

УДК 544.47+546.92+547.6+547.594.3+544.412.1

## САМОКОНДЕНСАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНА В СРЕДЕ АЗОТА И ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

© 2024 г. Л. А. Куликов<sup>1, \*</sup>, Ш. Лян<sup>1</sup>, Н. А. Синикова<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: mailforleonid@mail.ru

Поступила в редакцию 22 ноября 2024 г.

После доработки 12 декабря 2024 г.

Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

В работе изучено протекание реакции самоконденсации циклогексанона в присутствии катализаторов на основе сульфированных пористых ароматических каркасов типа PAF-30-SO<sub>3</sub>H, содержащих 2.5–7.5 мас.% серы, а также платинового катализатора PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%)–Pt(1%). Установлена зависимость состава образующихся продуктов от содержания серы в катализаторах, а также от температуры и времени реакции. Показана возможность получения бициклогексила при самоконденсации циклогексанона в присутствии катализатора PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%)–Pt(1%) и проведено сравнение выходов данного продукта при проведении реакции в ступенчатом режиме (конденсация–гидрирование) и в режиме последовательных химических реакций только в одном реакторе — *one-pot*-режим.

**Ключевые слова:** циклогексанон, пористые ароматические каркасы, конденсация, кислотные катализаторы, наночастицы, платина, гидрирование

DOI: 10.31857/S0028242124060056, EDN: MFINQI

Важнейшим индикатором уровня развития общества, темпов роста экономики и ВВП является количество производимой и потребляемой страной энергии. Россия традиционно входит в пятерку лидеров по данному показателю, уступая лишь Китаю, США и Индии, а продолжающийся рост отечественной промышленности и цифровизация экономики способствуют его дальнейшему росту. Вместе с тем увеличение количества производимой и потребляемой энергии создает и повышенную нагрузку на окружающую среду: большая часть энергии производится из невозобновляемых источников — газа, нефти, угля, урана. Это не только повышает риски возникновения природно-техногенных катастроф и способствует ускоренному истощению энергетических ресурсов, но и приводит к увеличению объемов выделяемых в атмосферу оксидов углерода, азота и серы, а также продуктов неполного

сгорания топлив. Для решения данных проблем разрабатываются новые методы переработки в топлива возобновляемого углеродсодержащего сырья и пластиков [1–3], технологии водородной энергетики [4–6], улавливания и вовлечения в переработку диоксида углерода [7–10].

Важным соединением в контексте поиска решения обозначенных выше проблем является бициклогексил. С одной стороны, его рассматривают в качестве компонента авиационных топлив с повышенной энергетической плотностью [11, 12], а с другой — в качестве представителя жидких органических переносчиков водорода, одного из ключевых элементов технологий низкоуглеродной энергетики [13–15]. Основной метод его получения — гидрирование бифенила [16], образующегося в качестве одного из побочных продуктов деалкилирования толуола до бензола.

В то же время данное соединение можно получать и из циклогексанона путем его конденсации с самим собой и последующим гидрированием и гидродеоксигенацией образующегося продукта. Особенность данного метода в том, что циклогексанон можно получать не только из продуктов нефтепереработки традиционными способами (гидрированием фенола, окислением циклогексана), но и из продуктов переработки возобновляемого сырья, лигноцеллюлозной биомассы [17, 18].

Конденсация кетонов может протекать как в присутствии оснований, так и кислот. К современным гетерогенным основным катализаторам относят, например, смешанный оксид  $Mg-Al-O$  [19], модифицированный магнием мезопористый алюмосиликат  $MgAl-SBA-15$  [20],  $MgO$  [21], а также  $Mn_2O_3$  [22]. В то же время, все больший интерес представляет конденсация кетонов на гетерогенных кислотных катализаторах благодаря возможности варьировать тип носителя, способ введения кислотных групп и их природу и, как следствие, их силу и концентрацию в объеме пор. Так, в работе [23] проведено комплексное исследование конденсации циклогексанона на различных носителях, модифицированных сульфогруппами. Наибольшая конверсия циклогексанона была получена на материалах  $SO_3H-SBA-16$  (37%), *Amberlyst-15* (33%) и *Amberlyst-70* (27%). В работе [24] в схожей реакции конденсации фурфурола и циклопентанона наибольший суммарный выход продуктов моно- и биконденсации был получен на материалах *Nafion* (61%), *Amberlyst-15* (52%) и *Amberlyst-36* (40%). Основу указанных выше материалов типа *Amberlyst* составляет полистирол — один из самых распространенных ароматических полимеров. Вместе с этим интерес представляют катализаторы конденсации на основе других типов углеродных носителей, особенно на основе современных металлоорганических каркасов (*metal-organic frameworks*, MOF), пористых органических полимеров (*Porous organic polymers*, POP), органических ячеистых каркасов (*Organic cage-based frameworks*, OCBF).

Ранее в качестве основы катализаторов гидрирования непредельных соединений [25, 26], гидродеоксигенации гваякола и его производных [27, 28], окисления сернистых соединений и олефинов [29, 30], а также алкилирования гваякола спиртами [31] и олефинами [32] и конденсации фурфурола и ацетона [33] мы применяли

другой класс высокостабильных ароматических полимеров — пористые ароматические каркасы (*Porous organic frameworks*, PAF). Высокая стабильность PAF позволяет применять катализаторы на их основе даже в жестких условиях — при высоких температурах (до 250°C), в присутствии кислот и щелочей.

В текущей работе пористые ароматические каркасы, модифицированные сульфогруппами, были исследованы в качестве катализаторов самоконденсации циклогексанона. Цель работы — изучение основных закономерностей протекания конденсации в зависимости от состава катализатора, температуры и времени реакции. Кроме того, для получения из циклогексанона бициклогексила был синтезирован и применен бифункциональный катализатор, содержащий сульфогруппы и наночастицы платины. Было проведено сравнение выхода бициклогексила при проведении реакции в ступенчатом режиме (конденсация—гидрирование) и в режиме *one-pot*.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Исходные вещества и материалы

В работе были использованы следующие реактивы: хлорсульфоновая кислота (99%, *Sigma-Aldrich*); циклогексанон (98%, *ABCR*); дихлорметан (х.ч., “Компонент-реактив”); тетраамминплатина(II) хлорид гидрат (98%, *Sigma-Aldrich*); серная кислота (х.ч., *СигмаТек*); боргидрид натрия  $NaBH_4$  (98%, *Aldrich*), этанол (х.ч., *Иреа* 2000).

Синтез пористого ароматического каркаса PAF-30 осуществлен из тетракис[*n*-бромфенил]метана и 4,4'-дифенилдиборной кислоты через кросс-сочетание Сузуки по методике, описанной ранее [34]. Синтез материалов PAF-30- $SO_3H$  (2.5; 5; 7.5%) проводили при помощи сульфирования PAF-30 раствором хлорсульфоновой кислоты в дихлорметане по методу, описанному в работе [28]. Синтез катализатора PAF-30- $SO_3H$ (5%)-Pt(1%) проводили по методике, описанной в работе [27].

### Приборы и методы

*Низкотемпературная адсорбция—десорбция азота.* Регистрацию изотерм адсорбции—десорбции азота проводили при температуре 77 К на прибо-

ре Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 120°C в течение 6 ч. Расчет площади поверхности проводили с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на основе данных адсорбции в диапазоне относительных давлений  $P/P_0 = 0.05–0.2$ .

**Элементный анализ.** Содержание металлов в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 (SHIMADZU) на оборудовании ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИХС РАН.

**CNHS-анализ.** Содержание серы в материалах определено с использованием элементного CNHS-анализатора Thermo Flash 2000 на оборудовании ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИХС РАН.

**Просвечивающая электронная микроскопия.** Анализ катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) проводили на приборе JEOL JEM-2100F/Cs/GIF (разрешение изображения: 0.19 нм). Потенциал электронного пучка составлял 200 кВ. Обработку микрофотографий производили с помощью программного обеспечения ImageJ.

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.** Исследования катализаторов с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на приборе VersaProbe II PHI 5000 (США). Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматизированное  $AlK_{\alpha}$ -излучение ( $h\nu = 1486.6$  эВ) мощностью 50 Вт. Шкалу энергии связи прибора калибровали по линиям Au 4f — 84.0 эВ и Cu 2p<sub>3/2</sub> — 932.6 эВ. Энергия пропускания энергоанализатора — 117.4 эВ (обзорный спектр), 23.5 эВ (отдельные линии). Анализ спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца (GL20). Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C1s с энергией связи 284.5 эВ.

**Потенциометрическое кислотно-основное титрование.** Определение концентрации сульфогрупп в синтезированных материалах проводили с использованием методики из работы [35].

**Газовая хроматография.** Анализ продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии на приборе Hewlett Packard 6890 (Hewlett Packard, США), оборудованным ПИД-детектором и капиллярной колонкой HP-1 (50 м × 0.32 мм × 1.05 мкм, фаза — 100% диметилсилоксан). Газ-носитель — гелий, анализ в режиме постоянного потока 1 мл/мин. Запись и обработку хроматограмм проводили при помощи программного обеспечения HP ChemStation Rev. A. 06. 01 (403). Конверсию циклогексанона оценивали по изменению отношения площадей субстрата и стандарта. Селективность образования продуктов определяли как отношение площади пика продукта к сумме площадей всех продуктов реакции.

Структура компонентов была определена при помощи газовой хромато-масс-спектропии на приборе Leco Pegasus® GC×GC-HRT 4D (США) при помощи анализа масс-спектров, используя библиотеку NIST v.2.3 от 04.05.2017. Оборудование приобретено за счет средств Программы развития Московского университета.

### Проведение каталитических экспериментов

Реакции конденсации проводили в стальном автоклаве, снабженном пробиркой-вкладышем и якорем магнитной мешалки. В пробирку помещали необходимые количества компонентов реакции (в типичном эксперименте — 10 мг катализатора и 400 мкл циклогексанона), далее автоклав герметизировали, наполняли азотом до давления 1.0 МПа и помещали в предварительно нагретую до необходимой температуры печь, снабженную термопарой и терморегулятором. Отсчет времени проводили с момента нагрева автоклава до требуемой температуры. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры, после чего разгерметизировали.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Варьирование номинального содержания серы в синтезируемых материалах типа PAF-30-SO<sub>3</sub>H проводили путем изменения концентрации хлорсульфоновой кислоты в ходе сульфирования пористого ароматического каркаса PAF-30. В работах [28, 30] была показана эффективность и воспроизводимость метода, а реальное содержание серы в полученных материалах было близко к номинальному.

В табл. 1 представлены результаты анализа полученных материалов с помощью методов низкотемпературной адсорбции азота, CNHS-анализа и потенциометрического титрования. Содержание серы в сульфированных PAF незначительно превышало номинальное и составляло 2.66, 5.21 и 7.84 мас.%, а их кислотность увеличивалась с ростом содержания серы. Введение сульфогрупп также ожидаемо привело к снижению удельной площади поверхности материалов, определенной по модели БЭТ, причем падение данного показателя также коррелировало с содержанием серы в синтезированных материалах.

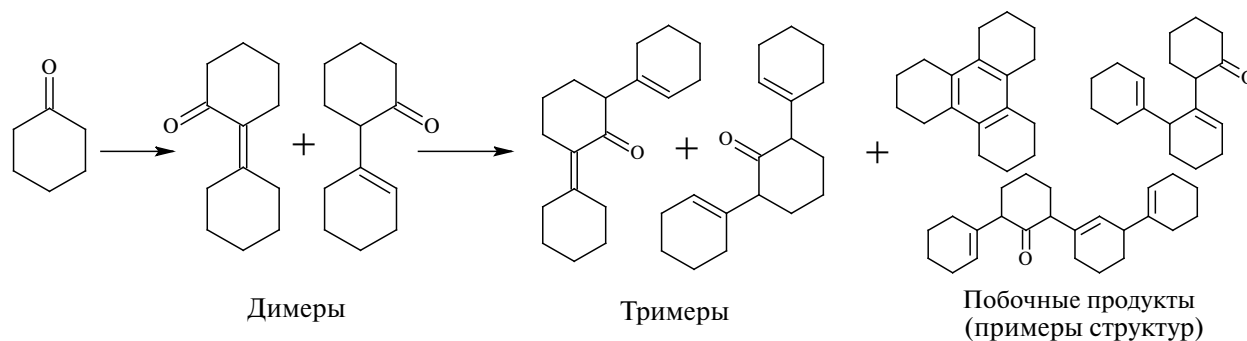
Полученные сульфированные ароматические каркасы были испытаны в реакции конденсации циклогексанона (рис. 1) в отсутствии растворителя. Состав продуктов реакции, как известно из литературы, зависит от условий ее проведения, в первую очередь от температуры [19, 23, 36]. Как правило, основными продуктами реакции являются бициклические продукты моноконденсации циклогексанона — 2-(1-циклогексенил)циклогексанон и циклогексиденциклогексанон (далее — “димеры”), соотношение выхода которых в большинстве случаев близко 9 : 1. Однако они могут повторно вступать в реакцию конденсации с циклогексаноном и друг с другом,

образуя 2,6-ди(1-циклогексенил)циклогексанон и его изомеры (далее — “тримеры”), додекагидротрифенилен и другие ароматические продукты, образующиеся при перестройке структуры молекул при высокой температуре [37], а также другие тяжелые продукты конденсации (далее — “побочные продукты”).

Результаты каталитических реакций при 100°C представлены в табл. 2. Данная температура была выбрана для дальнейшего сравнения активности синтезированных катализаторов с описанными в литературе [23]. Конверсия циклогексанона и выход продуктов димеризации нелинейно зависят от содержания сульфогрупп в материале. Для катализаторов PAF-30-SO<sub>3</sub>H(2.5%) и PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%) конверсия субстрата составила 20 и 45%, а селективность образования димеров — 98 и 94% соответственно. В то же время на материале PAF-30-SO<sub>3</sub>H(7.5%) конверсия субстрата составила всего 38% несмотря на большее содержание сульфогрупп. Причиной данного результата может быть меньшая площадь поверхности PAF30-SO<sub>3</sub>H(7.5%) (табл. 1), что приводит к диффузионным ограничениям молекул субстратов к активным центрам катализатора. Селективность образования продукта димеризации также была высокой и составила 95%.

**Таблица 1.** Удельная площадь поверхности, объем микропор и содержание серы в синтезированных материалах

Материал	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$W_s, \text{ мас.}\%$	Кислотность, ммоль (H <sup>+</sup> )/г
PAF-30	559	—	—
PAF-30-SO <sub>3</sub> H (2.5%)	412	2.66	0.78
PAF-30-SO <sub>3</sub> H (5%)	381	5.21	1.43
PAF-30-SO <sub>3</sub> H (7.5%)	268	7.84	2.57



**Рис. 1.** Схема реакции конденсации циклогексанона.

**Таблица 2.** Конденсация циклогексанона на катализаторах типа PAF-30-SO<sub>3</sub>H при 100°C

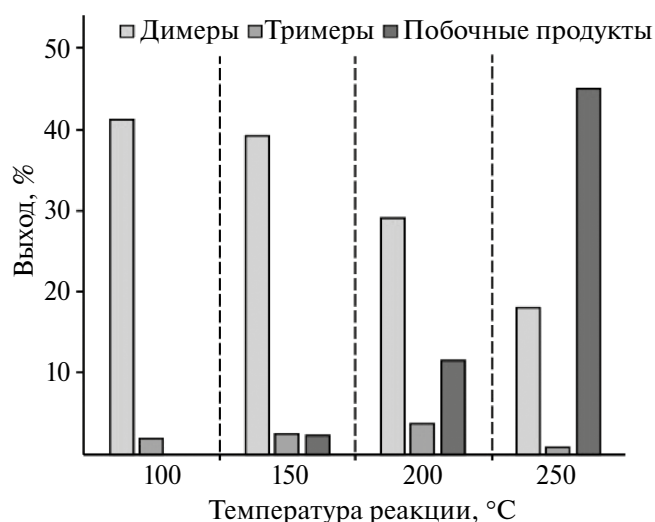
Катализатор	Конверсия циклогексанона, %	Селективность образования продуктов, %
PAF-30-SO <sub>3</sub> H (2.5%)	20	Димеры — 98 Тримеры — 2
PAF-30-SO <sub>3</sub> H (5%)	44	Димеры — 94 Тримеры — 6
PAF-30-SO <sub>3</sub> H (7.5%)	38	Димеры — 95 Тримеры — 5

Условия реакции: 10 мг катализатора, 0.4 мл субстрата, 100°C, 1 ч, 10 атм N<sub>2</sub>.

Дальнейшие исследования проводили с материалом PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%). Была изучена зависимость конверсии циклогексанона и состава продуктов превращений от температуры процесса (рис. 2). Основными продуктами превращения в диапазоне температур 100–200°C были димеры, выход которых достигал 40%, в то время как содержание остальных продуктов составляло не более 10%. Интересно отметить, что увеличение температуры реакции в данном диапазоне не привело к существенному росту конверсии циклогексанона, зато селективность образования димерных продуктов начала снижаться. При 250°C селективность образования димерных продуктов снизилась еще сильнее, а преобладать начали различные тяжелые продукты конденсации.

С одной стороны, результаты реакции при 100°C схожи с описанными в работе [23] результатами для Amberlyst-15 и (конверсия циклогексана — 33%), с другой — в работе [38] показано, что в диапазоне температур 110–130°C скорость реакции увеличивается с ростом температуры. В связи с этим было решено изучить воздействие времени реакции на состав образующихся продуктов при 100, 150 и 200°C (рис. 3).

При 100°C наблюдается быстрое накопление димеров в первый час реакции (конверсия субстрата — 44%), после чего скорость конденсации существенно падает. Аналогичная зависимость конверсии циклогексана от времени наблюдалась и в работе [23] для всех рассматриваемых катализаторов — сульфированных мезопористых оксидов кремния и материалов типа Amberlyst. Авторы связывают замедление димеризации с адсорбцией молекул воды на сульфогруппах, вследствие которой часть из них оказывается недоступной для молекул циклогексанона. Аналогично результатам описанной работы, с увели-



**Рис. 2.** Состав продуктов конденсации циклогексанона на катализаторе PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%) при разных температурах. Условия реакции: 10 мг PAF-30-SO<sub>3</sub>H (5%); 0.4 мл циклогексанона; 1 ч; 10 атм. N<sub>2</sub>.

чением времени реакции в продуктах начинает возрастать селективность образования тримеров, достигая 13% при конверсии 60% за 18 ч. Отметим, что, по данным работы [39], удаление воды из реакции путем ее отгонки позволит сохранить активность катализатора на протяжении всей реакции.

При 150°C реакция протекает в первый час практически с той же скоростью, что и при 100°C (конверсия — 44%). Однако по истечении данного времени реакция не замедляется, а продолжается с той же скоростью, и за 2 ч конверсия циклогексанона составляет 74%. Максимальная селективность образования димеров 89% наблюдалась именно в первый час реакции, после чего их доля в продуктах начинает медленно убывать, и происходит накопление более тяжелых продуктов реакции. Схожая ситуация

происходит и при конденсации циклогексанона на при 200°C: в первый час реакции в продуктах преобладают димеры, селективность образования которых составляет 66%, однако далее они вступают в дальнейшие превращения с образованием преимущественно ароматических и полициклических продуктов. Одно из возможных объяснений данного явления заключается в гидролизе связи C–S при высоких температурах под действием воды с вымыванием в реакционную среду серной кислоты, что часто наблюдается для сульфированных полимеров и является одной из основных причин потери ими каталитической активности [39]. Таким образом, проведение реакции конденсации циклогексанона при температурах выше 150°C не рекомендуется, несмотря на большую конверсию субстрата в продукты.

Далее на основе PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%) путем пропитки носителя раствором [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> с последующим восстановлением металла боргидридом натрия был синтезирован катализатор PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%)-Pt(1%). В работе [27] было показано, что данная методика позволяет иммобилизовать наночастицы металла в поры носителя и добиваться их равномерного распределения по размеру. При приготовлении катализатора номинальное содержание металла было уменьшено до 1 мас.% с целью сохранения активных в конденсации сульфогрупп.

Свойства синтезированного катализатора изучали при помощи элементного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и рентгено-фотоэлектронной спектроскопии. Согласно полученным результатам, катализатор содержит 1.05 мас.% платины, что близко к номинальному содержанию металла в материале. На микрофотографии PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%)-Pt(1%) (рис. 4а) видно, что наночастицы металла равномерно распределены по объему носителя и узким распределением по размеру ( $4.1 \pm 0.4$  нм). Как видно из РФЭ-спектра (рис. 4б), большая часть платины (63%) находится в восстановленной форме Pt<sup>0</sup> ( $E_{\text{св}} 4f_{7/2} = 71.2$  эВ,  $E_{\text{св}} 4f_{5/2} = 75.6$  эВ), и около 37% — в форме оксида PtO ( $E_{\text{св}} 4f_{7/2} = 72.6$  эВ,  $E_{\text{св}} 4f_{5/2} = 77.0$  эВ). Кроме того, в спектре высокого разрешения линии S2p присутствуют два накладываются друг на друга пика, соответствующие 2p<sub>3/2</sub> и 2p<sub>1/2</sub> сигналам для серы в высшей степени окисления S<sup>6+</sup>. Энергии связи для данных сигналов составляют 168.3 и 169.5 эВ, что соответствует –SO<sub>3</sub>H-группам.

Катализатор PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%)-Pt(1%) был испытан в конденсации циклогексанона в присутствии водорода и азота (рис. 5). При проведении реакции в среде азота в условиях, аналогичных для PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%), конверсия существенно снизилась и достигла всего 18%, хотя единственными продуктами реакции были димеры. При проведении реакции в среде во-

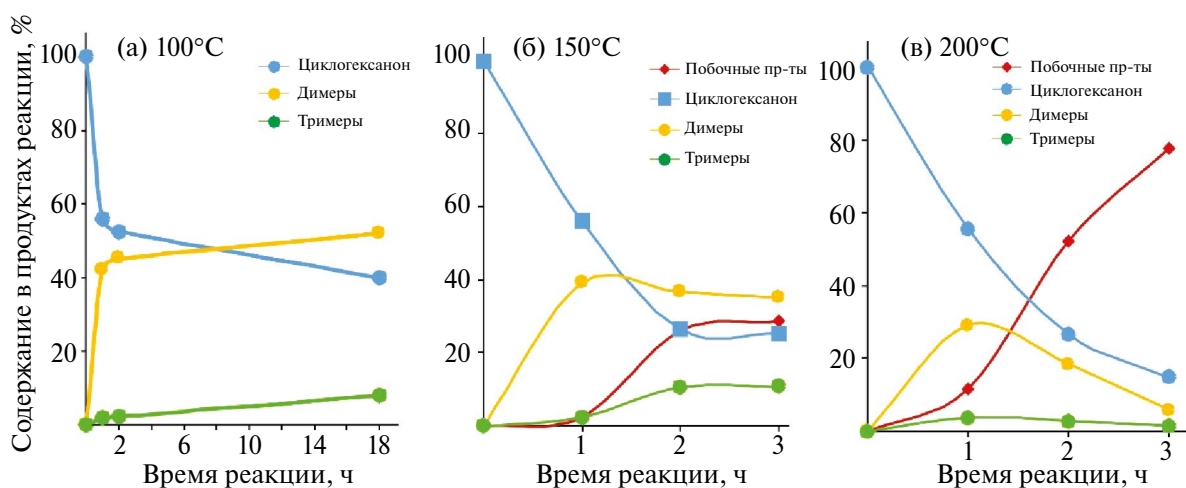


Рис. 3. Графики зависимости состава реакционной смеси после конденсации циклогексанона на катализаторе PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%) от времени при (а) 100°C, (б) 150°C, (в) 200°C. Условия реакции: 10 мг PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%), 0.4 мл циклогексанона, 10 атм N<sub>2</sub>. Конверсию циклогексанона определяли по разности 100% и доли циклогексанона в продуктах реакции.



дорода наблюдается образование как целевых продуктов конденсации — димеров циклогексана, 2-циклогексил-циклогексана, 2-циклогексил-циклогексанола и бициклогексила, так и побочных продуктов — циклогексанола и образующихся из него циклогексана и бициклогексилового эфира. Даже при самом низком давлении водорода (2 атм) главным продуктом реакции был циклогексанол (выход — 32–34%), образующийся в результате гидрирования циклогексана. Вторыми по значениям выхода продуктами были димеры циклогексана, содержание которых составляло около 17% и было незначи-

тельно ниже, чем при конденсации в среде азота. С увеличением давления водорода наблюдался рост выхода циклогексана и бициклогексилового эфира, в то время как выход димеров и продуктов их гидрирования—деоксигенации снижался. Поскольку гидрирование и конденсация циклогексана происходят на различных центрах катализатора, а реакции не конкурируют друг с другом напрямую, мы предполагаем, что причиной снижения выхода димеров и продуктов на их основе стала вода, образующаяся как в ходе конденсации циклогексанола в бициклогексильный эфир, так и в ходе дегидратации—гидриро-

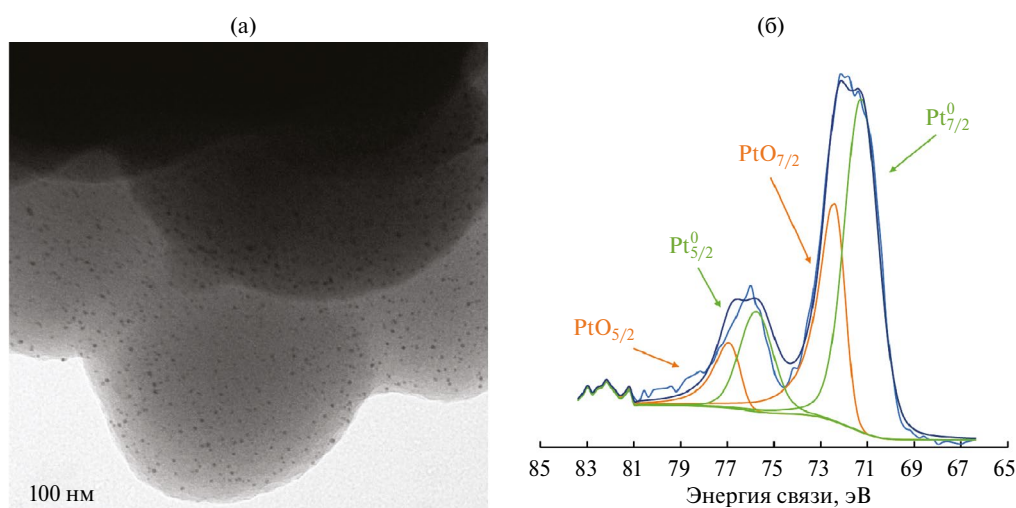


Рис. 4. Микрофотография ПЭМ (а) и РФЭ-спектр линии высокого разрешения линии Pt 4f (б) для катализатора PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%)-Pt(1%).

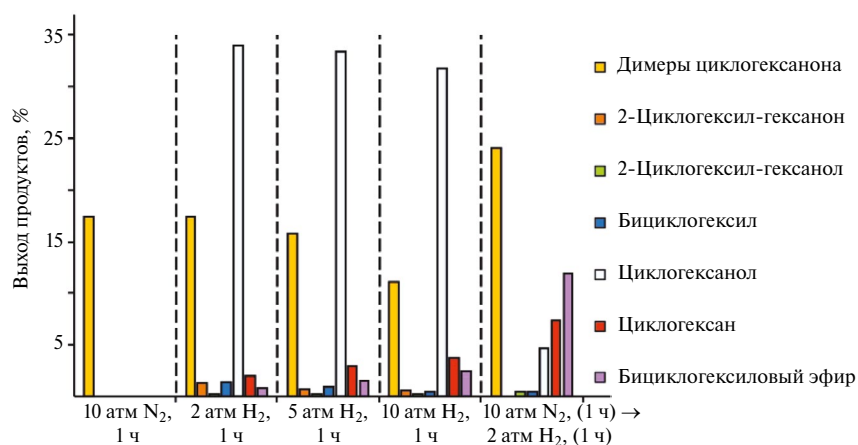


Рис. 5. Состав продуктов конверсии циклогексанола на катализаторе PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%)-Pt(1%) в среде азота или водорода, а также при последовательной конденсации и гидрировании. Условия реакции: 10 мг катализатора, 0,4 мл циклогексанола, 100°C.

вания циклогексанола в циклогексан на сульфогруппах.

При последовательном проведении реакций конденсации циклогексанона в среде азота при 10 атм и гидрирования полученных продуктов в среде водорода при 2 атм конверсия циклогексанона составила 49%. Димеры циклогексанона были основными продуктами реакции, их выход составил 24%. Также в продуктах реакции в большом количестве присутствовали бициклогексильный эфир (выход 12%) и циклогексан (выход 7%), образующиеся из циклогексанола. В то же время выход бициклогексила был всего 0.5% — что ниже, чем в случае проведения реакции в режиме *one-pot*. Это может быть связано с более медленной диффузией димеров циклогексанона из объема раствора к наночастицам палладия, в результате чего интенсивнее происходит реакция гидрирования циклогексанона до циклогексанола и следующие за ним реакции дегидратации—гидрирования и этерификации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была изучена конденсация циклогексанона на сульфированных ароматических каркасах типа PAF-30-SO<sub>3</sub>H, содержащих 2.5, 5 и 7.5 мас.% серы. Наибольшую активность проявляет катализатор PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%), содержащий 5 мас.% серы: конверсия циклогексанона на нем за 1 ч составляет 44%, а основным продуктом реакции являются соответствующие димеры циклогексанона — 2-(1-циклогексенил)циклогексанон и циклогексиденциклогексанон — селективность образования которых достигает 94%. Обнаружено, что катализаторы теряют активность в ходе реакции, что связано с их пассивацией образующейся водой. Также показано, что проведение реакции при температуре 150°C и выше не рекомендуется из-за гидролиза связи C—S образующейся водой, что приводит к необратимой деактивации катализатора и образованию побочных продуктов конденсации. Введение наночастиц платины (1.05 мас.%) в поры PAF-30-SO<sub>3</sub>H (5%) снижает выход продуктов конденсации до 18% за 1 ч, что связано с блокировкой части сульфогрупп наночастицами металла. При проведении реакции в среде водорода происходит как образование целевых продуктов — димеров и их гидрированных производных — так и побочных продуктов — циклогексанола, циклогексана и бициклогексильного эфира. Было показано, что максимальный выход бициклогек-

сила достигается при проведении реакции в режиме *one-pot* при низких давлениях водорода, однако даже в этом случае выход бициклогексила не превышает 2% из-за стерических ограничений при диффузии молекул димеров циклогексанона к наночастицам платины.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данное исследование выполнено в рамках государственного задания № 121031300092-6: “Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов Антон Львович является главным редактором журнала “Нефтехимия”, в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Лян Ш. — синтез экспериментальных образцов и проведение экспериментов; Куликов Л.А. — разработка методики эксперимента, обработка экспериментальных данных; Синикова Н.А. — подготовка текста статьи; Максимов А.Л. — концептуализация. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лян Шан, ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-2410-1727>

Куликов Леонид Андреевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Синикова Наталья Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7196-0082>

Максимов Антон Львович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куликова М.В., Крылова А.Ю., Крысанова К.О., Куликов А.Б., Максимов А.Л. Механизмы низкотемпературных процессов конверсии биомассы (обзор) // Наногетерогенный катализ. 2023. Т. 8. № 1. С. 3–17.  
<https://doi.org/10.56304/S241421582301001X>



2. Голубева М.А., Захарян Е.М., Максимов А.Л. Фосфиды переходных металлов (Ni, Co, Mo, W) для гидродеоксигенации продуктов переработки биомассы (обзор) // Наногетерогенный катализ. 2020. Т. 5. № 2. С. 89–111.  
<https://doi.org/10.1134/S2414215820020045>
3. Дементьева О.С., Арапова О.В., Наранов Е.Р. Современные достижения в области каталитической переработки лигнинсодержащей биомассы в ценные химические продукты (обзор) // Нефтехимия. 2024. Т. 64. № 2. С. 99–125.  
<https://doi.org/10.31857/S0028242124020015>
4. Арутюнов В.С. Водородная энергетика: значение, источники, проблемы, перспективы (обзор) // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 4. С. 459–470.  
<https://doi.org/10.31857/S0028242122040025>  
[Arutyunov V.S. Hydrogen Energy: Significance, Sources, Problems, and Prospects (A Review) // Petrol. Chemistry. 2022. V. 62. № 6. P. 583–593.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544122040065>]
5. Goloveshkin A.S., Lenenko N.D., Buzin M.I., Zaikovskii V.I., Naumkin A.V., Golub A. S. Organic interlayers boost the activity of MoS<sub>2</sub> toward hydrogen evolution by maintaining high 1T/2H phase ratio // Int J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 28. P. 10555–10565.  
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.11.240>
6. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627–643.  
<https://doi.org/10.1070/RCR5014>
7. Магомедова М.В., Старожницкая А.В., Галанова Е.Г., Матевосян Д.В., Егзарьянц С.В., Максимов А. Синтез жидких углеводородов из CO<sub>2</sub> в одну стадию с использованием гибридных сокристаллизованных цеолитных структур // Нефтехимия. 2023. Т. 63. № 6. С. 867–877.  
<https://doi.org/10.31857/S0028242123060060>  
[Magomedova M.V., Starozhitskaya A.V., Galanova E.G., Matevosyan D.V., Egazar'yants S.V., Maximov A.L. One-step synthesis of liquid hydrocarbons from co<sub>2</sub> using hybrid intergrowth structure zeolites // Petrol. Chemistry. 2023. V. 63. № 10. P. 1219–1227.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544123080091>]
8. Панин А.А., Колесниченко Н.В., Снатенкова Ю.М., Матиева З.М., Максимов А.Л. Гидрирование CO<sub>2</sub> в углеводороды на бифункциональных катализаторах // Нефтехимия. 2023. Т. 63. № 6. С. 886–895.  
<https://doi.org/10.31857/S0028242123060084>
9. Дементьев К.И., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Куликова М.В., Магомедова М.В., Максимов А.Л., Лядов А.С., Старожницкая А.В., Чудакова М.В. Перспективные направления переработки диоксида углерода с использованием гетерогенных катализаторов (обзор) // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 3. С. 289–327.  
<https://doi.org/10.31857/S0028242122030017>
- [Dement'ev K.I., Dementeva O.S., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Magomedova M.V., Maximov A.L., Lyadov A.S., Starozhitskaya A.V., Chudakova M.V. Promising approaches to carbon dioxide processing using heterogeneous catalysts (A Review) // Petrol. Chemistry. 2022. V. 62. № 5. P. 445–474.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544122050012>]
10. Кузнецов Н.Ю., Максимов А.Л., Белецкая И.П. Синтез акриловой кислоты и акрилатов из CO<sub>2</sub> и этилена — тернистый путь от мечты к реальности // Успехи химии. 2024. Т. 93. № 9. RCR5147.  
<https://doi.org/10.59761/RCR5147>
11. Liu Q., Jia T., Pan L., Shen Z., Han Z., Zhang X., Zou J.J. Relationship between molecular structure and pyrolysis performance for high-energy-density fuels // Fuel. 2024. V. 358. ID130342.  
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2023.130342>
12. Wang X., Jia T., Pan L., Liu Q., Fang Y., Zou J.J., Zhang X. Review on the relationship between liquid aerospace fuel composition and their physicochemical properties // Transactions of Tianjin University. 2021. V. 27. № 2. P. 87–109.  
<https://doi.org/10.1007/S12209-020-00273-5>
13. Макарян И.А., Седов И.В., Максимов А.Л. Хранение водорода с использованием жидких органических носителей (обзор) // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 12. С. 1716–1733.  
<https://doi.org/10.31857/S0044461820120038>
14. Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M. Effect of surface hydrophilization on Pt/Sibunit catalytic activity in bicyclohexyl dehydrogenation in hydrogen storage application // Int J Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 12. P. 6191–6196.  
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2018.01.121>
15. Байгильдин И.Г., Изергина Е.А., Таланова М.Ю., Караханов Э.А., Максимов А.Л., Вутолкина А.В. Выделение водорода из газовых смесей путем его химического связывания при гидрировании ароматических соединений с использованием дисперсных Ni–Mo–сульфидных катализаторов // Наногетерогенный катализ. 2023. Т. 8. № 1. С. 46–55.  
<https://doi.org/10.56304/S2414215823010057>
16. Байгильдин И.Г., Караханов Э.А., Максимов А.Л., Вутолкина А.В. Гидрирование бифенила с использованием синтез-газа для очистки и транспортировки водорода: возможность применения дисперсных каталитических систем на основе сульфидов переходных металлов // Наногетерогенный катализ. 2021. Т. 6. № 2. С. 114–121.  
<https://doi.org/10.56304/S2414215821020027>
17. Gundekari S., Srinivasan K., Biswas B., Bhaskar T., Varkolu M. Catalytic approaches for the selective preparation of cyclohexanone from lignin-based methoxyphenols/phenols // Biomass, Biofuels, Biochemicals: Lignin Biorefinery. 2021. P. 301–327.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820294-4.00013-2>

18. Meng Q., Hou M., Liu H., Song J., Han B. Synthesis of ketones from biomass-derived feedstock // *Nature Communications* 2017 8:1. 2017. V. 8. № 1. P. 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms14190>
19. Li X., Sun J., Shao S., Hu X., Cai Y. Aldol condensation/hydrogenation for jet fuel from biomass-derived ketone platform compound in one pot // *Fuel Processing Technology*. 2021. V. 215. ID106768. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2021.106768>
20. Arumugam M., Kikhtyanin O., Osatiashtiani A., Kyseľová V., Fila V., Paterova I., Wong K.L., Kubička D. Potassium-modified bifunctional MgAl-SBA-15 for aldol condensation of furfural and acetone // *Sustain Energy Fuels*. 2023. V. 7. № 13. P. 3047–3059. <https://doi.org/10.1039/D3SE00444A>
21. Shen W., Tompsett G.A., Hammond K.D., Xing R., Dogan F., Grey C.P., Conner W.C., Auerbach S.M., Huber G.W. Liquid phase aldol condensation reactions with MgO–ZrO<sub>2</sub> and shape-selective nitrogen-substituted NaY // *Appl Catal A Gen.* 2011. V. 392. № 1–2. P. 57–68. <https://doi.org/10.1016/J.APcata.2010.10.023>
22. Xu J., Li N., Yang X., Li G., Wang A., Cong Y., Wang X., Zhang T. Synthesis of diesel and jet fuel range alkanes with furfural and angelica lactone // *ACS Catal.* 2017. V. 7. № 9. P. 5880–5886. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.7B01992>
23. Martín A., Arribas-Yuste E., Paniagua M., Morales G., Melero J.A. Efficient self-condensation of cyclohexanone into biojet fuel precursors over sulfonic acid-modified silicas: insights on the effect of pore size and structure // *ACS Sustain Chem Eng.* 2024. V. 12. № 27. P. 10175–10185. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.4C01956>
24. Deng Q., Han P., Xu J., Zou J.J., Wang L., Zhang X. Highly controllable and selective hydroxyalkylation/alkylation of 2-methylfuran with cyclohexanone for synthesis of high-density biofuel // *Chem Eng Sci.* 2015. V. 138. P. 239–243. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2015.08.025>
25. Makeeva D., Kulikov L., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E. Functionalization strategy influences the porosity of amino-containing porous aromatic frameworks and the hydrogenation activity of palladium catalysts synthesized on their basis // *Molecular Catalysis*. 2022. V. 517. ID112012. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2021.112012>
26. Kulikov L., Dubiniak A., Makeeva D., Egazar'yants S., Maximov A., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on porous aromatic frameworks synthesized by modified impregnation methods for hydrogenation of levulinic acid and its esters // *Materials Today Sustainability*. 2023. P. 100637. <https://doi.org/10.1016/J.MTSUST.2023.100637>
27. Kulikov L.A., Bazhenova M.A., Bolnykh I.S., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydroconversion of guaiacol family molecules over platinum catalysts based on porous aromatic frameworks // *Catal Letters*. 2024. P. 1–17. <https://doi.org/10.1007/S10562-024-04793-W>
28. Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Makeeva D.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of lignin-based compounds over ruthenium catalysts based on sulfonated porous aromatic frameworks // *Polymers* 2023. V. 15. № 23. ID4618. <https://doi.org/10.3390/POLYM15234618>
29. Куликов Л.А., Ярчак В.А., Золотухина А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Катализаторы эпоксидирования циклогексена на основе пористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60, № 5. С. 701–707. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050160>  
[Kulikov L.A., Yarchak V.A., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Cyclohexene epoxidation catalysts based on porous aromatic frameworks // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 9. P. 1087–1093. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090169>]
30. Akopyan A.V., Kulikov L.A., Polikarpova P.D., Shlenova A.O., Anisimov A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Metal-free oxidative desulfurization catalysts based on porous aromatic frameworks // *Ind Eng Chem Res.* 2021. V. 60. № 25. P. 9049–9058. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.1C00886>
31. Куликов Л.А., Баженова М.А., Больных Ю.С., Макеева Д.А., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Алкилирование гваякола спиртами на пористых ароматических каркасах, модифицированных сульфогруппами // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 6. С. 932–941. <https://doi.org/10.31857/S0028242122060156>  
[Kulikov L.A., Bazhenova M.A., Bolnykh Y.S., Makeeva D.A., Terenina M.V., Kardasheva Y.S., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Alkylation of guaiacol with alcohols on porous aromatic frameworks modified with sulfo groups // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. P. 1195–1203. <https://doi.org/10.1134/S0965544122100012>]
32. Karakhanov E.A., Gotszyun M., Kryazheva I.S., Talanova M.Yu., Terenina M.V. Alkylation of phenol with olefins in the presence of catalysts based on mesoporous aromatic frameworks // *Russ. Chem. Bulletin*. 2017. V. 66. № 1. P. 39–46. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1697-8>
33. Таланова М.Ю., Ярчак В.А., Караханов Э.А. Кислотные катализаторы на основе мезопористых ароматических каркасов в альдольной конденсации фурфурола с некоторыми карбонильными соединениями // *Журнал прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 6. С. 800–807. <https://doi.org/10.1134/S0044461819060136>

34. Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2016. V. 117. № 2. P. 729–743.  
<https://doi.org/10.1007/s11144-015-0956-7>
35. Noda Y., Li K., Engler A.M., Elliott W.A., Rioux R.M. Development of a robust sulfur quantification and speciation method for SBA-15-supported sulfonic acid catalysts // *Catal Sci Technol*. 2016. V. 6. № 15. P. 5961–5971.  
<https://doi.org/10.1039/C6CY00292G>
36. Nimmanwudipong T., Runnebaum R.C., Tay K., Block D.E., Gates B.C. Cyclohexanone conversion catalyzed by Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Evidence of oxygen removal and coupling reactions // *Catal Letters*. 2011. V. 141. № 8. P. 1072–1078.  
<https://doi.org/10.1007/S10562-011-0659-2>
37. Zou Z., Yu Z., Guan W., Liu Y., Yao Y., Han Y., Li G., Wang A., Cong Y., Liang X., Zhang T., Li N. Selective production of methylindan and tetralin with xylose or hemicellulose // *Nature Communications* 2024 15:1. 2024. V. 15. № 1. P. 1–12.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-024-48101-x>
38. Chen Y., Yuan S., Yin H., Chen Z., Mao C. Kinetics of the reversible dimerization reaction of cyclohexanone over  $\gamma$ -alumina catalyst // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2011. V. 102. № 1. P. 183–194.  
<https://doi.org/10.1007/S11144-010-0250-7>
39. Aragón J.M., Vegas J.M. R., Jodra L.G. Self-Condensation of cyclohexanone catalyzed by Amberlyst-15. study of diffusional resistances and deactivation of the catalyst // *Ind Eng Chem Res*. 1994. V. 33. № 3. P. 592–599.  
<https://doi.org/10.1021/IE00027A016>