
каждый R^1 , R^2 , R^3 и R^4 представляет		



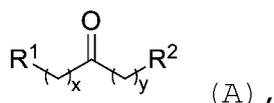
[0109] Для любого специалиста в этой области также является очевидным, что структура ациклических кетонов, описываемая формулой (L-I) или (L-II), будет соответствовать структуре используемого спирта (используемых спиртов), описываемой формулой (B). В таблице С выше приведены примеры ациклических кетонов, имеющих структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), которые могут быть получены из кетона формулы (A) и/или спирта формулы (B).

[0110] 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.

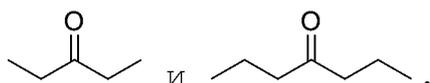
Факторы, которые позволяют корректировать протекание реакции, могут включать, например, выбор исходных материалов и количества воды в реакционной смеси.

Выбор алкилкетонов

[0111] 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):

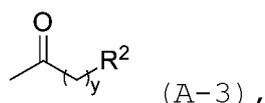


где каждый x и y представляет собой число больше чем 1, и R^1 и R^2 определены в изобретении для формулы (A). Примеры таких кетонов включают:



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

[0112] 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):



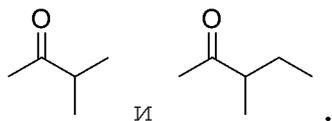
где

y представляет собой 0; и

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

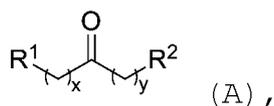
В конкретных вариантах осуществления, R^2 представляет собой $-\text{C}(\text{R}^t)_3$ или $-\text{CH}(\text{R}^t)_2$. В одном варианте осуществления, R^2 представляет собой $-\text{C}(\text{R}^t)_3$ или $-\text{CH}(\text{R}^t)_2$, и каждый R^t независимо представляет собой незамещенный или замещенный алкил. В другом варианте осуществления, каждый R^t представляет собой незамещенный алкил. Примеры кетонов, имеющих структуру,

описываемую формулой (А-3), используемых для получения ациклических кетонов формулы (L-I) и/или (L-II) или любых их изомеров, включают:



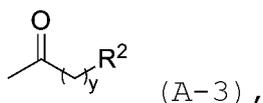
Выбор катализаторов

[0113] 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 (А):



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

[0114] 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 (А-3):



где

y представляет собой 0; и

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

Катализаторы

[0115] 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

[0116] 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.

[0117] 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.

[0118] В конкретных вариантах осуществления, катализатор

включает носитель, который имеет один или более основных центров для протекания реакции Майкла и/или альдольных превращений. Примеры таких 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 моль.% до 2 моль.% основных центров.

[0119] 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.

[0120] 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 pK_a 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°C до 600°C, или от 120°C до 200°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; и

(iv) сродство к водороду, по меньшей мере, 700 кДж/моль.

[0121] 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 масс.%, более 1,5 масс.%, более 2 масс.% или от 1 масс.% до 10 масс.%, или от 1 масс.% до 5 масс.% воды в реакционной смеси).

Катализаторы, обладающие кислотными свойствами

[0122] Катализаторы, обладающие кислотными свойствами, которые подходят для применения в описанных в изобретении способах, могут включать, например, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, оксиды ниобия (например, Nb_2O_3 и Nb_2O_5), оксиды молибдена (MoO_2 и MoO_3) и оксиды вольфрама (например, WO_2 и WO_3).

[0123] В некоторых вариантах осуществления, реакция тримеризации описанных в изобретении алкилкетонов может быть катализирована 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, 1×10^{20} моль, по меньшей мере, 2×10^{20} моль, по меньшей мере, 3×10^{20} моль, по меньшей мере, 4×10^{20} моль, или, по меньшей мере, 5×10^{20} моль кислотных центров/грамм катализатора, после предварительной обработки под вакуумом при 473°K .

Катализаторы, обладающие амфотерными свойствами

[0124] 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), TiO_2 и ZrO_2 .

Другие примеры подходящих катализаторов

[0125] Примеры катализаторов, подходящих для использования в описанных в изобретении способах, приводятся ниже. В конкретных вариантах осуществления, катализатор выбирают из следующих соединений или его 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.

[0126] 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, гидроталькит 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.

[0127] 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°C до 900°C.

[0128] 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.

[0129] 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.

[0130] В некоторых вариантах осуществления, катализатор включает оксид щелочного металла, оксид щелочноземельного металла, неоксид металла, оксид переходного металла или оксид редкого металла или любые их комбинации. В другом варианте осуществления, катализатор представляет собой или включает an 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.

[0131] 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.

[0132] 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.

[0133] 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 КОН;

MgO, импрегнированный с помощью ионной жидкости;

Cs₂O, MgO, TiO₂, ThO₂, ZrO₂, ZnO, CeO₂, Ta₂O₅, MnO_x или La₂O₃;

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

гидроксиапатит, фторапатит или третбутоксиапатит;

сепиолит;

Mg₃(OH)₄Si₄O₅ или кобальт(II)-замещенный хризотил;

амино-функционализированный 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.

[0134] 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.

[0135] 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 , MnO_x , CrO_x , WO_x , V_2O_5 , Ta_2O_5 , Nb_2O_3 или La_2O_3).

[0136] 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.

[0137] В некоторых вариантах осуществления, носитель выбирают из группы, состоящей из гидроталькита, однокомпонентных оксидов металлов, оксидов щелочноземельных 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 , гидроксипатита, фторапатита, третбутоксипатита, сепиолита, основных цеолитов, цеолитов со щелочными обменными катионами, цеолитов с добавленными ионами щелочных металлов, Pd/NaY цеолита, $\text{Pd}/\text{NH}_4\text{-}\beta$ цеолита, нанесенных ионов щелочных металлов, ионов щелочных металлов на оксиде алюминия, ионов щелочных металлов на диоксиде кремния, щелочного металла на оксиде щелочноземельного металла, щелочных металлов и гидроксидов щелочных металлов на оксиде алюминия, металл/ SiO_2 , Na/SiO_2 $\text{Pd}/\text{Na}/\text{SiO}_2$, $\text{Na}/\text{Ca}/\text{SiO}_2$, $\text{Na}/\text{Ca}/\text{SiO}_2$, Cs/SiO_2 , цеолита с нанесенным металлом, оксида калия, нанесенного на цеолит Y , синтетических хризотилов, $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_4\text{O}_5$, 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 Cu, 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 щелочноземельного металла, щелочные металлы и гидроксиды щелочных металлов на оксиде алюминия).

[0138] Следует иметь в виду, что катализатор может выпускаться промышленностью или может быть приготовлен любыми методами, известными любому специалисту в этой области. Например, пропитка по влагоемкости 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 часов при температуре от комнатной температуры до 200°C, или, более конкретно, от 50 до 120°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°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.

[0139] 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 влагеомкости, 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).

[0140] 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 приготавливают также, как указано выше, но на них не наносят металл. Основные носители и металлические катализаторы механически смешивают перед их взаимодействием.

[0141] Катализатор может быть также приготовлен путем одновременной или последовательной пропитки по влагеомкости инертных носителей растворами нитратных или ацетатных солей щелочных или щелочноземельных металлов и соответствующих солей или комплексов металлов, описанных в изобретении, и затем прокаливания и восстановления при упомянутых выше условиях. В качестве варианта, катализатор может быть приготовлен путем пропитки по влагеомкости инертных носителей солями щелочных металлов, затем прокаливания и пропитки по влагеомкости *ex-situ* синтезированных наночастиц металлов.

[0142] 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 моль% 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 моль.% металла и 0,25-2 моль.% основных центров на катализаторе (определяемая исследованиями TPD).

Растворители

[0143] 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.

[0144] 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.

[0145] 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 диметиловому эфиру диэтиленгликоля. Используемое в изобретении условное обозначение "диглибу" относится к дибутиловому эфиру диэтиленгликоля.

[0146] 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.

[0147] 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.

[0148] 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).

[0149] В других вариантах осуществления, описанные в изобретении способы могут быть реализованы без разбавления, то есть, без добавления растворителя.

Реакционные условия

Температура реакции

[0150] 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°C до 120°C; или от 120°C до 160°C; или от 160°C до 250°C.

[0151] 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°C до 250°C. В конкретных вариантах осуществления, способ реализуют при температуре от 150°C до 200°C.

[0152] 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°C до 150°C.

[0153] В других вариантах осуществления, в основном тримеры могут образоваться при температуре от 300°C до 400°C; а

в основном димеры могут образоваться при температуре ниже 200°C.

Время реакции

[0154] 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 часов. 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 часов, менее 12 часов, менее 6 часов или менее 1 часа. 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 часов, менее 12 часов, менее 6 часов или менее 1 часа. 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 часов, менее 12 часов, менее 6 часов или менее 1 часа. 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 часов, менее 12 часов, менее 6 часов или менее 1 часа.

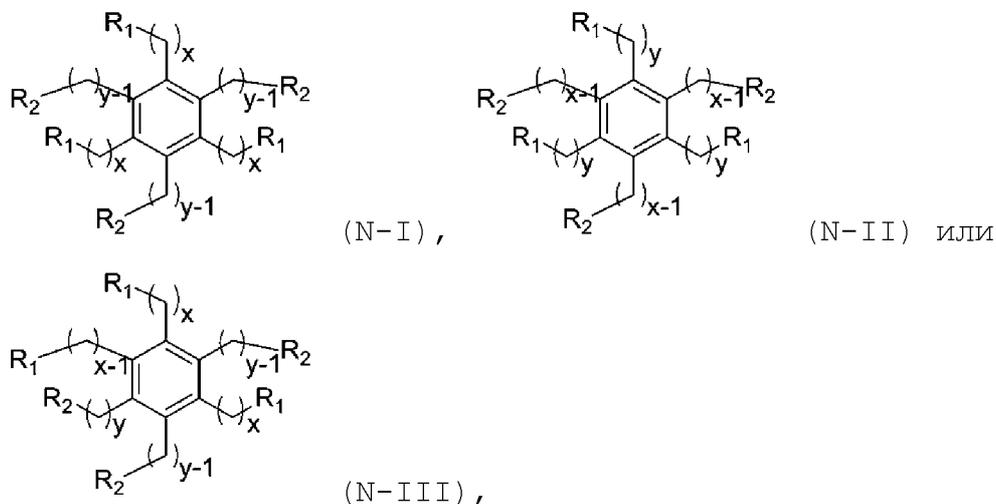
[0155] В некоторых вариантах осуществления получения описанных в изобретении ациклических кетонов, по меньшей мере, 50% алкилкетонов или алкиловых спиртов превращают, по меньшей мере, в один ациклический кетон в течение менее 24 часов, менее 12 часов, менее 6 часов или менее 1 часа. В конкретных вариантах 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 часов, менее 12 часов, менее 6 часов или менее 1 часа. 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 часов, менее 12 часов, менее 6 часов или менее 1 часа. 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 часов, менее 12 часов, менее 6 часов или менее 1 часа.

Образование других продуктов

[0156] 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).

[0157] 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 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).

[0158] На фигуре 3 представлены, без обсуждения каких-либо теоретических аспектов, различные направления протекания реакций, приводящих к образованию циклических, линейных и ароматических соединений 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 циклизованные 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.

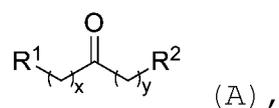
[0159] Алкилкетоны могут олигомеризоваться с образованием тетрамеров, пентамеров и других олигомеров. Однако реакция может быть проведена таким образом, что образование других олигомеров будет уменьшено (то есть, олигомеров, не являющихся тримерами и димерами). В конкретных вариантах осуществления, с помощью описанных в изобретении способов получают реакционную смесь, содержащую менее 15 масс.% тетрамеров, пентамеров и других олигомеров. Другими словами, по меньшей мере, реакционная смесь на 80-85 масс.% состоит из тримеров и димеров.

Композиции

Композиции алкилкетонов

[0160] В конкретных аспектах, в изобретении предлагается композиция, которая включает:

кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A):



где

каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H,

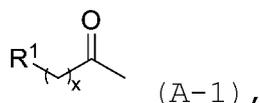
незамещенный алкил, замещенный алкил, $-C(R^t)_3$, $-CH(R^t)_2$, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл,

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;

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

катализатор.

[0161] Следует иметь в виду, что приведенная выше композиция может включать любой из вариантов осуществления кетона, имеющего структуру, описанную в изобретении формулой (A). Например, в одном варианте осуществления, композиция включает кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A-1):



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

[0162] Кроме того, приведенная выше композиция может включать любой из вариантов осуществления описанного в изобретении катализатора. В некоторых вариантах осуществления, композиция включает описанный выше катализатор, обладающий основными свойствами. В одном варианте осуществления, катализатор представляет собой гидроталькит. В других вариантах осуществления, композиция включает описанный выше катализатор, обладающий кислотными свойствами.

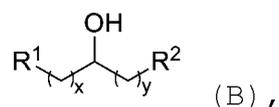
[0163] В некоторых вариантах осуществления, композиция дополнительно включает воду. В конкретных вариантах осуществления композиции (например, когда присутствует катализатор, обладающий основными свойствами), количество присутствующей воды составляет менее 1 масс.%, менее 0,9 масс.%, менее 0,8 масс.%, менее 0,7 масс.%, менее 0,6 масс.%,

менее 0,5 масс.%, менее 0,4 масс.%, менее 0,3 масс.%, менее 0,2 масс.% или менее 0,1 масс.% воды.

Композиция алкиловых спиртов

[0164] В других аспектах, в изобретении предлагается композиция, которая включает:

спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (B):



где

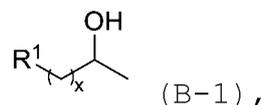
каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H, незамещенный алкил, замещенный алкил, $-\text{C}(\text{R}^t)_3$, $-\text{CH}(\text{R}^t)_2$, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный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

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

гетерогенный катализатор.

[0165] Следует иметь в виду, что приведенная выше композиция может включать любой из вариантов осуществления спирта, имеющего структуру, описываемую в изобретении формулой (B). Например, в одном варианте осуществления, композиция включает спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (B-1):



где x представляет собой целое число, большее или равное 1.

[0166] Кроме того, приведенная выше композиция может включать любой из вариантов осуществления описанного в изобретении катализатора. Например, в одном варианте осуществления композиции, гетерогенный катализатор представляет

собой гидроталькит.

Применение циклических и ациклических кетонов

[0167] Циклические и ациклические 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.

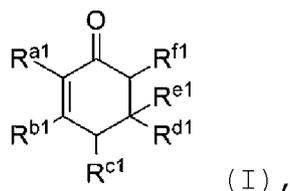
[0168] Для любого специалиста в этой области является хорошо известным, как подобрать подходящий катализатор и реакционные условия, которые могут быть использованы для проведения реакции гидродеоксигенирования. Например, катализатор гидродеоксигенирования может включать Ni, Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, и другие переходные металлы. Для обеспечения активности катализатора в процессе гидрирования, в комбинации с металлами могут быть также использованы носители, обладающие кислотными свойствами, такие как NbOPO_4 , Nb_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , и сульфатизированный ZrO_2 . Один такой катализатор представляет собой Pt/ NbOPO_4 . Другим таким катализатором является Rh/C. Еще одним таким катализатором является Pd/C.

Циклоалканы

[0169] Циклические кетоны, имеющие структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любые их изомеры могут быть подвергнуты гидродеоксигенированию с образованием соответствующих им циклоалканов.

[0170] 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 $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

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

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

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

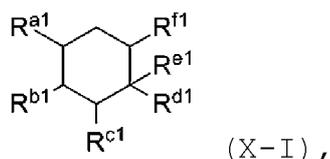
R^{e1} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и

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

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; и

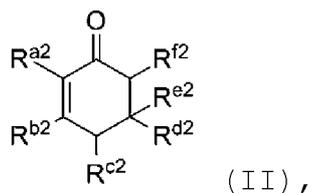
циклоалкан, имеющий структуру, описываемую формулой (X-I), представляет собой:



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

[0171] 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 $-(CH_2)_xR^1$;

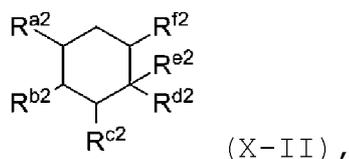
R^{e2} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и

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

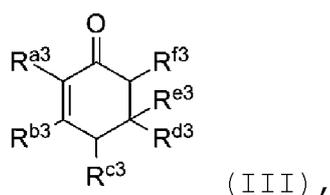
циклоалкан, имеющий структуру, описываемую формулой (X-II), представляет собой:



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

[0172] 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 $-(CH_2)_xR^1$;

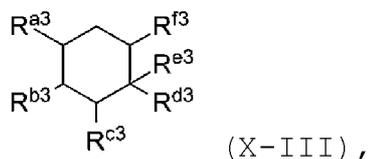
R^{e3} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и

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;

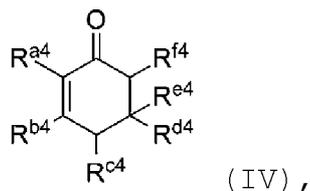
циклоалкан, имеющий структуру, описываемую формулой (X-III), представляет собой:



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

[0173] 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 $-(CH_2)_xR^1$;

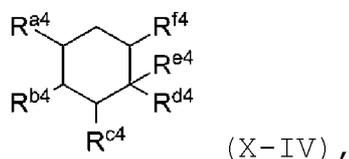
R^{e4} представляет собой $-(CH_2)_yR^2$; и

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:



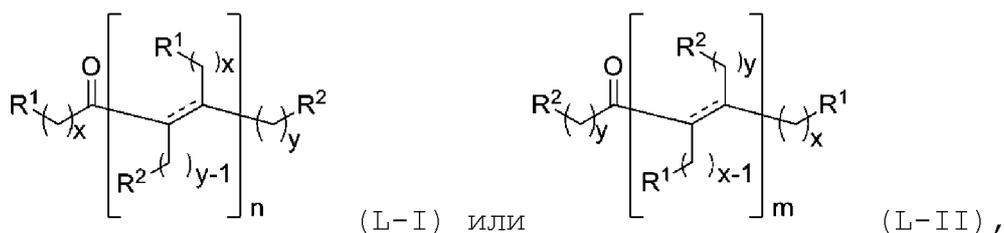
где R^{a4} , R^{b4} , R^{c4} , R^{d4} , R^{e4} , и R^{f4} определены выше для формулы (IV).

Ациклические алканы

[0174] Ациклические кетоны, имеющие структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), могут быть подвергнуты гидродеоксигенированию с образованием соответствующих им алканов.

[0175] 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:

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 изобретении 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, C₁₋₂₀ алифатическое соединение), от 1 до 15 углеродных атомов (то есть, C₁₋₁₅ алифатическое соединение), от 1 до 10 углеродных атомов (то есть, C₁₋₁₀ алифатическое соединение), от 1 до 9 углеродных атомов (то есть, C₁₋₉ алифатическое соединение), от 1 до 8 углеродных атомов (то есть, C₁₋₈ алифатическое соединение), от 1 до 7 углеродных атомов (то есть, C₁₋₇ алифатическое соединение), от 1 до 6 углеродных атомов (то есть, C₁₋₆ алифатическое соединение), от 1 до 5 углеродных атомов (то есть, C₁₋₅ алифатическое соединение), от 1 до 4 углеродных атомов (то есть, C₁₋₄ алифатическое соединение), от 1 до 3 углеродных атомов (то есть, C₁₋₃ алифатическое соединение) или от 1 до 2 углеродных атомов (то есть, C₁₋₂ алифатическое соединение).

[0180] 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, C₁₋₂₀ алкил), от 1 до 15 углеродных атомов (то есть, C₁₋₁₅ алкил), от 1 до 10 углеродных атомов (то есть, C₁₋₁₀ алкил), от 1 до 9 углеродных атомов (то есть, C₁₋₉ алкил), от 1 до 8 углеродных атомов (то есть, C₁₋₈ алкил), от 1 до 7 углеродных атомов (то есть, C₁₋₇ алкил), от 1 до 6 углеродных атомов (то есть, C₁₋₆ алкил), от 1 до 5 углеродных атомов (то есть, C₁₋₅ алкил), от 1 до 4 углеродных атомов (то есть, C₁₋₄ алкил), от 1 до 3 углеродных атомов (то есть, C₁₋₃ алкил), от 1 до 2 углеродных атомов (то есть, C₁₋₂ алкил), или 1 углеродный атом (то есть, C₁ алкил).

[0181] 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, C₂₋₂₀ алкенил), от 2 до 15 углеродных атомов (то есть, C₂₋₁₅ алкенил), от 2 до 10 углеродных атомов (то есть, C₂₋₁₀ алкенил), от 2 до 10 углеродных атомов (то есть, C₂₋₉ алкенил), от 2 до 8 углеродных атомов (то есть, C₂₋₈ алкенил), от 2 до 7 углеродных атомов (то есть, C₂₋₇ алкенил), от 2 до 6 углеродных атомов (то есть, C₂₋₆ алкенил), от 2 до 5 углеродных атомов (то есть, C₂₋₅ алкенил), от 2 до 4 углеродных атомов (то есть, C₂₋₄ алкенил), 2 от 3 углеродных атомов (то есть, C₂₋₃ алкенил).

[0182] 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, C₂₋₂₀ алкинил), от 2 до 15 углеродных атомов (то есть, C₂₋₁₅ 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).

[0183] 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 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).

[0184] 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, C₃₋₂₀ циклоалкил), от 3 до 15 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₃₋₁₅ циклоалкил), от 3 до 10 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₃₋₁₀ циклоалкил), от 3 до 9 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₃₋₉ циклоалкил), от 3 до 8 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₃₋₈ циклоалкил), от 3 до 7 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₃₋₇ циклоалкил), от 3 до 6 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₃₋₆ циклоалкил), или 5 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₅ циклоалкил), или 6 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₆ циклоалкил).

[0185] 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, C₂₋₂₀ гетероцикл), от 2 до 15 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₂₋₁₅ гетероцикл), от 2 до 12 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₂₋₁₂ гетероцикл), от 2 до 10 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₂₋₁₀ гетероцикл), от 2 до 8 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₂₋₈ 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.

[0186] 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, C₂₋₂₀ гетероциклоалкил), от 2 до 15 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₂₋₁₅ гетероциклоалкил), от 2 до 10 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₂₋₁₀ гетероциклоалкил), от 2 до 12 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₂₋₁₂ гетероциклоалкил), или от 2 до 8 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₂₋₈ 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.

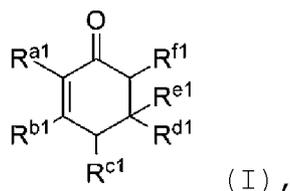
[0187] Термин "арил" относится к ароматической карбоциклической группе, имеющей одно кольцо (например, фенил), множество колец (например, бифенил) или множество конденсированных колец (например, нафтил, флуоренил и антрил). В конкретных вариантах осуществления, используемый в изобретении арил, как, например, 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, C₅₋₂₀ арил), или от 5 до 12 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₅₋₁₂ арил), от 6 до 20 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₆₋₂₀ арил) или от 6 до 12 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₆₋₁₂ 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.

[0188] 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, C₃₋₂₀ гетероарил), от 3 до 12 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₃₋₁₂ гетероарил), или от 3 до 8 кольцевых углеродных атомов (то есть, C₃₋₈ 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.

[0189] 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 значения или параметра. Например, описание "между x и y" включает, по сути, описание "x" и "y".

ПРОНУМЕРОВАННЫЕ ВАРИАНТЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ



или любые его изомеры, где

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

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

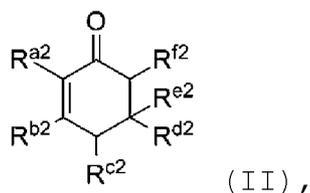
R^{c1} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

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

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

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

циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (II), представляет собой:



или любые его изомеры, где

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

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

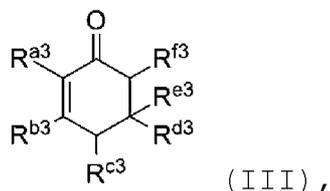
R^{c2} представляет собой $-(CH_2)_{y-1}R^2$;

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:



или любые его изомеры, где

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

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

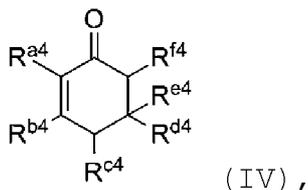
R^{c3} представляет собой $-(CH_2)_{x-1}R^1$;

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:



или любые его изомеры, 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 $-(CH_2)_{x-1}R^1$.

2. Способ по варианту осуществления 1, где контактирование, по меньшей мере, одного кетона с катализатором дополнительно приводит к образованию воды при образовании, по меньшей мере, одного циклического кетона, и способ дополнительно включает регулирование количества воды, присутствующей в реакционной смеси.

3. Способ по варианту осуществления 2, где регулирование количества воды, присутствующей в реакционной смеси, включает удаление, по меньшей мере, части воды, присутствующей в реакционной смеси.

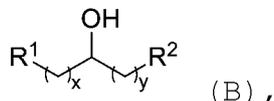
4. Способ по варианту осуществления 2 или 3, где количество воды, присутствующей в реакционной смеси, составляет менее 5 масс. %.

5. Способ получения по меньшей мере одного циклоалкана, включающий гидродеоксигенирование, по меньшей мере, одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его изомеров, полученного способом по вариантам осуществления 1-5, с образованием, по меньшей мере, одного циклоалкана.

6. Способ получения, по меньшей мере, одного ациклического кетона, включающий контактирование, по меньшей мере, одного кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), с

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

7. Способ по варианту осуществления 6, где, по меньшей мере, один вторичный спирт независимо имеет структуру, описываемую формулой (B):



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,

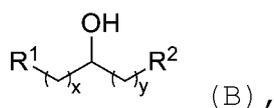
где каждый R^t независимо представляет собой незамещенный алифатический радикал, замещенный алифатический радикал, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл;

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

8. Способ получения, по меньшей мере, один ациклический кетон, включающий контактирование, по меньшей мере, одного спирта, независимо имеющего структуру, описываемую формулой (B), с катализатором с получением, по меньшей мере, одного ациклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), где

катализатор является гетерогенным металлическим катализатором;

по меньшей мере, один спирт, независимо имеющий структуру, описываемую формулой (B), представляет собой:



где

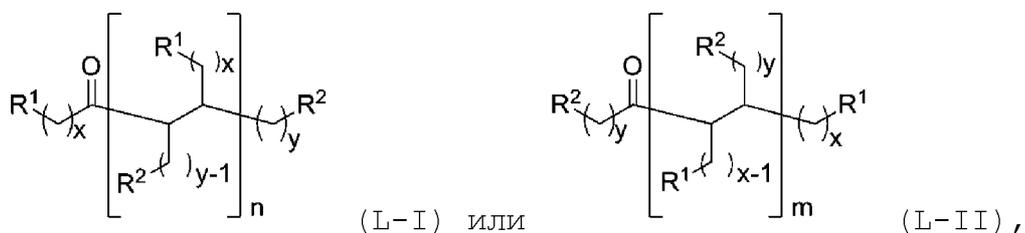
каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H, незамещенный алкил, замещенный алкил, $-\text{C}(\text{R}^t)_3$, $-\text{CH}(\text{R}^t)_2$,

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;

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

по меньшей мере, один ациклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), представляет собой:



где

R^1 , R^2 , x и y определены для формулы (B), и

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

9. Способ по любому одному из вариантов осуществления 6-8, где катализатор включает, по меньшей мере, один металл и носитель, обладающий основными свойствами.

10. Способ по варианту осуществления 9, где, по меньшей мере, один металл представляет собой переходный металл.

11. Способ по варианту осуществления 10, где, по меньшей мере, один металл представляет собой палладий, медь или сплав палладий-медь.

12. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-11, где катализатор представляет собой твердое вещество.

13. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-12, где катализатор обладает основными свойствами.

14. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-12, где катализатор обладает одним или более из следующих

свойств:

(i) величина рКа от 8 до 16;

(ii) десорбция CO_2 , по меньшей мере, при 50°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; и

(iv) сродство к водороду, по меньшей мере, 700 кДж/моль .

15. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-12, где катализатор 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.

16. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-12, где катализатор включает оксид щелочного металла, оксид щелочноземельного металла, неоксид металла, оксид переходного металла или оксид редкого металла или любые их комбинации.

17. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-12, где катализатор включает оксид щелочного металла, оксид щелочноземельного металла, оксид редкого металла или любые их комбинации.

18. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-12, где катализатор включает Mg, Ti, Sr, Ca, Si, Al, La, Zr, Na или K или любые их комбинации.

19. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-

12, где катализатор включает:

MgO, SrO, BaO, CaO, ZnO, La₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Ta₂O₅, оксид Mn, оксид Cr, оксид Y, Nb₂O₃, оксид Mo, оксид W, ThO₂, HfO₂, CeO₂, оксид Yb, Sc₂O₃, V₂O₅, 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/NH₄-β цеолит, оксид калия, нанесенный на цеолит Y, имид лантанида на цеолите или нитрид на цеолите;

гидроталькит или цеолит, импрегнированные с помощью Cs₂CO₃ или KOH;

MgO, импрегнированный с помощью ионной жидкости;

Cs₂O, MgO, TiO₂, ThO₂, ZrO₂, ZnO или La₂O₃;

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

гидроксипатит, фторпатит или третбутоксипатит;

сепиолит;

Mg₃(OH)₄Si₄O₅ или кобальт(II)-замещенный хризотил;

амино-функционализированный мезопористый диоксид кремния (MCM-41);

модифицированный мезопористый диоксид кремния (SBA-15);

MgO с нанесенной ионной жидкостью;

аморфный алюмофосфат (ALPO);

органоцилат магния; или

KF, нанесенный на оксид алюминия, или

любые их комбинации.

20. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-12, где катализатор включает Ta₂O₅, нанесенный на мезопористый диоксид кремния.

21. Способ по варианту осуществления 20, где модифицированный мезопористый диоксид кремния представляет собой SBA-15.

22. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-

12, где катализатор включает гидроталькит.

23. Способ по варианту осуществления 22, где гидроталькит является прокаленным.

24. Способ по варианту осуществления 22 или 23, где 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.

25. Способ по варианту осуществления 24, где гидроталькит представляет собой MgAlO.

26. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-25, где катализатор имеет от 0,25 моль.% до 2 моль.% основных центров.

27. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-12, где катализатор обладает кислотными свойствами.

28. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-12, где катализатор обладает амфотерными свойствами.

29. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-12, где катализатор выбирают из группы, состоящей из Pd/C, Pd/HT, Cu/HT, Pd-Cu/HT, KF/Al₂O₃, прокаленного гидроталькита, MgO, TiO₂, ZrO₂, Zr-Ti-O, Mg-Zr-O, SrTiO₃, La₂O₃, LaAlMgO, SiO₂-NHMe, SiO₂-NHMe₂, SiO₂-Al₂O₃ и гидроксиапатита или любых их комбинаций.

30. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-29, где когда x и y оба представляют собой 1, или R¹ или R² представляет собой незамещенный алкил.

31. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-29, где когда x и y оба представляют собой 1, R¹ представляет собой незамещенный алкил, и R² представляют собой H.

32. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-29, где

R¹ представляет собой:

H,

незамещенный фенил,

незамещенный фуран,

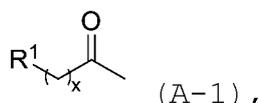
фуран, замещенный с помощью алкила, или

$-\text{CH}(\text{R}^t)_2$, где R^t независимо каждый представляют собой незамещенный фуран или фуран, замещенный с помощью алкила;

R^2 представляет собой H.

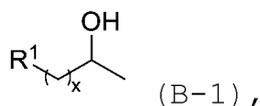
33. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-29, где каждый R^1 и R^2 представляют собой H или незамещенный алкил.

34. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-7, 12-29, 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, большее или равное 2.

35. Способ по любому одному из вариантов осуществления 8-29, где по меньшей мере, один из спиртов, независимо имеющий структуру, описываемую формулой (B), представляет собой спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (B-1):



где x представляет собой целое число, большее или равное 1.

36. Способ по варианту осуществления 34 или 35, где R^1 представляет собой H или незамещенный алкил.

37. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-36, где x представляет собой число от 3 до 45.

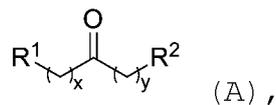
38. Способ по варианту осуществления 37, где x представляет собой число от 3 до 21.

39. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-38, где x представляет собой число 3, 5, 7 или 9.

40. Способ по любому одному из вариантов осуществления 1-7, 12-29, где, по меньшей мере, один кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A), выбирают из группы, состоящей из

44. Композиция, включающая:

по меньшей мере, один кетон, независимо имеющий структуру, описываемую формулой (A):



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;

каждый x и y независимо представляет собой целое число, большее или равное 1, при условии, что, когда x и y оба представляют собой 1, или R^1 или R^2 не являются H;

катализатор; и

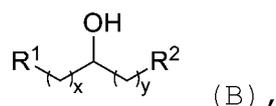
воду.

45. Композиция по варианту осуществления 44, где количество воды, присутствующей в композиции, составляет менее 5 масс.%.^o.

46. Композиция по варианту осуществления 44, где композиция дополнительно включает источник водорода.

47. Композиция, включающая:

по меньшей мере, один спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (B):



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;

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

катализатор, где катализатор является гетерогенным.

48. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-47, где катализатор представляет собой твердое вещество.

49. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-47, где катализатор обладает основными свойствами.

50. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-47, 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; и

(iv) сродство к водороду, по меньшей мере, 700 кДж/моль .

51. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-47, где катализатор 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.

52. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-47, где катализатор включает оксид щелочного металла, оксид щелочноземельного металла, неоксид металла, оксид переходного металла или оксид редкого металла или любые их комбинации.

53. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-47, где катализатор включает оксид щелочного металла, оксид щелочноземельного металла, оксид редкого металла или любые их комбинации.

54. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-47, где катализатор включает Mg, Ti, Sr, Ca, Si, Al, La, Zr, Na или K или любые их комбинации.

55. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-47, где катализатор включает:

MgO, SrO, BaO, CaO, ZnO, La₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Ta₂O₅, оксид Mn, оксид Cr, оксид Y, Nb₂O₃, оксид Mo, оксид W, ThO₂, HfO₂, CeO₂, оксид Yb, Sc₂O₃, V₂O₅, 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/NH₄-β цеолит, оксид калия, нанесенный на цеолит Y, имид лантанида на цеолите или нитрид на цеолите;

гидроталькит или цеолит, импрегнированные с помощью Cs₂CO₃ или KOH;

MgO, импрегнированный с помощью ионной жидкости;

Cs₂O, MgO, TiO₂, ThO₂, ZrO₂, ZnO или La₂O₃;

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

гидроксиапатит, фторапатит или третбутоксиапатит;

сепиолит;

$Mg_3(OH)_4Si_4O_5$ или кобальт(II)-замещенный хризотил;
амино-функционализированный мезопористый диоксид кремния
(MCM-41);

модифицированный мезопористый диоксид кремния (SBA-15);

MgO с нанесенной ионной жидкостью;

аморфный алюмофосфат (ALPO);

органосиликат магния; или

KF, нанесенный на оксид алюминия, или

любые их комбинации.

56. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-47, где катализатор включает Ta_2O_5 , нанесенный на мезопористый диоксид кремния.

57. Композиция по варианту осуществления 56, где модифицированный мезопористый диоксид кремния представляет собой SBA-15.

58. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-47, где катализатор включает гидроталькит.

59. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-47, где гидроталькит является прокаленным.

60. Композиция по варианту осуществления 58 или 59, где 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.

61. Композиция по варианту осуществления 60, где гидроталькит представляет собой $MgAlO$.

62. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-47, где катализатор имеет от 0,25 моль.% до 2 моль.% основных центров.

63. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-47, где катализатор обладает кислотными свойствами.

64. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-47, где катализатор обладает амфотерными свойствами.

65. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-7, где катализатор выбирают из группы, состоящей из Pd/C, Pd/HT, Cu/HT, Pd-Cu/HT, KF/ Al_2O_3 , прокаленного гидроталькита,

MgO, TiO₂, ZrO₂, Zr-Ti-O, Mg-Zr-O, SrTiO₃, La₂O₃, LaAlMgO, SiO₂-NHMe, SiO₂-NHMe₂, SiO₂-Al₂O₃ и гидроксипатита или любых их комбинаций.

66. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-47, где катализатор включает, по меньшей мере, один металл и носитель, обладающий основными свойствами.

67. Композиция по варианту осуществления 66, где, по меньшей мере, один металл представляет собой переходный металл.

68. Композиция по варианту осуществления 67, где, по меньшей мере, один металл представляет собой палладий, медь или сплав палладий-медь.

69. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-68, где когда x и y оба представляют собой 1, или R¹ или R² представляет собой незамещенный алкил.

70. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-68, где когда x и y оба представляют собой 1, R¹ представляет собой незамещенный алкил, и R² представляют собой H.

71. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-68, где

R¹ представляет собой:

H,

незамещенный фенил,

незамещенный фуран,

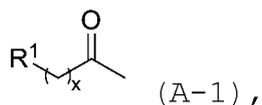
фуран, замещенный с помощью алкила, или

-CH(R^t)₂, где R^t независимо каждый представляют собой незамещенный фуран или фуран, замещенный с помощью алкила;

R² представляет собой H.

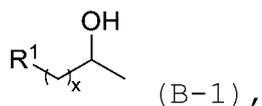
72. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-68, где каждый R¹ и R² представляют собой H или незамещенный алкил.

73. Композиция по любому одному из вариантов осуществления 44-68, 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, большее или равное 2.

74. Композиция по вариантам осуществления 47-68, где, по меньшей мере, один спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (B), представляет собой спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (B-1):

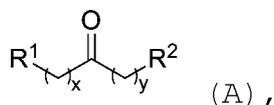


где x представляет собой целое число, большее или равное 1.

75. Способ получения, по меньшей мере, одного ароматического соединения, включающий:

контактирование, по меньшей мере, одного кетона, независимо имеющего структуру, описываемую формулой (A), с катализатором с образованием реакционной смеси, где контактирование, по меньшей мере, одного кетона с катализатором приводит к образованию, по меньшей мере, одного ароматического соединения, имеющего структуру, описываемую формулой (N-I), (N-II), или (N-III), или любых его изомеров, из, по меньшей мере, части, по меньшей мере, одного кетона, где

по меньшей мере, один кетон, независимо имеющий структуру, описываемую формулой (A), представляет собой:



где

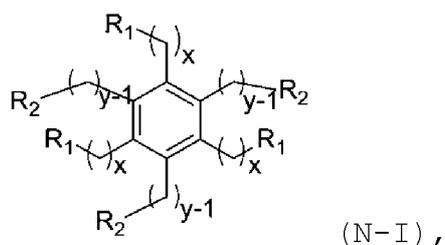
каждый R^1 и R^2 независимо представляет собой H, незамещенный алкил, замещенный алкил, $-\text{C}(\text{R}^t)_3$, $-\text{CH}(\text{R}^t)_2$, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный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

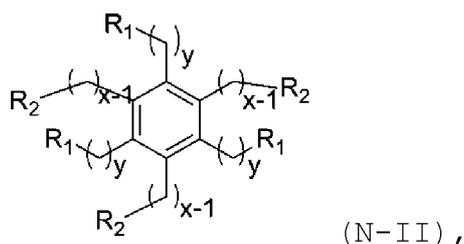
каждый x и y независимо представляет собой целое число, большее или равное 1, при условии, что, когда x и y оба представляют собой 1, или R^1 или R^2 не являются H;

ароматическое соединение, имеющее структуру, описываемую формулой (N-I), представляет собой:



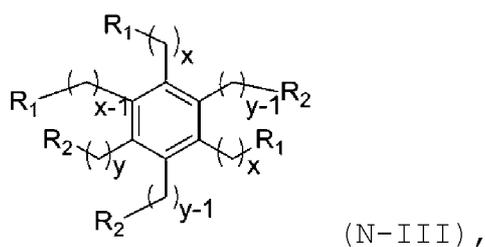
или любые его изомеры;

ароматическое соединение, имеющее структуру, описываемую формулой (N-II), представляет собой:



или любые его изомеры; и

ароматическое соединение, имеющее структуру, описываемую формулой (N-III), представляет собой:



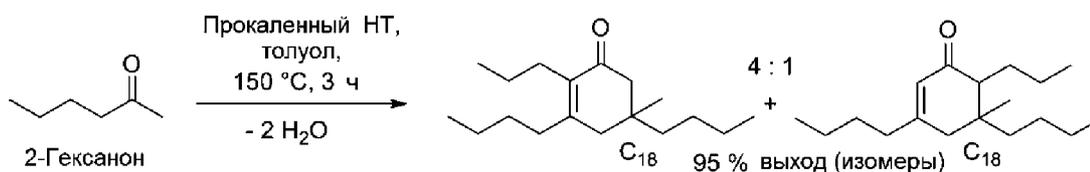
или любые его изомеры.

ПРИМЕРЫ

[0191] Приведенные далее примеры являются только иллюстрацией, и предполагается, что они никоим образом не ограничивают никаких аспектов настоящего изобретения.

Пример 1

Самоконденсация 2-гексанона



[0192] Этот пример иллюстрирует образование циклических кетонов из 2-гексанона с использованием прокаленного гидроталькита в качестве катализатора.

[0193] 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 часов. 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 C_{18} соединения (как показано выше на схеме реакции) с 95% выходом при соотношении изомеров 4:1.

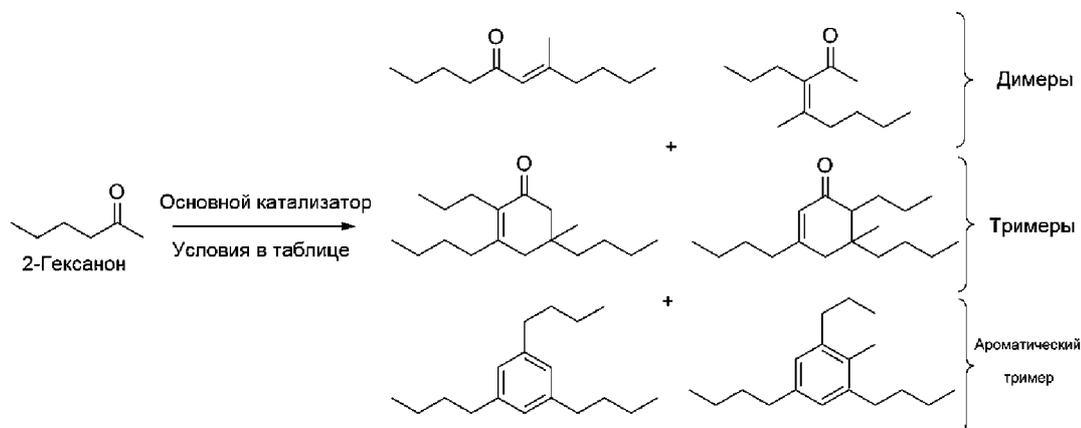
[0194] *Приготовление катализатора:* используемый выше прокаленный гидроталькит (Mg-Al-O) приготавливали по следующей методике. Производимый промышленностью синтетический гидроталькит (35 г, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) постепенно нагревали (2°C/мин) в атмосфере неподвижного воздуха до 700°C. Эту температуру поддерживали постоянной в течение еще 2 часов, 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 прокалывания). Следует иметь в виду, что если не указано иначе, то прокаленный гидроталькит, используемый в примерах, получают именно этим методом.

[0195] *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 минут 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 часов 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



[0196] Этот пример иллюстрирует влияние различных катализаторов на протекание реакции олигомеризации 2-гексанона.

[0197] Реакции в этом примере проводили в соответствии с

методикой, описанной выше в примере 1. В таблице 1 приведены реакционные условия и результаты скрининга катализаторов.

Таблица 1.

№	Катализатор	Раствори- тель	Темпера- тура (°C)	Время (ч)	Конверсия (%)	Димер (%)	Тример (%)	Ароматика (%)	Итого (%)
1	NaOH (1 M)	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=Гидроксипатит.

Пример 3

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

[0198] Этот пример иллюстрирует образование промежуточных и конечных продуктов при протекании реакции самоконденсации 2-гексанона.

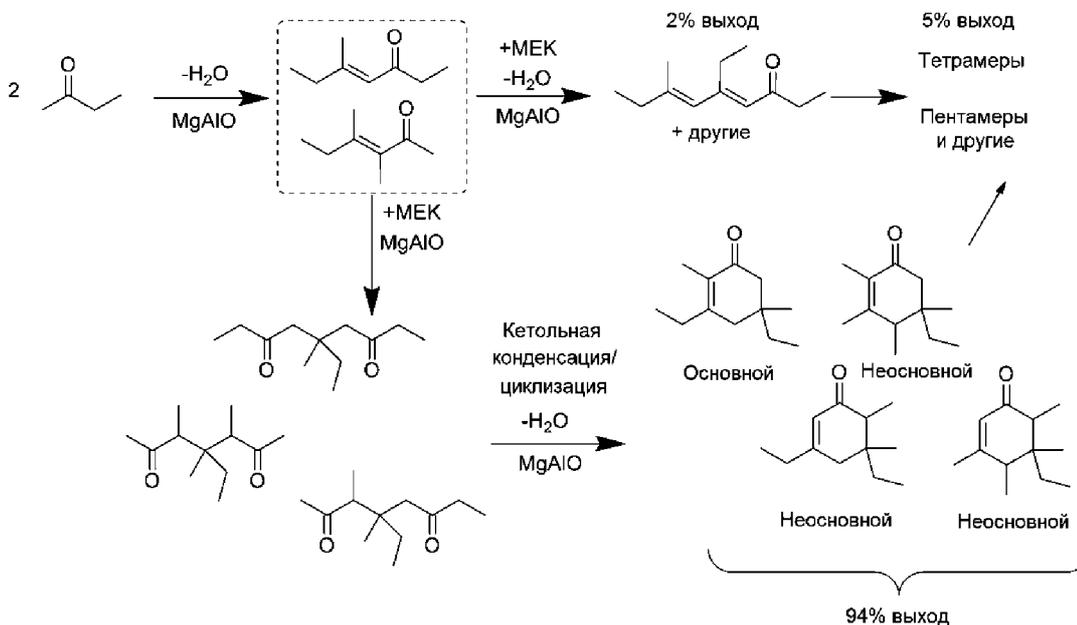
[0199] Проводили два исследования протекания реакции в зависимости от времени при 150°C и 180°C в соответствии с методикой, описанной выше в примере 1. На фигуре 4 приведены данные, полученные при проведении этого исследования при 150°C.

[0200] На фигуре 4 показано, что после нагревания в течение 30 минут было обнаружено образование тримеров. Аналогичный результат был получен при температуре 180°C. На фигуре 4 показано, что было обнаружено превращение образующихся в ходе реакции промежуточных димеров в тримеры, являющиеся конечными продуктами.

Пример 4

Самоконденсация 2-бутанона

[0201] В этом примере проиллюстрировано получение циклических кетонов из 2-бутанона (называемого также метилэтилкетон) с использованием гидроталькита в качестве катализатора.



[0202] В этом примере реакцию с участием 2-бутанона проводили в соответствии с методикой, описанной выше в примере 1. Было обнаружено, что через 2 часа протекания реакции образуется смесь C₁₂ тримеров в результате циклизации, реакции присоединения Майкла.

Пример 5

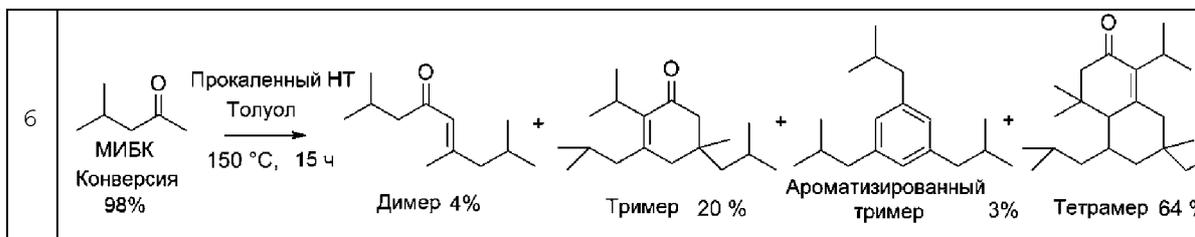
Скрининг различных метилкетонов в качестве исходного сырья

[0203] 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 таблице 2.

[0204] В таблице 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.

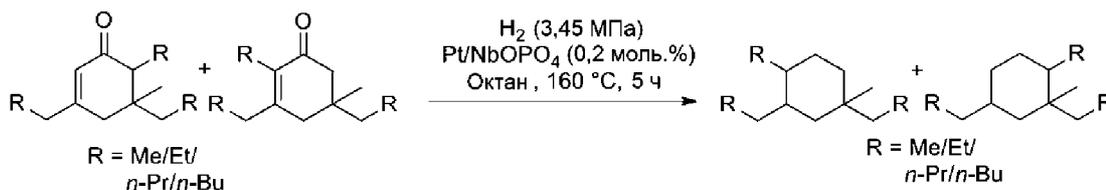
№	Реакция
1	<p>Конверсия 100%</p> <p>R = алкил, арил, гетероарил</p>
2	<p>Конверсия 100%</p> <p>Выход 94%</p>
3	<p>Ацетон Конверсия 100%</p> <p>Тример (5%) + Пентамер (50%) + Гексамеры (31%) + Высшие олигомеры (14%)</p> <p>*Приводимые проценты представляют собой площадь пика на газовой хроматограмме для соответствующих олигомеров</p>
4	<p>Ph Конверсия 98%</p> <p>Димер + Тример + Тример + Тетрамер</p>
5	<p>Конверсия 52%</p> <p>Димер</p>



Пример 6

Получение циклоалканов гидродеоксигенированием

[0205] Этот пример иллюстрирует получение циклических алканов путем гидродеоксигенирования циклических кетонов.



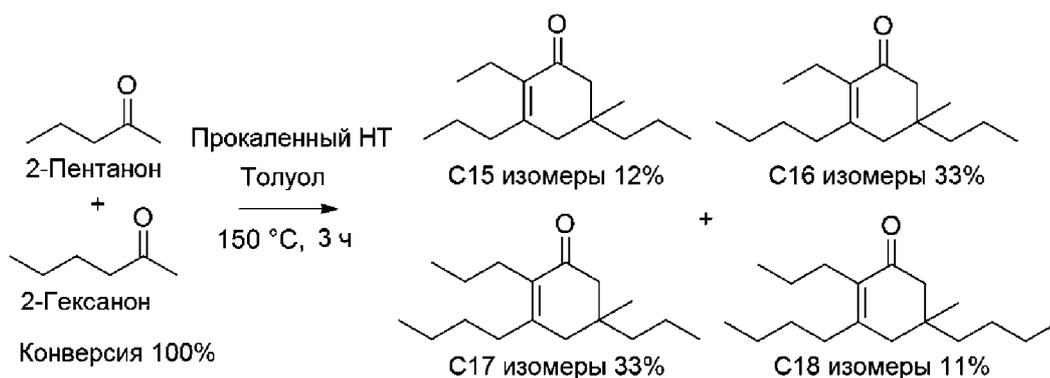
[0206] Раствор циклических кетонов (5 ммоль) (указанных на схеме реакции выше) в октане (5 мл) и Pt/NbOPO₄ (2 масс.%, 100 мг, 0,01 ммоль Pt) загружали в реактор Парра объемом 25 мл. Реактор герметизировали и продували газообразным азотом при давлении 3,45 МПа (2 раза) и газообразным водородом при давлении 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 часов. 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

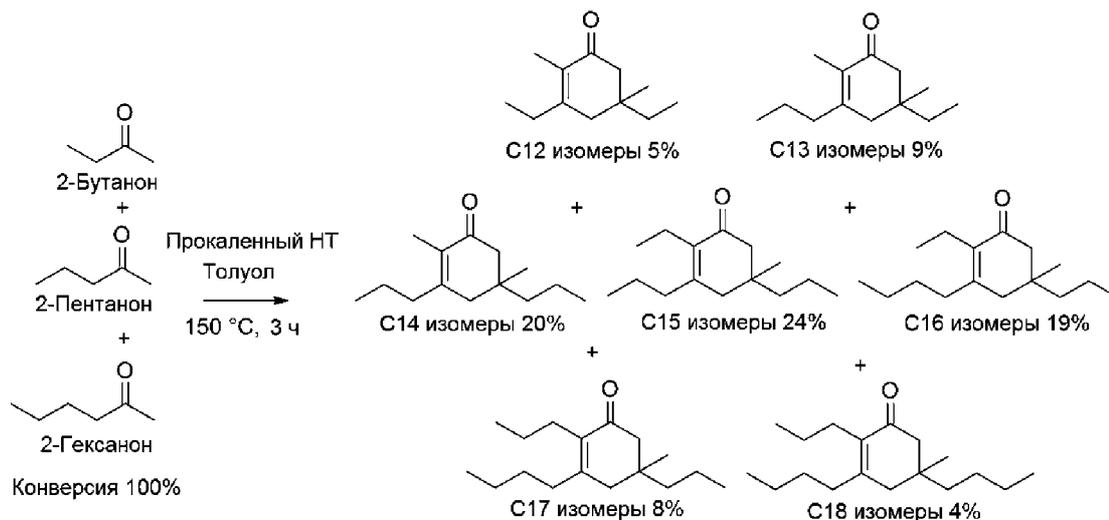
Совместное превращение алкилкетонов

[0207] 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.

Реакция 1



Реакция 2



[0208] Реакции в этом примере проводили в соответствии с методикой, описанной выше в примере 1, используя алкилкетоны, описанные выше на схемах реакций. На фигурах 5А и 5В приведено распределение продуктов, наблюдаемое для каждой реакции.

Пример 8а

Скрининг катализаторов для олигомеризации 4-С7 кетона

[0209] Этот пример иллюстрирует образование ациклических кетонов из 4-С7 кетона (как показано ниже) с использованием различных катализаторов.



[0210] Раствор 4-гептанона (4-С7) (2 ммоль) в толуоле (1 мл) загружали вместе с катализатором, указанным ниже в таблице 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.

[0211] В таблице 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
Нафтон	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

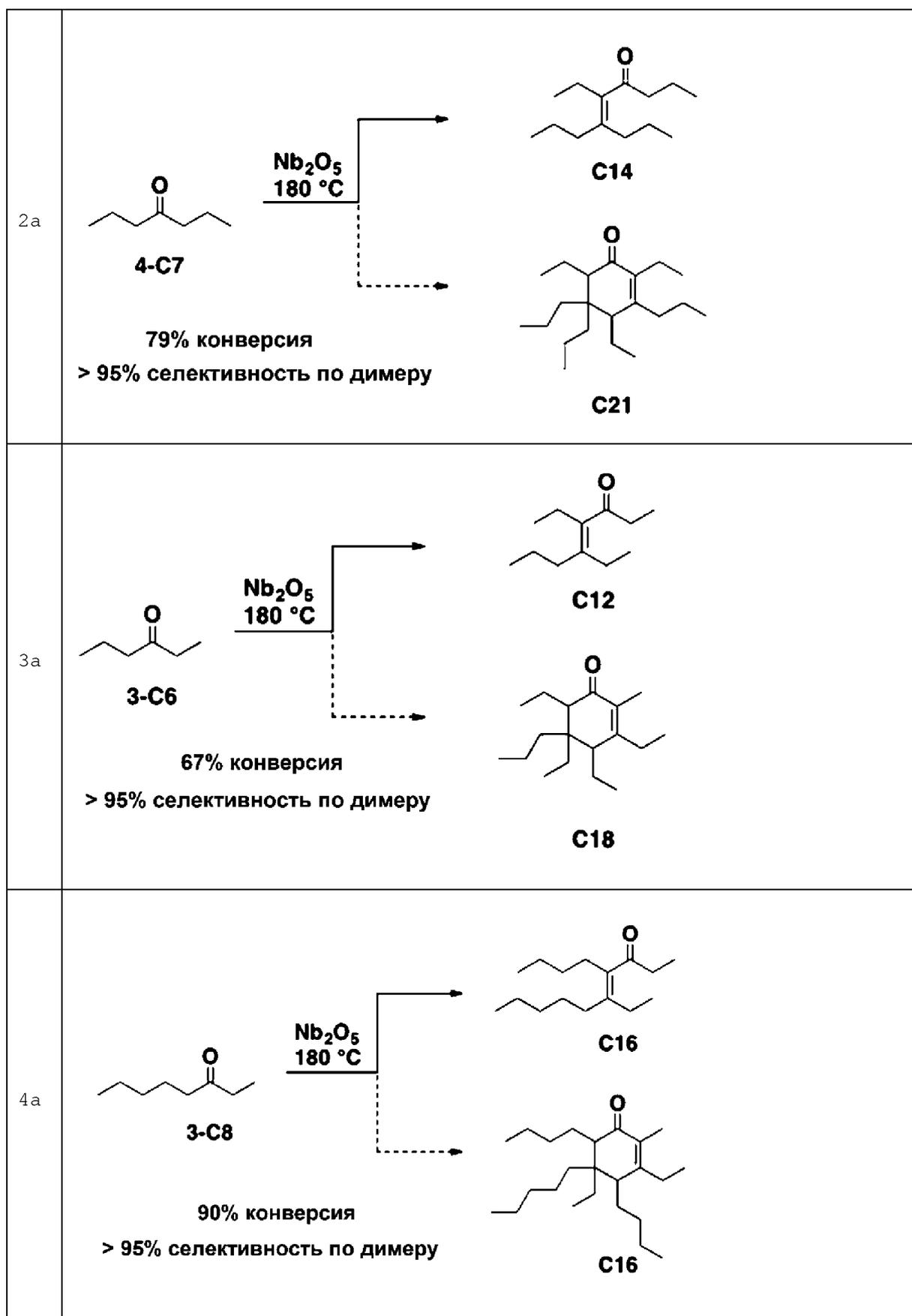
Олигомеризация других различных алкилкетонов

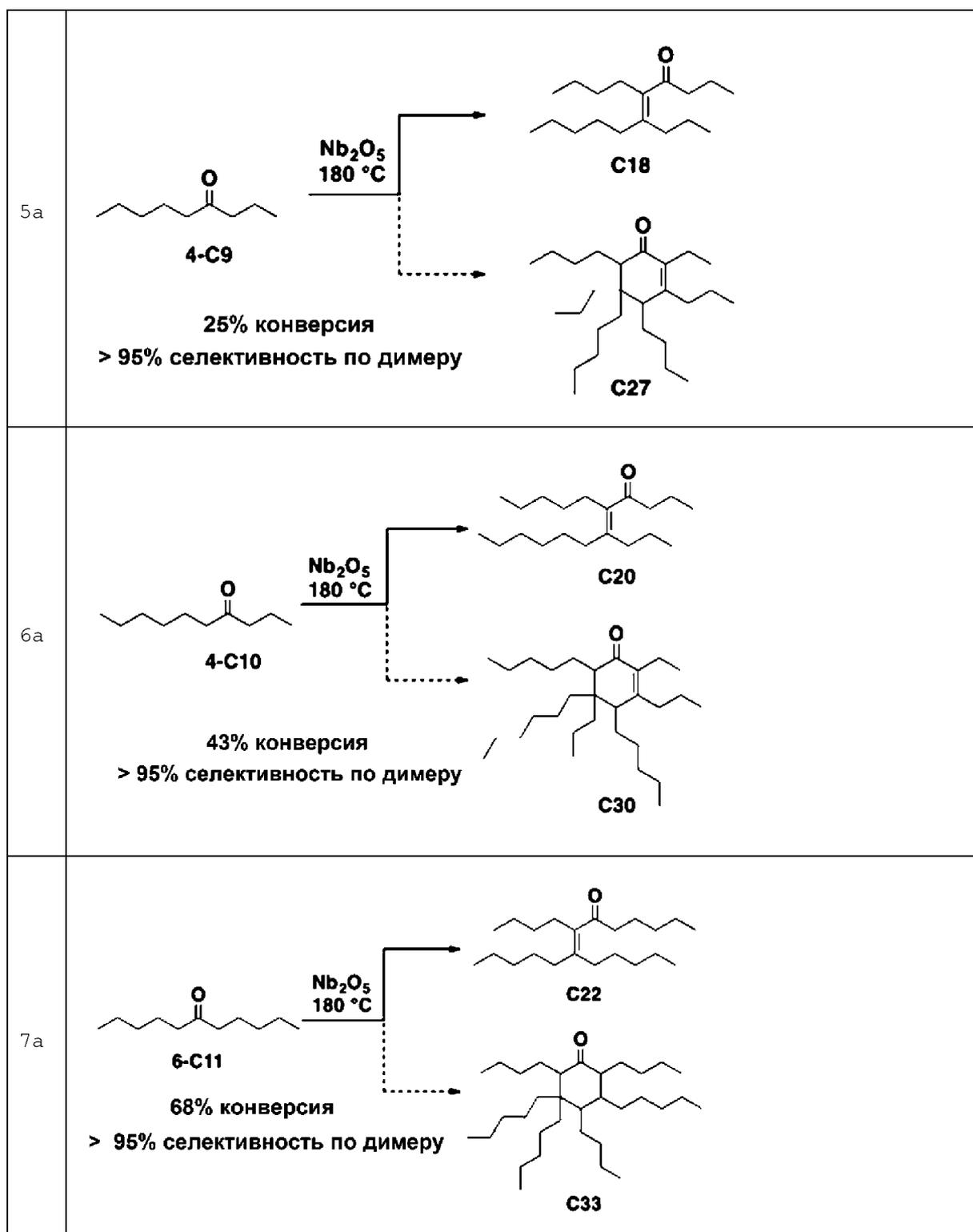
[0212] В этом примере проиллюстрирован синтез различных циклических и ациклических кетонов из различных алкилкетонов (не являющихся метилалкилкетонами).

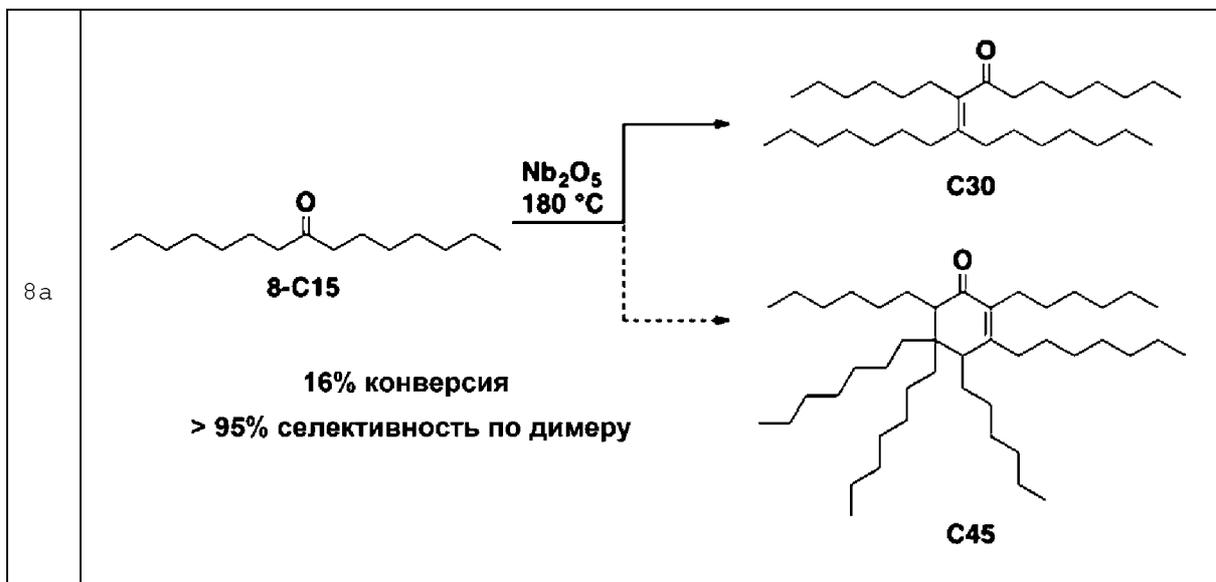
[0213] В таблице 4 приведены реакции, которые проводили в этом примере. Каждую реакцию проводили в соответствии с методикой, описанной выше в примере 8a, используя Nb₂O₅ в качестве катализатора и исходный кетон и температуру, указанные ниже для каждой схемы реакции. В таблице 4 для каждой реакции также приведены конверсия и селективность, которые определяли в соответствии с методикой, описанной выше в примере 8a.

Таблица 4.

№	Реакция
1a	<p> <chem>CCC(=O)CC</chem> 3-C5 </p> <p> $\xrightarrow[180\text{ }^\circ\text{C}]{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ </p> <p> <chem>CCC(=O)CC</chem> C10 </p> <p> <chem>CCC1=C(C)C(C)C(C)C1=O</chem> C15 </p> <p> 92% конверсия > 95% селективность по C10 + C15 кетонам C10 : C15 = 2,7 : 1 </p>



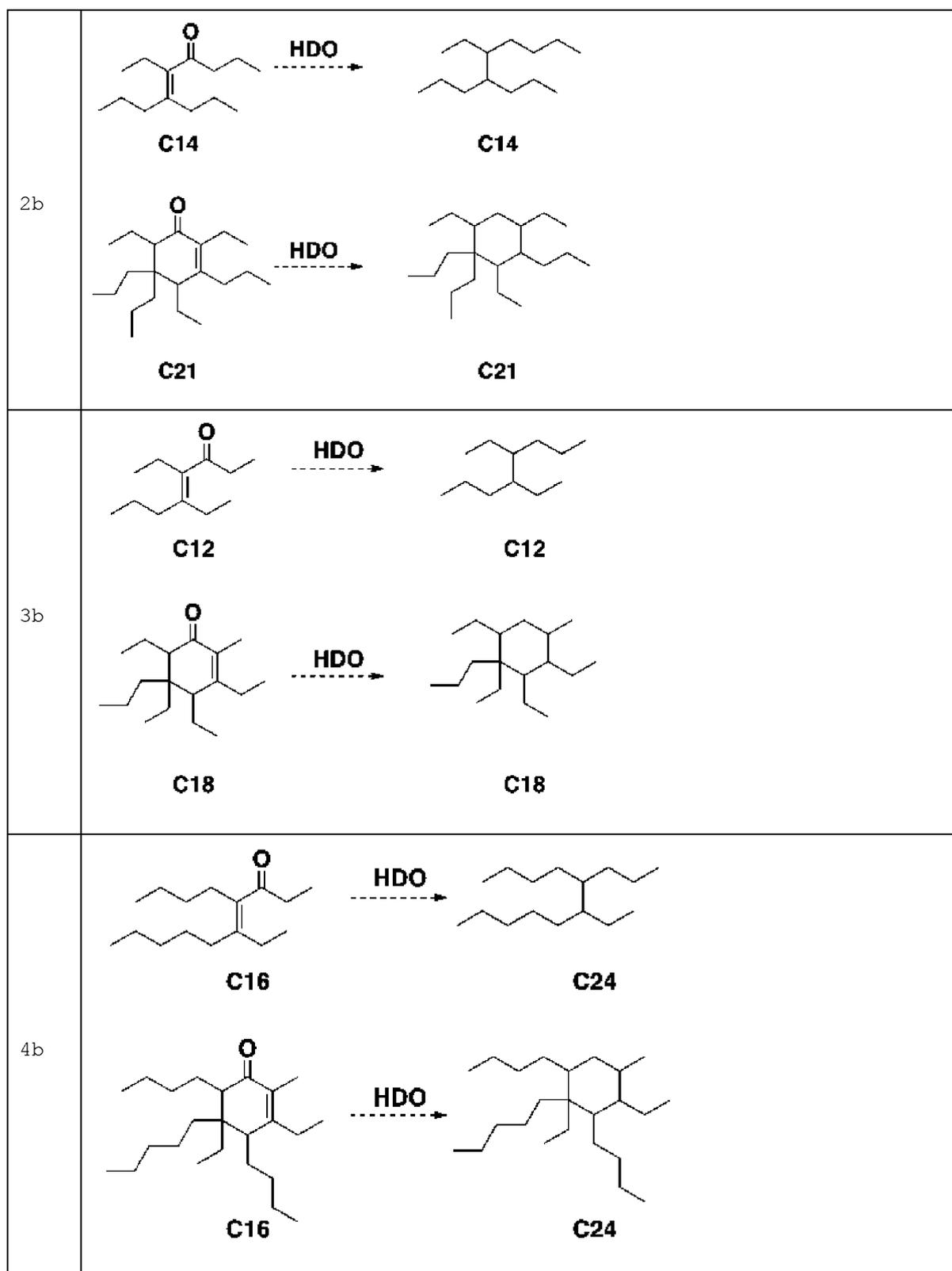


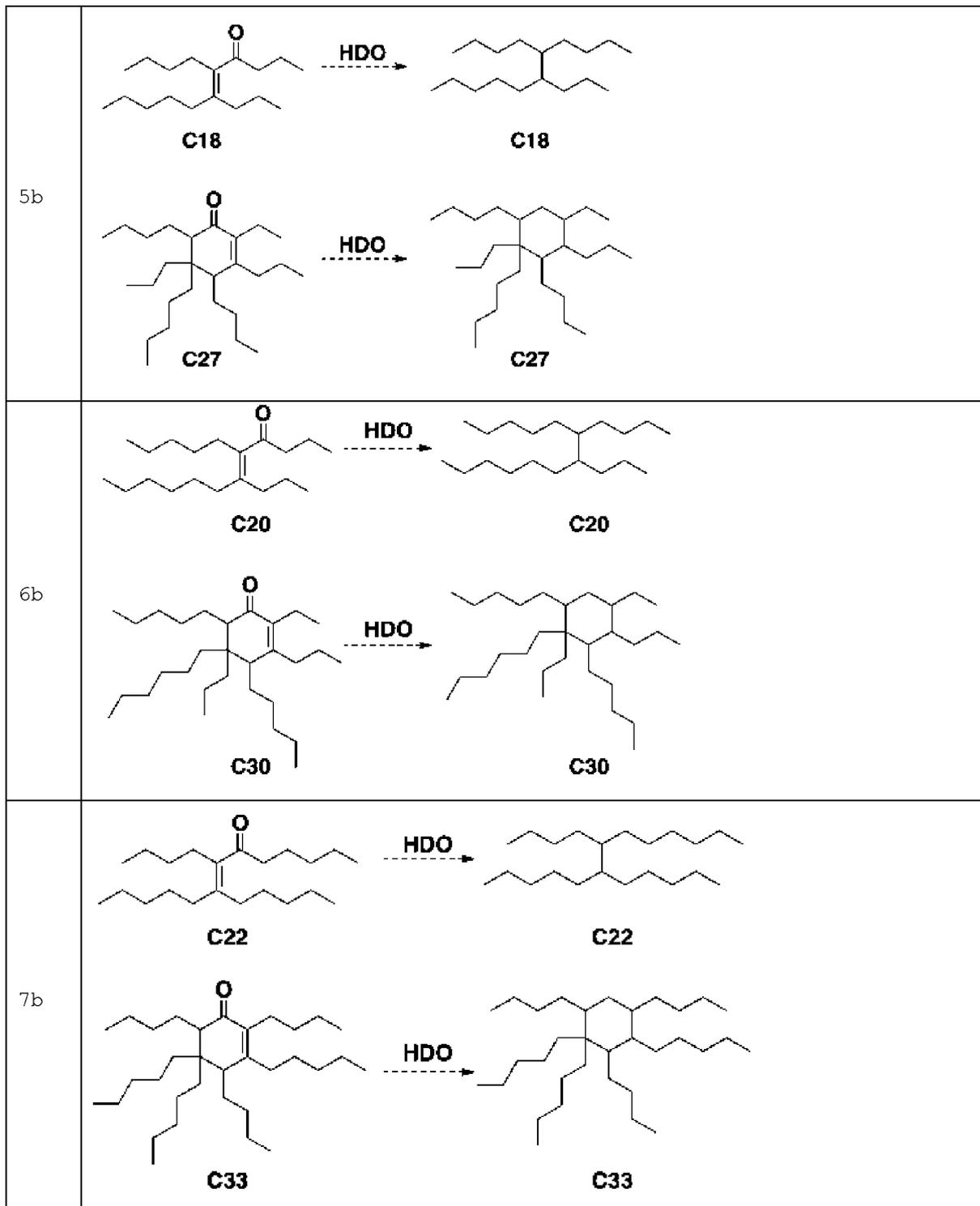


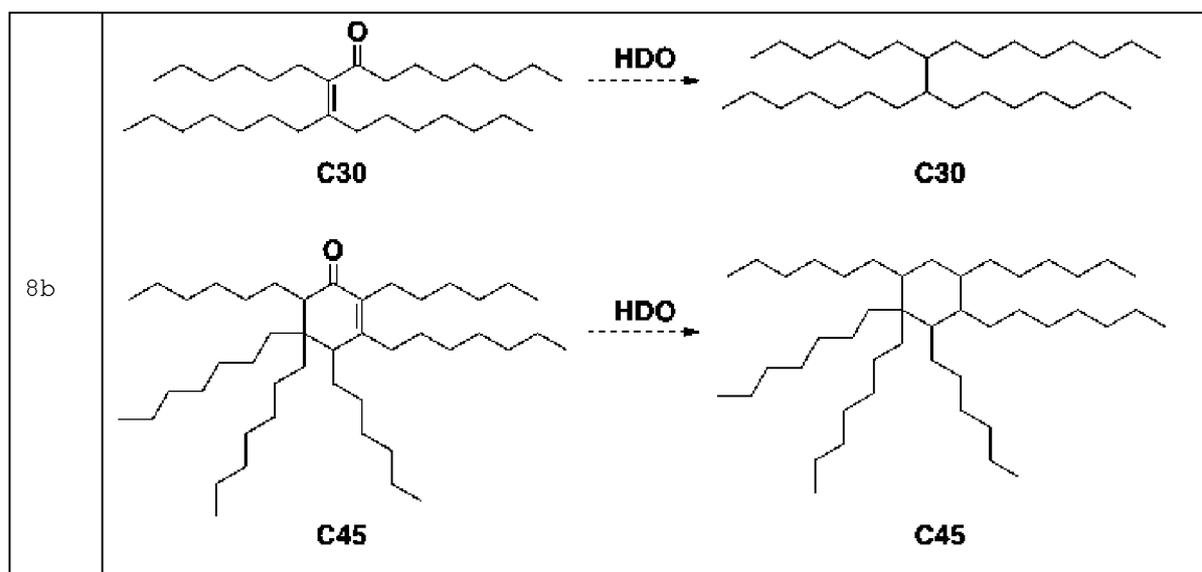
[0214] Циклические и ациклические кетоны, полученные в этом примере, могут быть затем подвергнуты гидродеоксигенированию, используя любые известные подходящие методы и методы, описанные в изобретении, для получения соответствующих им алканов. В таблице 5 приведены алканы, которые могут быть получены в результате проведения такой реакции гидродеоксигенирования (HDO).

Таблица 5.

№	Реакции гидродеоксигенирования (HDO)
1b	<p>C10 $\xrightarrow{\text{HDO}}$ C15</p>
	<p>C15 $\xrightarrow{\text{HDO}}$ C15</p>



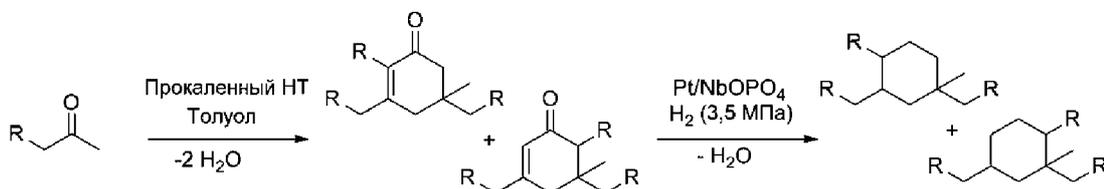




Пример 9

Синтез циклоалканов

[0215] 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

[0216] *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 гидроталькитом (2 г) в круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную магнитной мешалкой. Колбу, содержащую реакционную смесь, затем соединяли с насадкой Дина-Старка и кипятили при перемешивании (800 rpm) на предварительно нагретой масляной бане при 160°C в течение 3 часов. 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.

[0217] *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 масс.%, 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 часов. 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

[0218] 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,

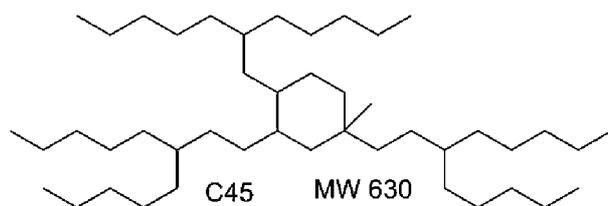
приведенных в таблице 6 ниже.

[0219] Реакции в этом примере проводили в соответствии с методикой, описанной в примере 1 выше, используя алкилкетоны, приведенные в таблице 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	C15; R ¹ =	C45	C45; R ^{1x} =изоундецил и его структурные изомеры
2	C9; R ¹ =	C27	C27; R ^{1x} =н-пентил и его структурные изомеры
3	C8; R ¹ =	C24	C24; R ^{1x} =н-бутил и его структурные изомеры

[0220] 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:

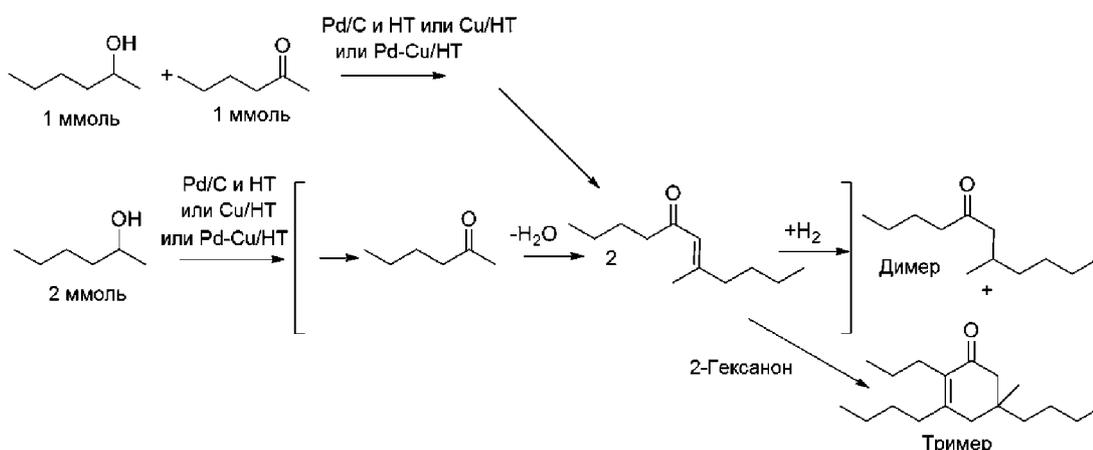


[0221] Было обнаружено, что синтезированный циклический алкан имеет температуру застывания, давление пара и устойчивость к окислению, подходящие в случае применения в качестве смазочного материала.

Пример 11

Димеризация и тримеризация 2-гексанона и 2-гексанола

[0222] Этот пример иллюстрирует использование 2-гексанона и 2-гексанола для получения циклических и ациклических алканов.



[0223] 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 часов. 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.

[0224] В таблицах 7 и 8 ниже приведены данные для двух реакций, проведенных в этом примере, в том числе используемое количество 2-гексанола и 2-гексанола, и количество и тип используемого катализатора, а также наблюдаемое распределение полученных димера и тримера.

Таблица 7.

№	2-Гексанон	2-Гексанола	Катализатор (1 моль.%)	НТ (мг)	2-Гексанон	2-Гексанола	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/НТ	135	6,1	20,0	42,9	22,9	91,9
4	0	2 ммоль	Cu/НТ	135	0,5	89,9	0,0	0,1	90,5
5	1 ммоль	1 ммоль	Pd-Cu/НТ	160	11,4	7,5	53,1	20,2	92,1
6	0	2 ммоль	Pd-Cu/НТ	160	6,4	8,6	79,4	0,5	95,0

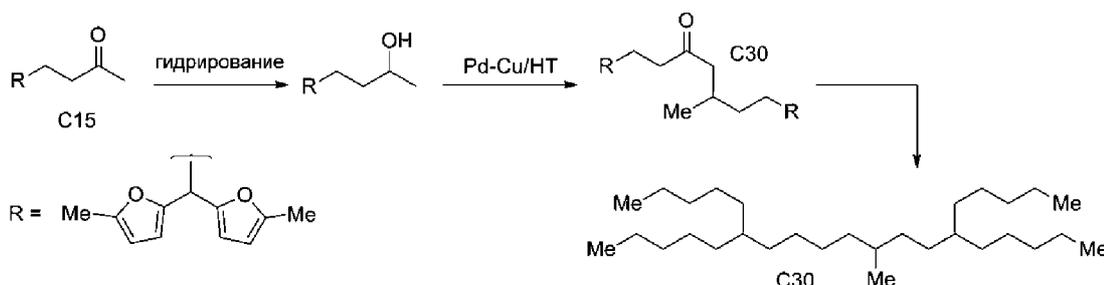
Таблица 8.

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

Пример 12

Димеризация вторичного спирта с получением ациклического кетона

[0225] В этом примере иллюстрируется использование вторичного спирта для получения ациклического кетона.



[0226] *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 газообразным 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 часов. 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.

[0227] *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 часов. 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.

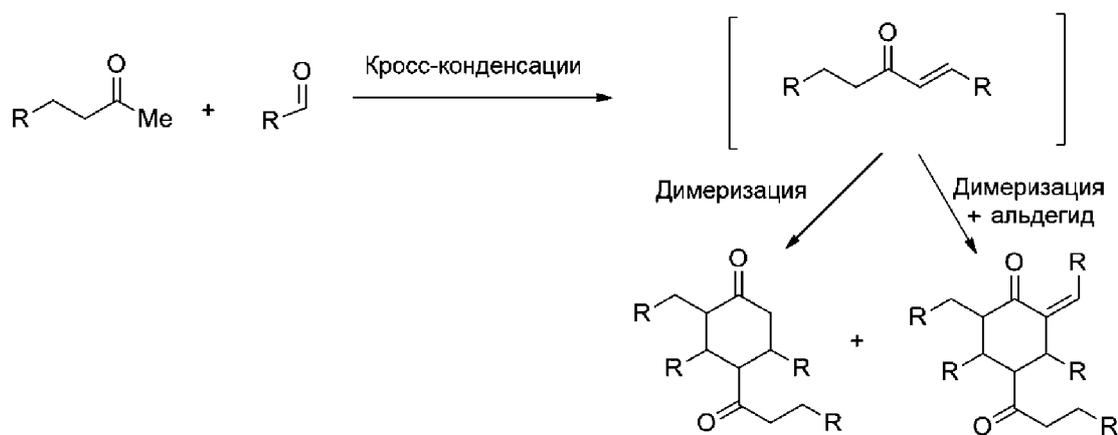
[0228] *Стадия гидродеоксигенирования:* Раствор ациклических кетонов (2 ммоль) в октане (8 мл) загружали вместе с Pt/NbOPO₄ (2 масс.%, 100 мг, 0,01 ммоль Pt) в реактор Парра объемом 25 мл. Реактор герметизировали, продували последовательно газообразным азотом при давлении 3,45 МПа (2 раза) и газообразным 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 часов. 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

[0229] Этот пример иллюстрирует использование вторичного спирта для получения ациклического кетона, подходящего для применения в качестве смазочного материала.



[0230] 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 часов. 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.

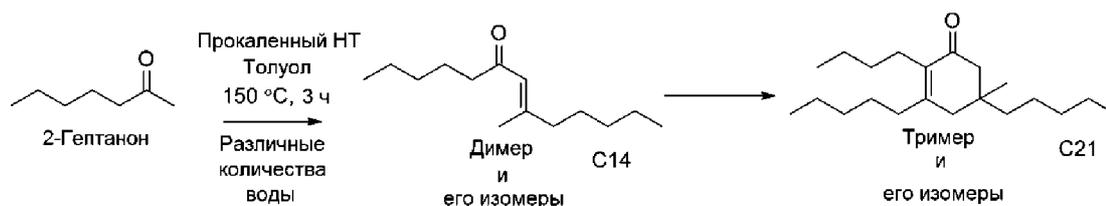
Таблица 9.

Реакция	Продукт димеризации кетона	Продукт димеризации кетона и альдегида

R =	C26	C31
R = Me	C30	C36
R = Me и	C28	C33 или C34

Пример 14**Влияние воды**

[0231] Этот пример иллюстрирует влияние воды при превращении алкилкетонов в продукты тримеризации и димеризации кетонов.



[0232] 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 часа). 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 масс.% воды. Массовый % воды рассчитывали следующим образом:

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

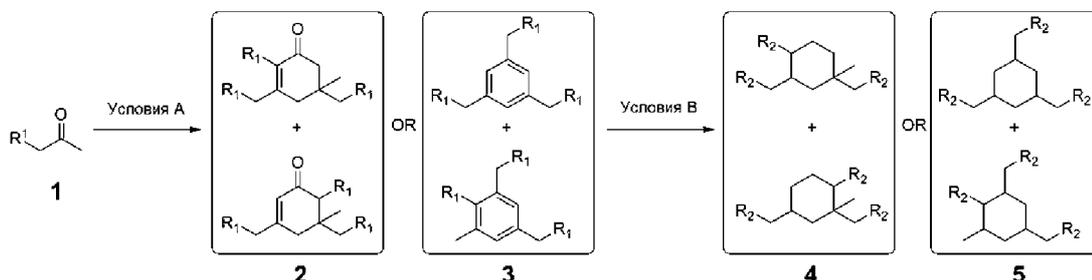
[0233] Результаты, отражающие влияние воды на образование продуктов, представлены на фигуре 6.

Пример 15

Скрининг исходных алкилкетонов, катализаторов и условий для синтеза циклоалканов

[0234] 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).



[0235] *Приготовление катализаторов - MgAlO*: для приготовления катализатора MgAlO, выпускаемый промышленностью синтетический гидроталькит (Mg/Al=3:1) прокаливали при 700°C в течение 2 часов в неподвижном воздухе, повышая температуру со скоростью 2°C/мин.

[0236] *Приготовление катализаторов - 4 масс.% Ta₂O₅/SBA-15*: катализатор 4 масс.% Ta₂O₅/SBA-15 приготавливали методом пропитки по влагоемкости, используя синтезированный SBA-15. Сначала, этоксид 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 часов, затем прокаливали при 450°C в течение 4 часов, повышая температуру со скоростью 5°C/мин.

[0237] *Приготовление катализаторов - 2 масс.% Pt/NbOPO₄*: для приготовления катализатора 2 масс.% 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 часов. 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 часов в трубчатой печи, повышая температуру со скоростью

2°C/мин. Поддерживали скорость подачи водорода 50 мл/мин в течение всего времени проведения реакции.

[0238] Все другие используемые катализаторы приобретали у фирм-производителей.

[0239] *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 часов 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.*

[0240] *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 таблице 10. Образующуюся в качестве побочного продукта воду непрерывно 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.

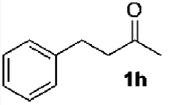
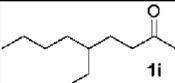
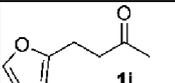
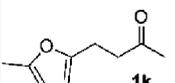
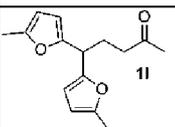
Самоконденсация кетонов с образованием ароматических соединений (3): проводили ряд реакций самоконденсации, используя катализатор 4 масс.% Ta₂O₅/SBA-15, приготовленный, как

описано выше. Для каждой реакции, катализируемой с помощью Ta₂O₅/SBA-15, использовали кетон, растворители, загрузку катализатора, реактор и условия, описанные в таблице 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 таблице 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.

[0241] *Гидрирование смесей продуктов конденсации с образованием смесей циклических алкенов:* проводили ряд реакций гидрирования, используя смеси продуктов конденсации, растворители, катализаторы, реактор и условия, описанные в таблице 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 таблицы 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.

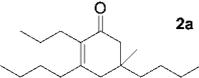
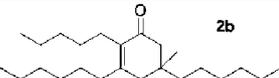
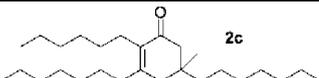
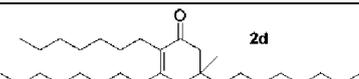
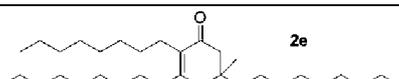
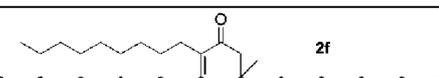
Вход	Кетон (C _n)	Условия А ^[a]	Продукт конденсации (C _{3n})	Условия В ^[b]	Циклический алкан (C _{3n})
1	1a (C ₆) R ¹ =н-пропил	MgAlO ^[c] , 160°C, 3 ч	2a (C ₁₈) R ¹ =н-пропил	Pt/NbOPO ₄ ^[e] , H ₂ (3,45 МПа), 160°C, 6 ч	4a (C ₁₈) R ² =н-пропил
2	1a (C ₆) R ¹ =н-пропил	Ta ₂ O ₅ /SBA-15 ^[d] , 200°C, 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] , H ₂ (3,45 МПа), 160°C, 6 ч	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] , H ₂ (3,45 МПа), 200°C, 12 ч	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	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] , H ₂ (3,45 МПа), 160°C, 6 ч	4i (C ₃₃) R ² =2-этилгексил
7	 1j (C ₈) и  1k (C ₉)	MgAlO ^[c] , 160°C, 16 ч	2j (C ₂₄) R ¹ =фурфурил и 2k (C ₂₇) R ¹ =5-метилфурфурил	Pd/C ^[i] , H ₂ (2,4 МПа), 100°C, 5 ч и затем Pt/NbOPO ₄ ^[f] , H ₂ (3,45 МПа), 220°C, 6 ч	4j Е 4b (C ₂₄) и 4k Е 4c (C ₂₇) R ² =н-гексил
8	 1l (C ₁₅)	MgAlO ^[c, k] , 190°C, 16 ч	2l (C ₄₅) R ¹ =2,2-бис(5-метилфуран-2-ил)этил	Pd/C ^[j] , H ₂ (2,4 МПа), 100°C, 5 ч и затем Pt/NbOPO ₄ ^[g] , H ₂ (3,45 МПа), 250°C, 6 ч	4l (C ₄₅) R ² =2-пентилгептил

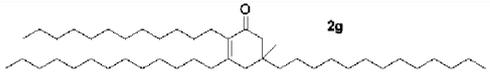
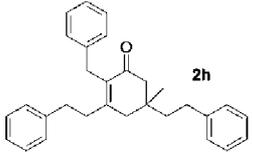
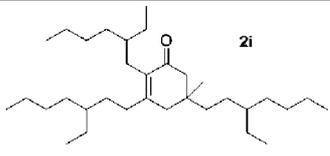
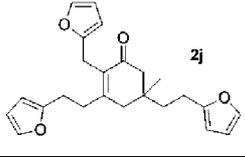
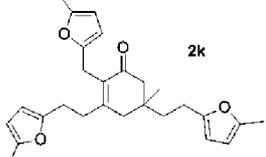
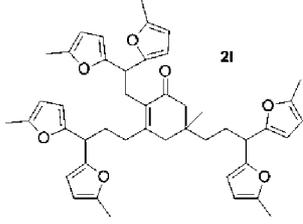
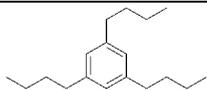
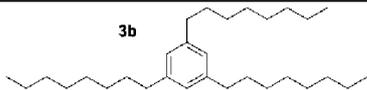
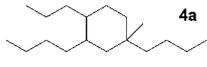
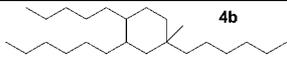
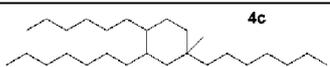
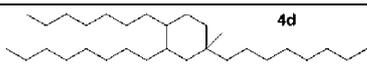
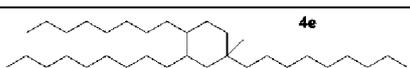
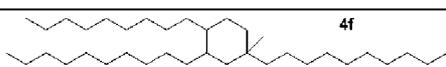
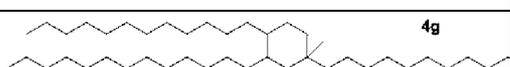
9	1d (C ₁₀)	Ta ₂ O ₅ /SBA-15 ^[d] , 230°C, 24 ч	3b (C ₃₀) R ¹ =н-гептил	Rh/C ^[h] , H ₂ (6,9 МПа), 200°C, 24 ч	5b (C ₃₀) R ² =н-гептил
---	-----------------------	---	--	---	--

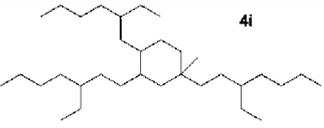
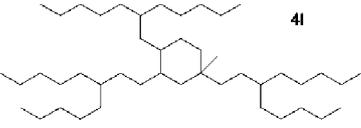
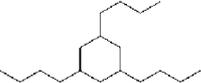
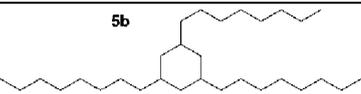
^[a]Для входов таблицы 1 и 3–8 реакции проводили в аппарате Дина-Старка; для входов таблицы 2 и 9 реакции проводили в реакторе Парра; для входов таблицы 1–7 и 9 в качестве растворителя использовали толуол; для входа таблицы 8 в качестве растворителя использовали смесь ксилолов. ^[b] Реакции гидрирования проводили в реакторе Парра, используя в качестве растворителя октан. ^[c] 50 масс. % катализатора относительно субстрата. ^[d] 20 масс. %. ^[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.

[0242] *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 таблице 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

	$C_{45}H_{86}O$	642,6679 [M] ⁺	642,6684 [M] ⁺ , EI
	$C_{30}H_{32}O$	409,2531 [M+H] ⁺	409,2529 [M+H] ⁺ , ESI
	$C_{33}H_{62}O$	474,4801 [M] ⁺	474,4798 [M] ⁺ , EI
	$C_{24}H_{26}O_4$	379,1909 [M+H] ⁺	379,1905 [M+H] ⁺ , ESI
	$C_{27}H_{32}O_4$	421,2379 [M+H] ⁺	421,2377 [M+H] ⁺ , ESI
	$C_{45}H_{50}O_7$	703,3635 [M+H] ⁺	703,3632 [M+H] ⁺ , ESI
	$C_{18}H_{30}$	246,2348 [M] ⁺	246,2346 [M] ⁺ , EI
	$C_{30}H_{54}$	414,4226 [M] ⁺	414,4229 [M] ⁺ , EI
	$C_{18}H_{36}$	252,2817 [M] ⁺	252,2815 [M] ⁺ , EI
	$C_{24}H_{48}$	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**

[0243] 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.

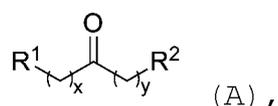
[0244] Прокаленный гидроталькит приготавливали, как описано в примере 1 выше. В круглодонную колбу объемом 250 мл загружали 15 г прокаленного гидроталькита, 52 г 2-гептанона и большую магнитную мешалку. К колбе подсоединяли пустую ловушку Дина-Старка и холодильник, и установку нагревали до 210°C при 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, где контактирование, по меньшей мере, одного кетона с катализатором приводит к получению, по меньшей мере, одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его изомеров, из, по меньшей мере, части, по меньшей мере, одного кетона, где

по меньшей мере, один кетон, независимо имеющий структуру, описываемую формулой (A), представляет собой:



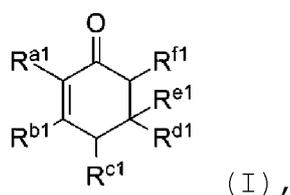
где

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;

каждый x и y независимо представляет собой целое число, большее или равное 1, при условии, что, когда x и y оба представляют собой 1, или R^1 или R^2 не являются H;

циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (I), представляет собой:



или любые его изомеры, где

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

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

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

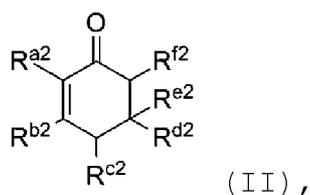
R^{d1} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

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

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

циклический кетон, имеющий структуру, описываемую формулой

(II), представляет собой:



или любые его изомеры, где

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

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

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

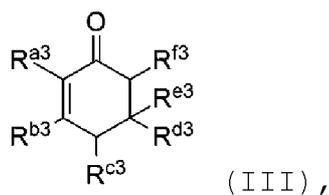
R^{d2} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

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:



или любые его изомеры, где

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

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

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

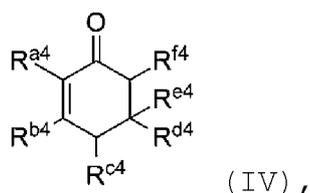
R^{d3} представляет собой $-(CH_2)_xR^1$;

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:



или любые его изомеры, 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 $-(CH_2)_{x-1}R^1$.

2. Способ по п. 1, где контактирование, по меньшей мере, одного кетона с катализатором дополнительно приводит к образованию воды в процессе образования, по меньшей мере, одного циклического кетона, и способ дополнительно включает регулирование количества воды, присутствующей в реакционной смеси.

3. Способ по п. 2, где

регулирование количества воды, присутствующей в реакционной смеси, включает удаление, по меньшей мере, части воды, присутствующей в реакционной смеси; или

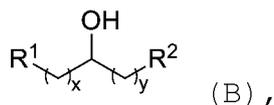
количество воды, присутствующей в реакционной смеси, составляет менее 5 масс.%;

или его комбинация.

4. Способ получения, по меньшей мере, одного циклоалкана, включающий гидродеоксигенирование, по меньшей мере, одного циклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (I), (II), (III) или (IV), или любых его изомеров, полученных способом по п. 1-3, с получением, по меньшей мере, одного циклоалкана.

5. Способ получения, по меньшей мере, одного ациклического кетона, включающий контактирование, по меньшей мере, одного кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (A), с катализатором в присутствии H_2 или, по меньшей мере, одного вторичного спирта, с получением, по меньшей мере, одного ациклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой

спирт независимо имеет структуру, описываемую формулой (B):



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,

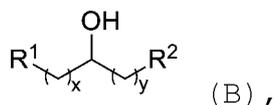
где каждый R^t независимо представляет собой незамещенный алифатический радикал, замещенный алифатический радикал, незамещенный арил, замещенный арил, незамещенный гетероарил, замещенный гетероарил, незамещенный алицикл, замещенный алицикл, незамещенный гетероцикл или замещенный гетероцикл;

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

7. Способ получения, по меньшей мере, одного ациклического кетона, включающий контактирование, по меньшей мере, одного спирта, независимо имеющего структуру, описываемую формулой (B), с катализатором с получением, по меньшей мере, одного ациклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), где

катализатор представляет собой гетерогенный металлический катализатор;

по меньшей мере, один спирт, независимо имеющий структуру, описываемую формулой (B), представляет собой:



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

оксид металла;
 неоксид металла;
 нанесенный ион щелочного металла;
 оксид металла с нанесенной ионной жидкостью; или
 алюмофосфат,
 или любые их комбинации.

12. Способ по любому одному из пп. 1-10, где катализатор включает:

апатит;
 сепиолит;
 хризотил;
 цеолит;
 мезопористый диоксид кремния;
 гидроталькит; или
 синтетический тальк,
 или любые их комбинации.

13. Способ по любому одному из пп. 1-10, где катализатор включает оксид щелочного металла, оксид щелочноземельного металла, неоксид металла, оксид переходного металла или оксид редкого металла или любые их комбинации.

14. Способ по любому одному из пп. 1-10, где катализатор включает Mg, Ti, Sr, Ca, Si, Al, La, Zr, Na, K, Pd, Cu или сплав Pd-Cu или любые их комбинации.

15. Способ по любому одному из пп. 1-10, где катализатор включает:

MgO, MgAlO, SrO, BaO, CaO, ZnO, La₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Ta₂O₅, Cs₂ONb₂O₃, ThO₂, HfO₂, CeO₂, Sc₂O₃, V₂O₅, 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/NH₄-β цеолит, оксид калия, нанесенный на цеолит Y, имид лантанида на цеолите или нитрид на цеолите;

Na/SiO₂ Pd/Na/SiO₂, Na/Ca/SiO₂, Na/Ca/SiO₂ или Cs/SiO₂;
 гидроксипатит, фторпатит или третбутоксипатит;
 Pd/C, Pd/HT, Cu/HT, Pd-Cu/HT, KF/Al₂O₃, Zr-Ti-O, Mg-Zr-O,
 SrTiO₃, LaAlMgO, SiO₂-NHMe, SiO₂-NHMe₂, SiO₂-Al₂O₃;
 KF, нанесенный на оксид алюминия,
 аморфный алюмофосфат (ALPO); или
 Mg₃(OH)₄Si₄O₅ или кобальт(II)-замещенный хризотил,
 или любые их комбинации.

16. Способ по любому одному из пп. 1-10, где катализатор включает:

оксид Mn, оксид Cr, оксид Y, оксид Yb, оксид Mo или оксид W;

гидроталькит или цеолит, импрегнированные с помощью Cs₂CO₃ или KOH;

MgO, импрегнированный с помощью ионной жидкости;

ионная жидкость, нанесенная на MgO;

аминофункционализированный мезопористый диоксид кремния (MCM-41);

модифицированный мезопористый диоксид кремния (SBA-15);

неоксид, нанесенный на оксид алюминия; или

органосиликат магния,

или любые их комбинации.

17. Способ по любому одному из пп. 1-10, где катализатор включает гидроталькит.

18. Способ по п. 17, где гидроталькит является прокаленным.

19. Способ по любому одному из пп. 1-10, где катализатор имеет от 0,25 моль.% до 2 моль.% основных центров.

20. Способ по любому одному из пп. 1-19, где

(i) когда x и y оба представляют собой 1, или R¹ или R² представляет собой незамещенный алкил;

(ii) когда x и y оба представляют собой 1, R¹ представляет собой незамещенный алкил, и R² представляет собой H; или

(iii) каждый R¹ и R² независимо представляет собой H или незамещенный алкил.

21. Способ по любому одному из пп. 1-19, где

R^1 представляет собой:

H,

незамещенный фенил,

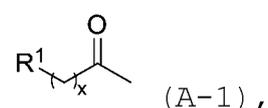
незамещенный фуран,

фуран, замещенный с помощью алкила, или

$-CH(R^t)_2$, где R^t каждый независимо представляет собой незамещенный фуран или фуран, замещенный с помощью алкила;

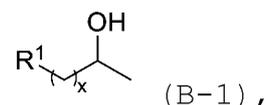
R^2 представляет собой H.

22. Способ по любому одному из пп. 1-6, 8-19, 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, большее или равное 2.

23. Способ по любому одному из пп. 6-19, где, по меньшей мере, один из спиртов, независимо имеющий структуру, описываемую формулой (B), представляет собой спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (B-1):

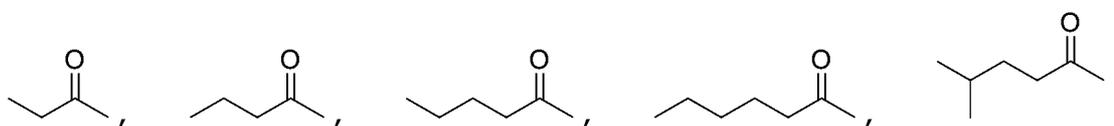


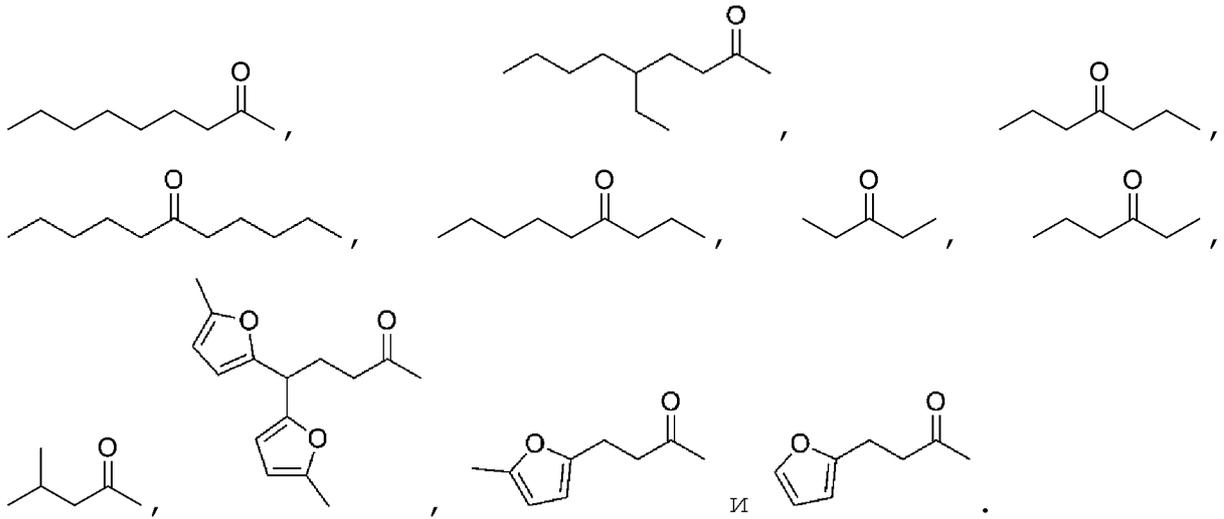
где x представляет собой целое число, большее или равное 1.

24. Способ по п. 22 или 23, где R^1 представляет собой H или незамещенный алкил.

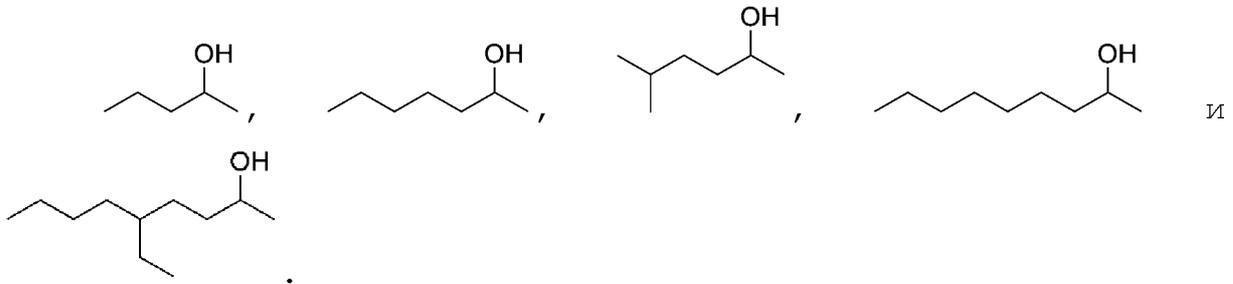
25. Способ по любому одному из пп. 1-24, где x представляет собой число от 3 до 45, от 3 до 21, 3, 5, 7, или 9.

26. Способ по любому одному из пп. 1-6, 8-19, где, по меньшей мере, один кетон, имеющий структуру, описываемую формулой (A), выбирают из группы, состоящей из



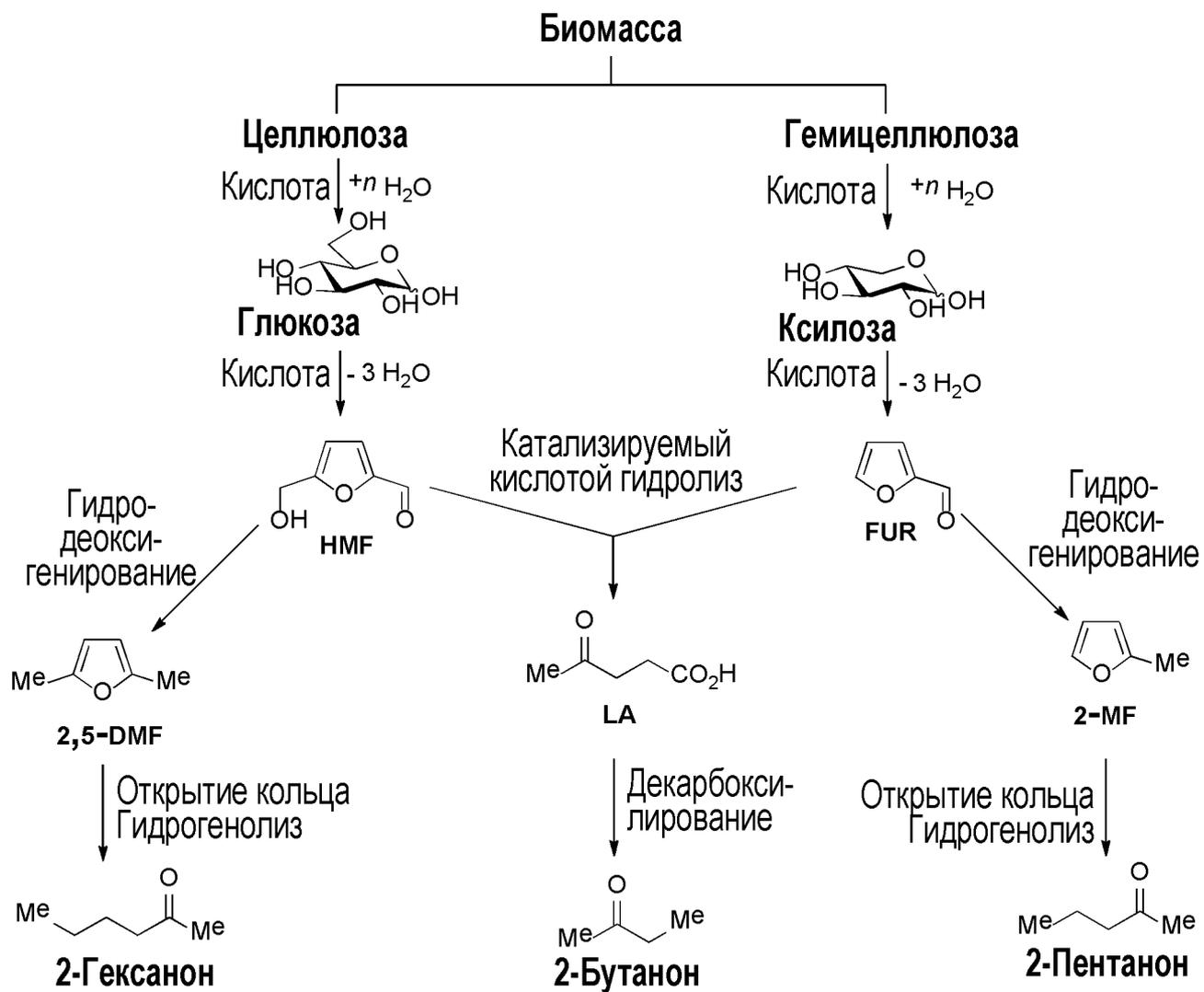


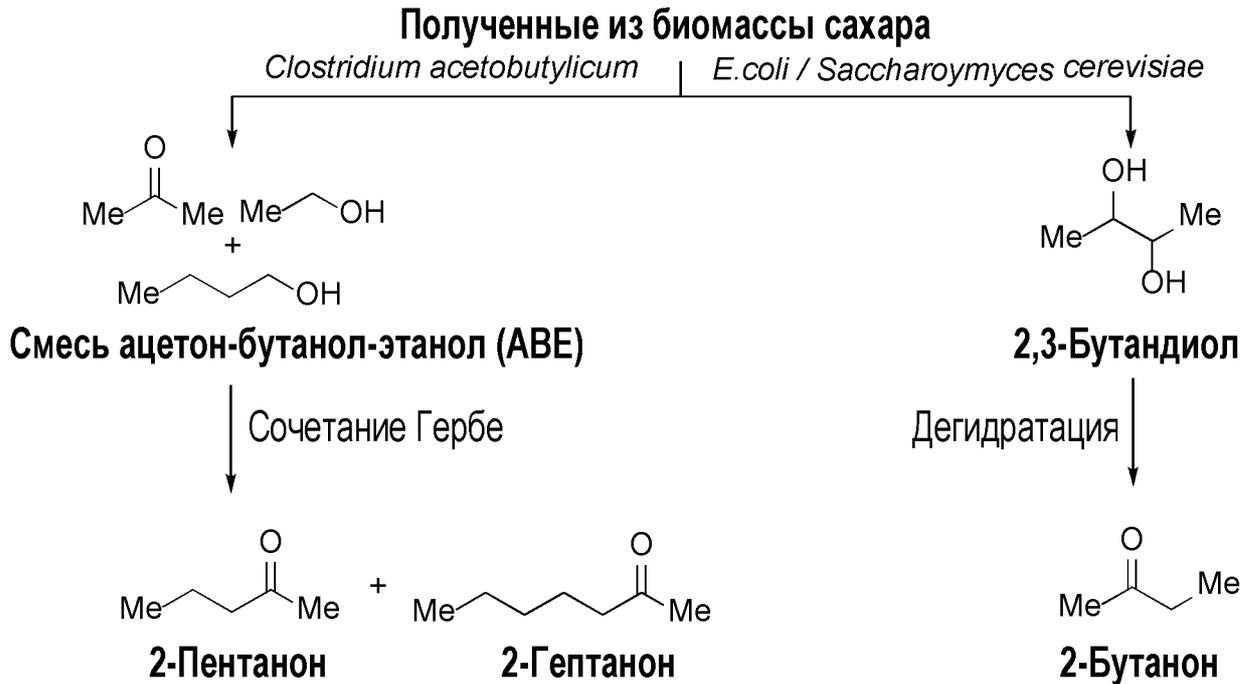
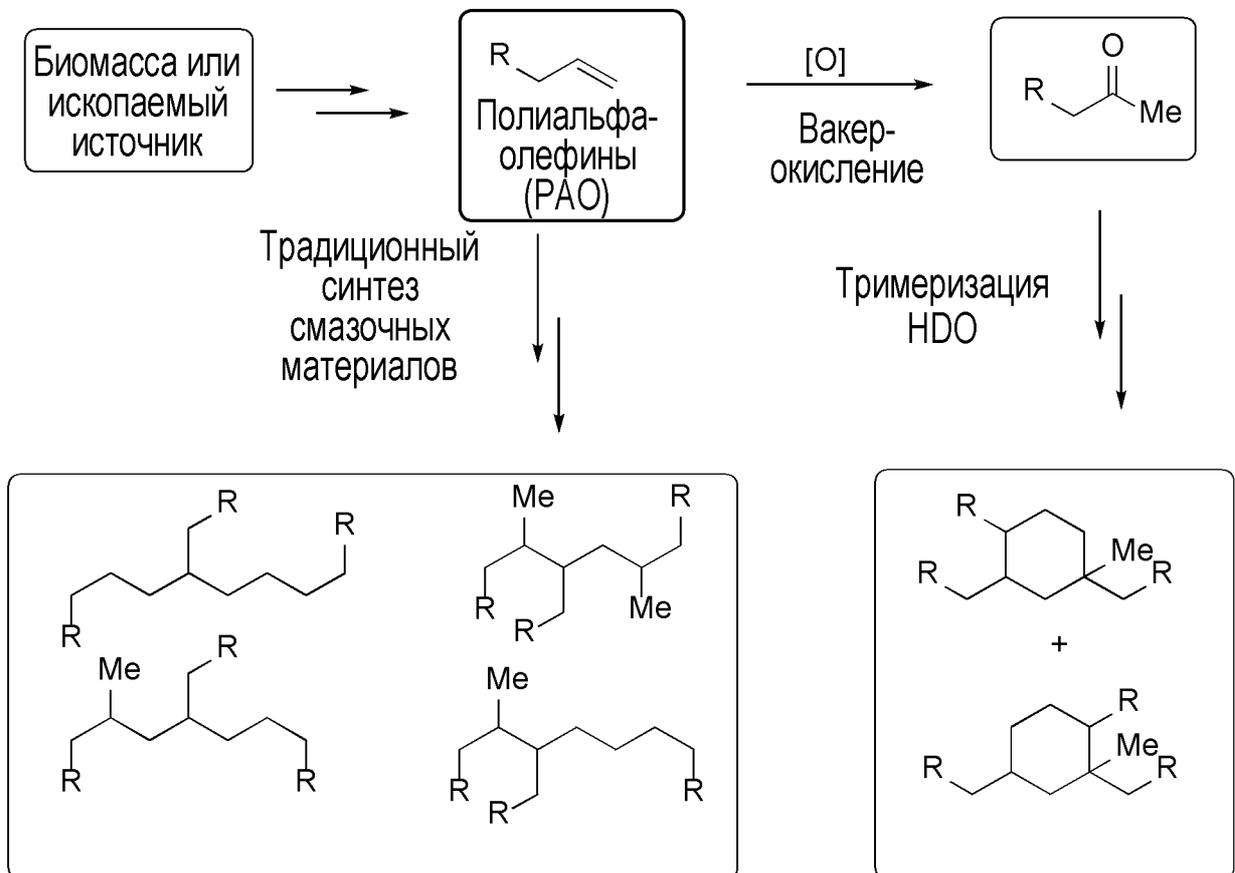
27. Способ по любому одному из пп. 6-19, где, по меньшей мере, один спирт, имеющий структуру, описываемую формулой (B), выбирают из группы, состоящей из:

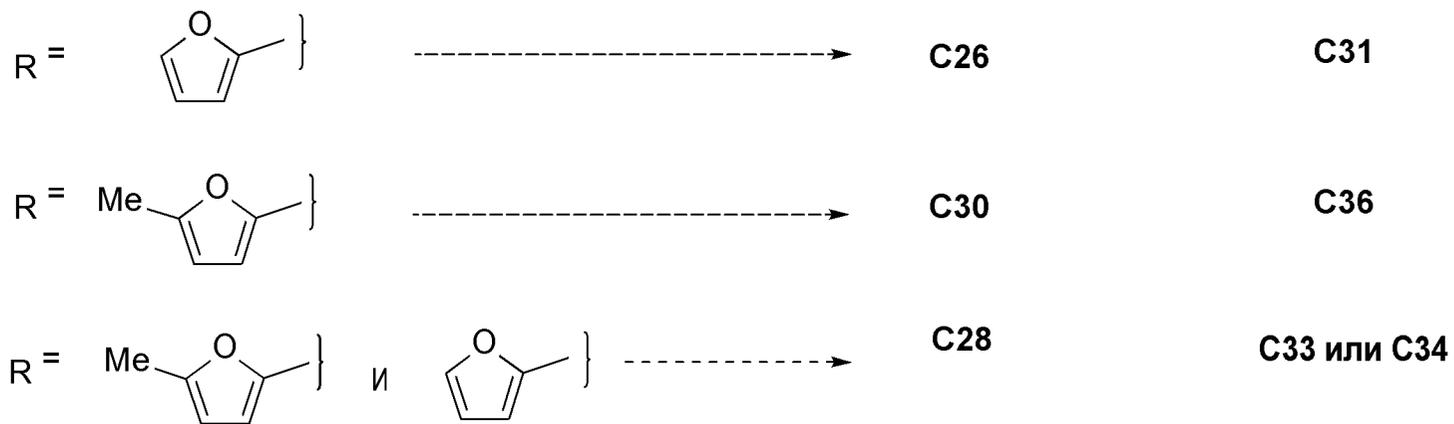
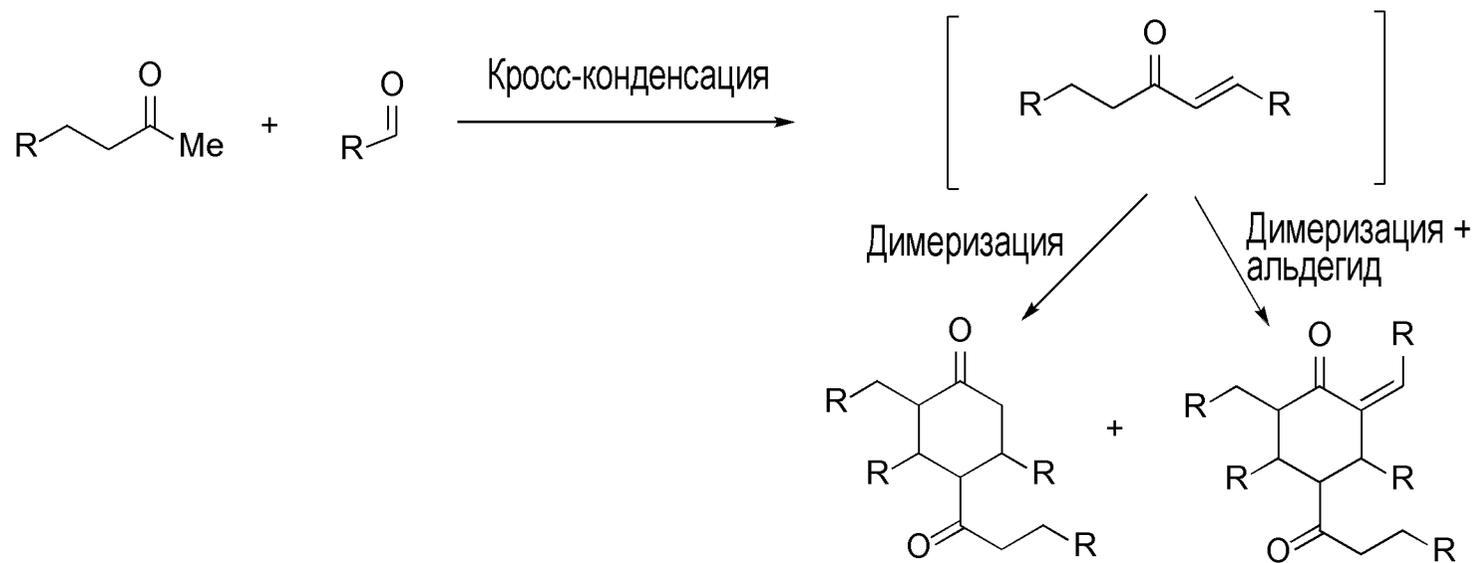


28. Способ получения, по меньшей мере, одного алкана, включающий гидродеоксигенирование, по меньшей мере, одного ациклического кетона, имеющего структуру, описываемую формулой (L-I) или (L-II), полученного способом по любому одному из пп. 6-20, с получением, по меньшей мере, одного алкана.

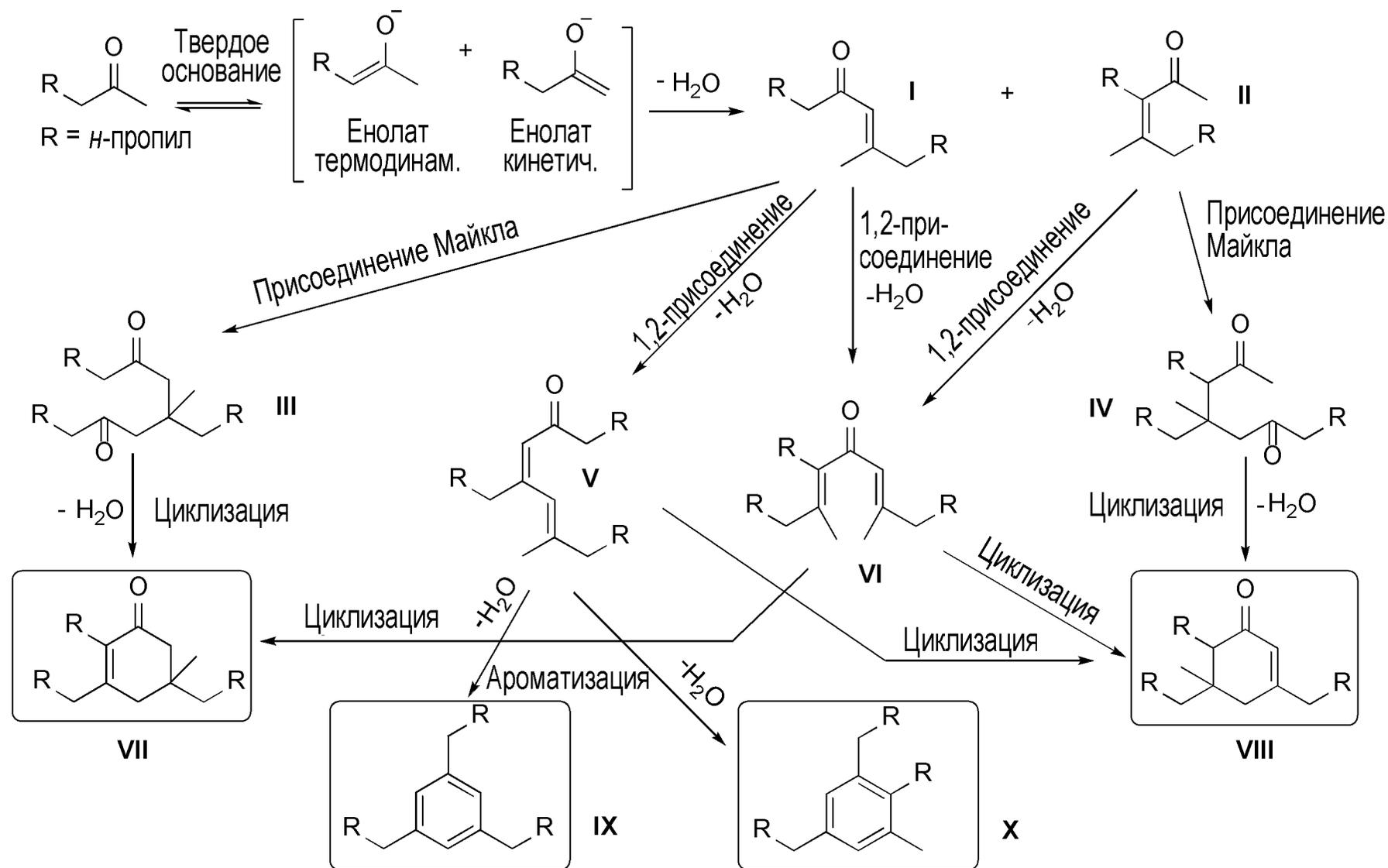
По доверенности



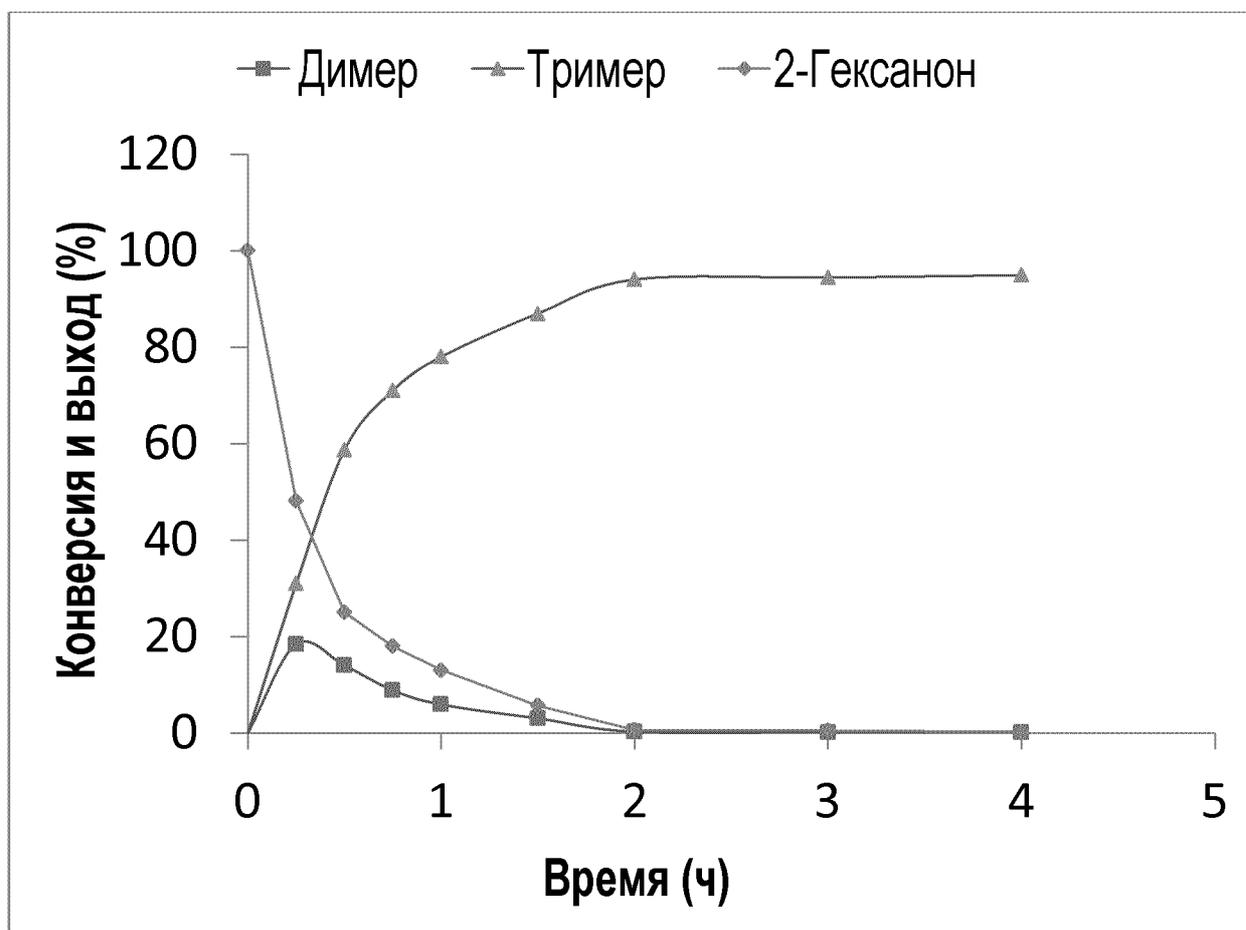
**ФИГ.1В****ФИГ.1С**



ФИГ.2

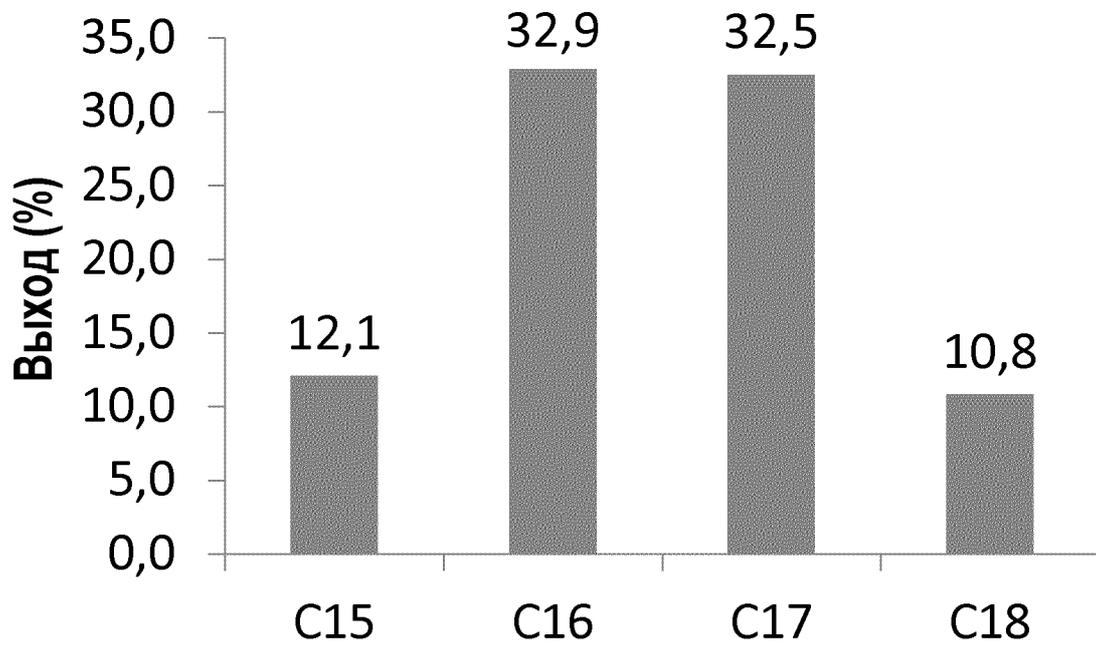


ФИГ.3

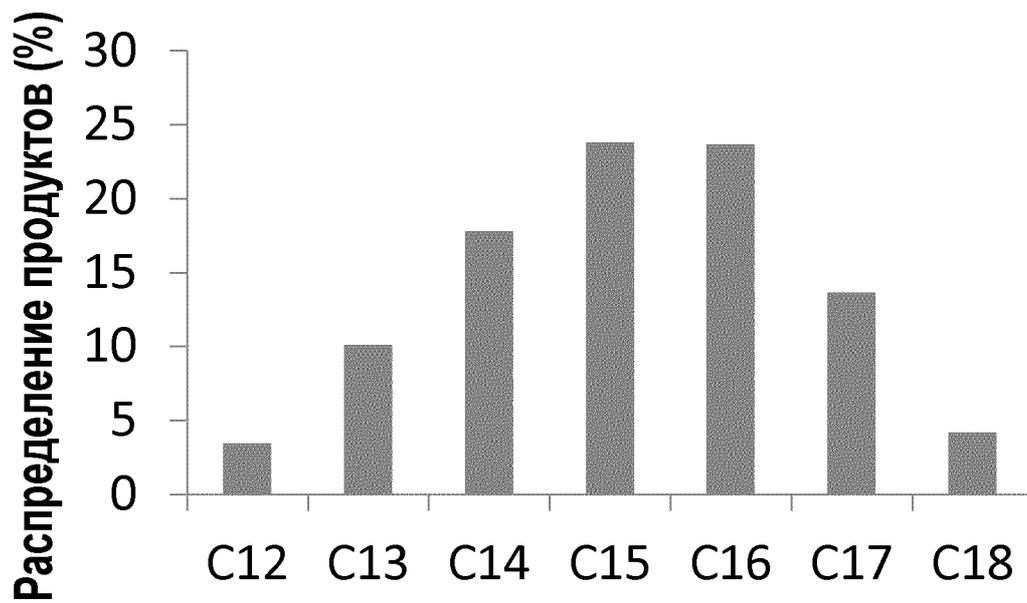


ФИГ.4

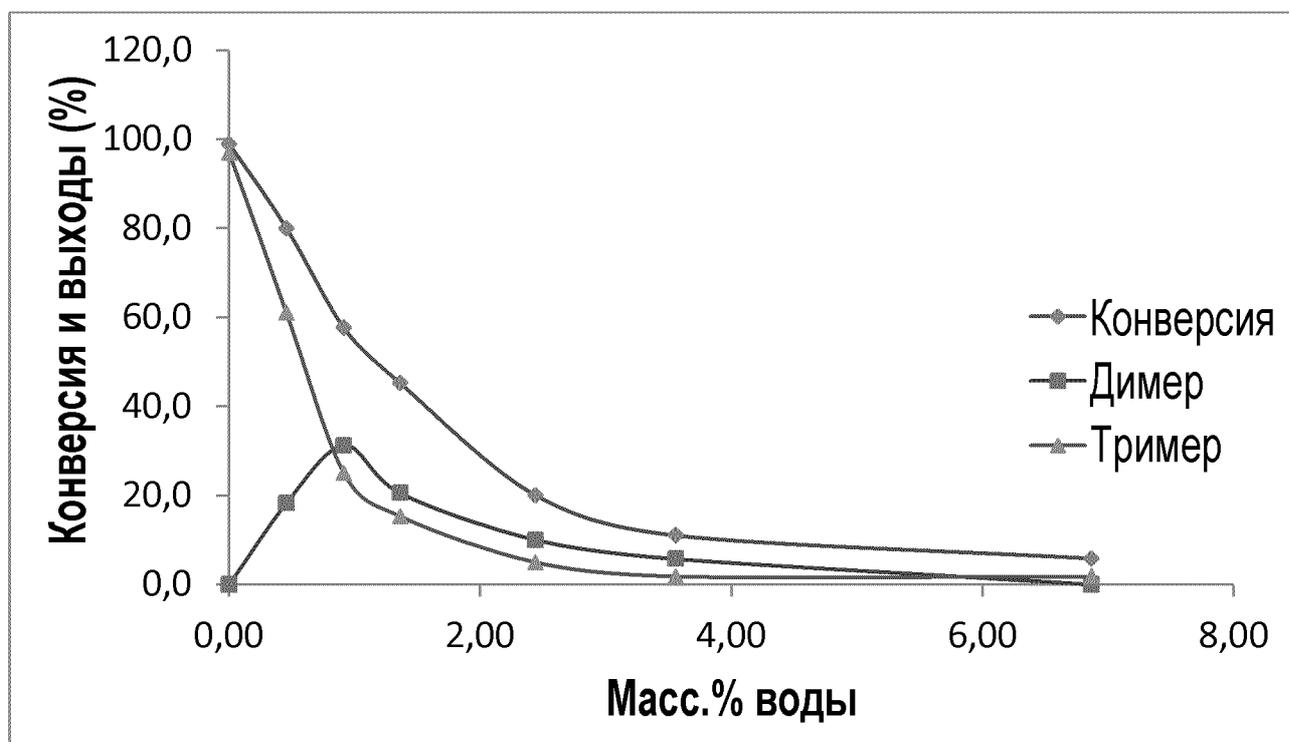
6/7



ФИГ.5А



ФИГ.5В



ФИГ.6