

КОНДЕНСАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНА С 2-МЕТИЛФУРАНОМ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФОГРУППАМИ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

© 2024 г. Ш. Лян¹, Л. А. Куликов^{1, *}, Ю. С. Кардашева¹,
М. В. Теренина¹, Н. А. Синикова¹, Э. А. Караханов¹

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, 119991 Россия

*E-mail: mailforleonid@mail.ru

Поступила в редакцию 21 ноября 2024 г.

После доработки 26 ноября 2024 г.

Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

Модифицированные сульфогруппами пористые ароматические каркасы исследованы в качестве катализаторов конденсации циклогексанона с 2-метилфураном. Количественный выход целевого продукта — 1,1-бис(5-метил-2-фурил)циклогексана — достигается при температуре 60°C, соотношении 2-метилфуран : циклогексанол = 2 за 4 ч. Катализатор может быть использован многократно без дополнительной регенерации.

Ключевые слова: конденсация, пористые ароматические каркасы, циклогексанон, 2-метилфуран, кислотный катализатор

DOI: 10.31857/S0028242124050082, **EDN:** MUOCOX

Возобновляемые ресурсы представляют собой устойчивую альтернативу нефтехимическим источникам (уголь, газ, нефть) для удовлетворения постоянно растущего спроса современного общества на энергию и химикаты [1]. В их число входит и лигноцеллюлозная биомасса, при переработке которой можно получить фенолы, ароматические углеводороды, алкилированные нафты, органические кислоты, спирты, кетоны и альдегиды. В частности, гидропереработка лигнинной составляющей бионефти позволяет получать циклогексанон и его алкилпроизводные, а гидропереработка целлюлозной составляющей — производные фурана: метилфуран, фурфурол, фурфуриловый спирт, 5-гидроксифурфурол и т.п. Их исчерпывающее гидрирование и деоксигенация позволяет получать углеводороды ряда C5–C9, по температурам кипения относящиеся к бензиновой фракции нефти. В то же время, интерес представляет получение из лигноцеллюлозной бионефти и продуктов ее переработки компонентов дизельных и авиационных топлив, обладающих более высокой

температурой кипения и молекулярной массой. Один из способов получения указанных соединений — проведение управляемой конденсации входящих в состав бионефти молекул друг с другом и дальнейшее гидрирование и гидродеоксигенация получаемых продуктов конденсации [2]. Полученные углеводороды обладают высокой теплотворной способностью и одновременно низкой температурой застывания за счет разветвленного строения.

В большинстве работ изучение процессов конденсации и гидрирования рассматривается отдельно. Для конденсации компонентов лигноцеллюлозной бионефти и продуктов ее гидрообработки применяют как основные, так и кислотные катализаторы. К первому типу катализаторов относят оксиды металлов, полимеры с основными центрами, материалы типа гидротальцита и др. [3–7]. Преимущество основных катализаторов — более высокая активность, однако при достаточно высокой силе основных центров побочно протекает реакция Каннищаро, приводя-

шая к расходованию карбонильных соединений и деактивации основных центров катализатора образующимися кислотами.

Кислотные катализаторы лишены данного недостатка и также проявляют высокую активность, но в их присутствии интенсивнее идут процессы олигомеризации продуктов конденсации. Так, в работах [8–10] была изучена конденсация кетонов и альдегидов на различных цеолитах (H-ZSM-5, H-BEA, H-MOR и др.). Распространение получили также катализаторы на основе мезопористых оксидов алюминия/кремния [11–13]. Еще одним важным типом кислотных катализаторов являются материалы, структура которых модифицирована сульфогруппами, такие как мезопористые оксиды кремния и различные материалы на основе углерода [14–17].

Особый интерес представляют катализаторы на основе углеродных носителей, поскольку они менее подвержены деактивации под действием воды и закоксовывания. Высоким потенциалом в качестве катализаторов конденсации карбонильных соединений, получаемых из бионефти, обладают сульфированные углеродные материалы, например Nafion или Amberlyts-15. Как правило, стратегия получения сульфированных углеродных материалов заключается в обработке уже имеющихся материалов сульфлирующими агентами — концентрированной серной кислотой, олеумом, серным ангидридом, хлорсульфоновой кислотой, толуолсульфокислотой и другими соединениями [17–19]. Свойства получаемых кислотных катализаторов во многом зависят от исходного материала: его химического состава, геометрии и размера пор, морфологии частиц материала и др.

Один из новых классов материалов, на основе которых разрабатываются катализаторы многих нефтехимических процессов (гидрирование, алкилирование, деароматизация, гидроформилирование, окисление и др.), — пористые ароматические каркасы (Porous Aromatic Frameworks, PAFs) [20–24]. Структура данных материалов построена из производных ароматических молекул, соединенных друг с другом при помощи ковалентных связей. Они обладают регулируемой пористостью; кроме того, возможно проведение модификации их структуры различными функциональными группами. По химической природе пористые ароматические каркасы наиболее близки к материалам

типа Amberlyst, одним из самых активных в реакциях кислотно-катализируемой конденсации. В связи с этим большой интерес представляет разработка катализаторов на основе пористых ароматических каркасов, способных катализировать последовательные реакции конденсации, гидрирования и дегидратации соединений, получаемых из бионефти.

В данной работе изучена возможность селективного получения кислородсодержащих прекурсоров дизельного или реактивного топлива путем конденсации циклогексанона с 2-метилфураном. Исследовано влияние различных параметров реакции на выход продукта, селективность и кинетику реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и материалы

В работе были использованы следующие реактивы: тетрагидрофуран (х.ч., Компонент-реактив, Россия), этиловый спирт (ч.д.а. ИРЕА 2000, Россия), хлорсульфоновая кислота (99%, Sigma-Aldrich, США), дихлорметан (х.ч., Компонент-реактив, Россия), циклогексанон (99.9%, ABCR, Германия), 2-метилфуран (99%, Sigma-Aldrich, США). Очистку растворителей и реагентов проводили по стандартным методикам.

Синтез носителей и катализаторов

Синтез пористых ароматических каркасов PAF-30 осуществляли при помощи реакции кросс-сочетания Сузуки из тетракис(*n*-бромфенил)метана и 4,4'-бифенилдиборной кислоты по методике, приведенной в работе [25]. Введение в структуру материала PAF-30 сульфогрупп проводили при помощи сульфирования хлорсульфоновой кислотой в дихлорметане [18].

Проведение каталитических экспериментов

Реакции проводили в стальном автоклаве емкостью 45 мл, снабженном магнитной мешалкой и устройством для термостатирования в интервале температур 40–60°C и давлении азота 1.0 МПа. В типичном эксперименте в автоклав загружали требуемое количество катализатора, смеси субстратов. Затем автоклав герметизировали, продували два раза азотом, после чего создавали требуемое давление азота. Далее автоклав нагревали до требуемой температуры, включали пе-

ремешивание и начинали отсчет времени реакции. По окончании реакции автоклав охлаждали до 15°C, разгерметизировали, полученную смесь продуктов каталитических превращений анализировали методом ГЖХ.

Приборы и методы

Характеристики пористости образцов определены на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02 t) фирмы Micromeritics (США) по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировали при 120°C в течение 6 ч при давлении 3×10^{-3} атм. Изотермы адсорбции и десорбции азота регистрировали при температуре 77 К. Расчет пористости структур проводили с использованием стандартного программного обеспечения. Удельная поверхность рассчитана по модели BET (Брунауэр–Эммет–Тэллер) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Общий объем пор рассчитан по модели ВЈН (Баррет–Джойнер–Халенда) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$.

Анализ методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованиями (FTIR) выполнен на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific, США) с использованием метода многократно нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм в области 4000–400 см^{-1} . Спектры были получены усреднением 100 сканирований.

Кислотность материала PAF-30-SO₃H устанавливали при помощи потенциометрического титрования по методике, описанной в работе [26].

Анализ жидких продуктов методом ГЖХ осуществляли на хроматографе Кристалл-4000 с пламенно-ионизационным детектором, капил-

лярной колонкой RTX-5Sil MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) при программировании температуры от 60 до 230°C; газ-носитель — гелий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

PAF-30 был синтезирован с использованием метода, описанного ранее [25, 27]. PAF-30-SO₃H получали путем сульфирования каркаса PAF-30 хлорсульфоновой кислотой (схема 1) [18, 22]. Согласно данным элементного анализа, содержание серы в материале составляет 5.21 мас. %.

Спектры FTIR сульфированных материалов (рис. 1) содержат полосы поглощения при 610, 900, 1035, 1124–1220 и 1370 см^{-1} , характерные для сульфогрупп [28]. Полосы при 1170 и 1290 см^{-1} соответствуют симметричным и асимметричным валентным колебаниям фрагмента O=S=O соответственно, а сигнал при 1035 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям S–O [29]. Полоса поглощения при 1090 см^{-1} относится к колебаниям связей C–S бензольного кольца каркаса, замещенного сульфогруппами, тогда как пик при 610 см^{-1} соответствует его валентной моде [30]. По данным кислотно-основного титрования кислотность сульфированных PAF составляет 1.4 ммоль г^{-1} .

При сульфировании удельная площадь поверхности, рассчитанная с использованием модели BET, уменьшилась с 559 $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$ для PAF-30 до 381 $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$ для PAF-30-SO₃H (табл. 1), а доля микропор, оцененная с использованием модели t-plot, изменилось с 50% для PAF-30 до 68% для PAF-30-SO₃H.

Активность катализатора была исследована в реакции конденсации 2-метилфурана и циклогексанона (схема 2), которую проводили без использования растворителя, при температуре от 40 до 60°C и давлении азота 1 МПа.

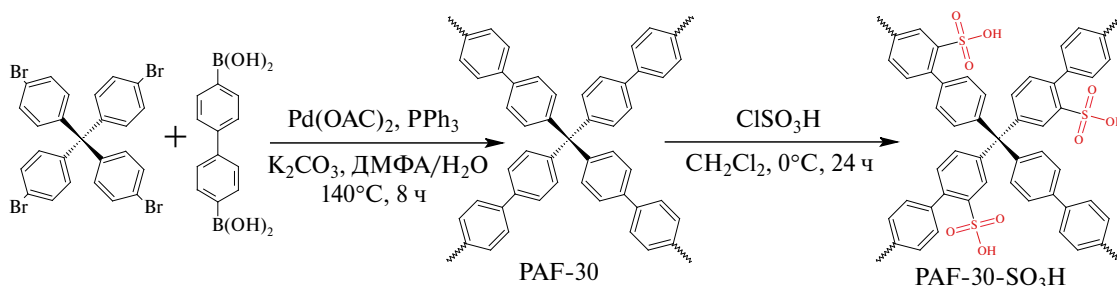


Схема 1. Схема синтеза катализатора.

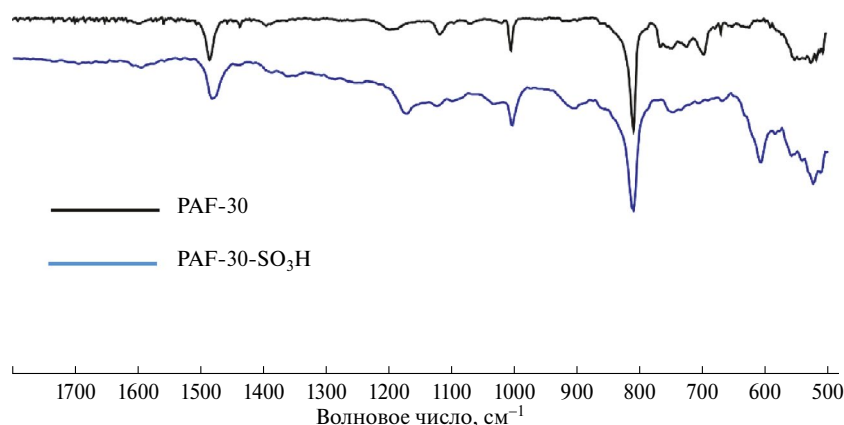


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных материалов.

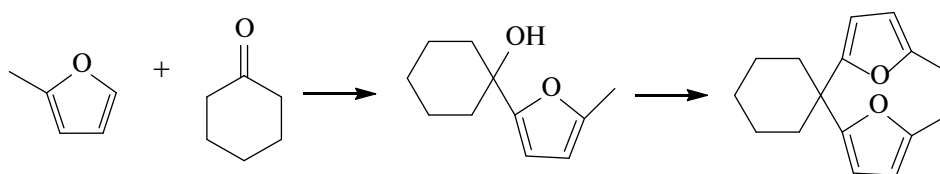


Схема 2. Схема реакции конденсации 2-метилфурана и циклогексанона.

В результате реакции наблюдается образование продуктов моно- и диалкилирования циклогексанона 2-метилфураном, причем среди продуктов преобладает целевой — 1,1-бис(5-метил-2-фурил)циклогексан. Следует отметить, что образование продуктов алкилирования происходит даже при очень низких концентрациях 2-метилфурана (мольное соотношение циклогексанон/2-метилфуран = 32/1, рис. 2), хотя в этом случае преобладают димеры циклогексанона, образование которых полностью ингибируется уже при соотношении реагентов 1/0.5. Практически количественная конверсия циклогексанона (94%) достигается за 1 ч при двукратном мольном избытке 2-метилфурана, а селективность образования продукта диалкилирования достигает в этом случае 97%.

Уменьшение количества катализатора (рис. 3а) приводит к снижению конверсии циклогексанона и некоторому снижению селективности по 1,1-бис(5-метил-2-фурил)циклогексану (с 97 до 91%).

Существенное влияние на скорость конденсации оказывает температура проведения реакции (рис. 3б). Так, при 40°C за 1 ч суммарный выход продуктов составил 32%, а выход 1,1-бис

Таблица 1. Текстульные характеристики синтезированных материалов

Материал	S_{BET} , м ² /г	$S_{\text{t-plot}}$, м ² /г	$S_{\text{t-plot}} / S_{\text{BET}} \times 100\%$
PAF-30	559	277	49.6
PAF-30-SO ₃ H (5.0)	381	260	68.2

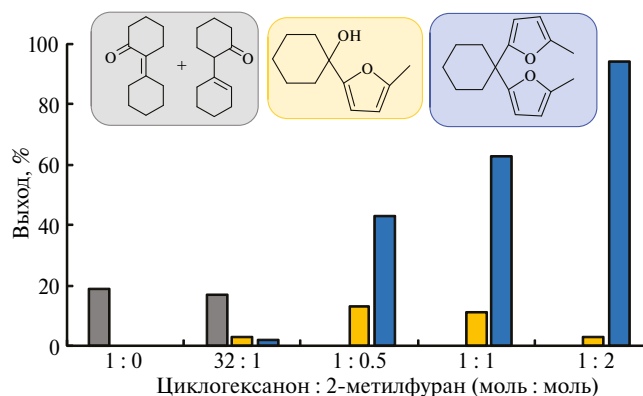


Рис. 2. Конденсация циклогексанона с 2-метилфураном при разных соотношениях реагентов. Условия: 20 мг PAF-30-SO₃H, 0.4 мл циклогексанона, 0–0.7 мл 2-метилфурана, 60°C, 1 ч, 1 МПа N₂. Выход продуктов рассчитан на основе конверсии циклогексанона.

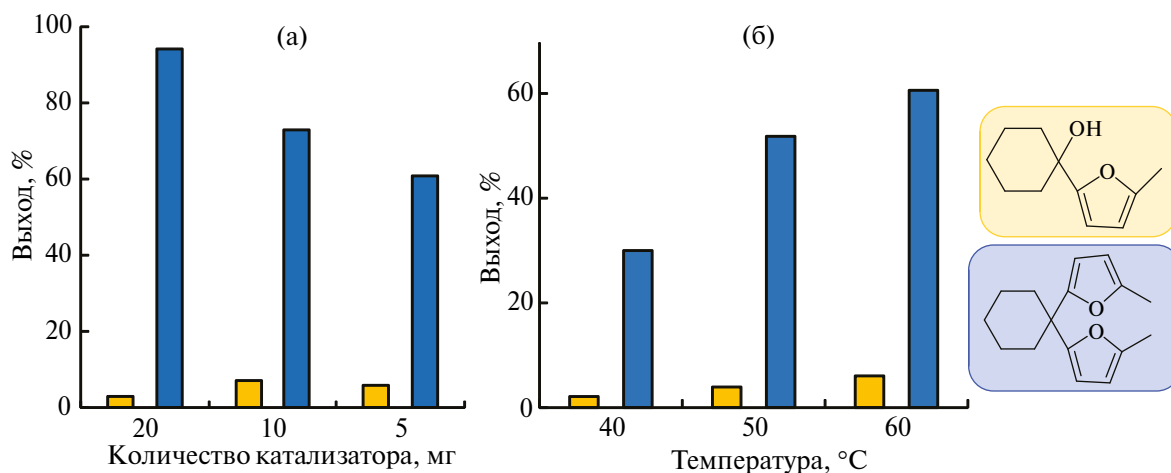


Рис. 3. Зависимость выхода продуктов конденсации циклогексанона и 2-метилфурана от количества катализатора (а) и температуры процесса (б). *Условия:* 1) 0,4 мл циклогексанона, 0,7 мл 2-метилфурана, 60°C, 1 ч, 1 МПа N₂; 2) 5 мг PAF-30-SO₃H, 0,4 мл циклогексанона, 0,7 мл 2-метилфурана, 1 ч, 1 МПа N₂.

(5-метил-2-фурил)циклогексана — 30%, в то время как при 50 и 60°C общий выход увеличился до 56 и 67%, а продукта диконденсации — до 52 и 61% соответственно. При этом, в продуктах реакции, даже при низких температурах преобладает 1,1-бис(5-метил-2-фурил)циклогексан; это может означать то, что лимитирующей стадией всего процесса является диффузия субстратов к активным центрам катализатора и продуктов превращения в объем реакционной массы, которая облегчается при повышении температуры.

Из данных, представленных на рис. 4, следует, что на начальном этапе реакции скорость накопления продуктов конденсации 2-метилфурана и циклогексанона максимальна и практически половина исходных веществ конвертируется в продукты, после чего реакция замедляется и идет с практически постоянной скоростью вплоть до полного исчерпания субстрата за 4 ч. В работе [16] при исследовании кинетики данной реакции на катализаторе Nafion-212 была получена аналогичная зависимость: кривая накопления продукта конденсации отвечала реакции с ненулевым порядком, при которой скорость реакции постепенно уменьшается с расходом субстратов.

Причиной снижения скорости реакции может быть и деактивация части активных центров катализатора — из-за адсорбции образующейся воды или из-за медленной диффузии продуктов алкилирования из пор в объем реакцион-

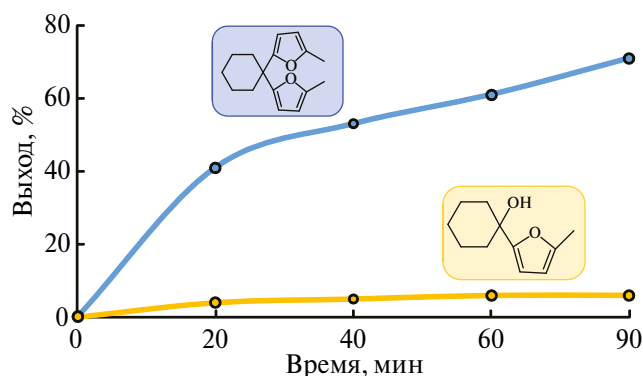


Рис. 4. График накопления продуктов конденсации 2-метилфурана и циклогексанона. *Условия:* 5 мг PAF-30-SO₃H, 0,4 мл циклогексанона, 0,7 мл 2-метилфурана, 60°C, 1 МПа N₂.

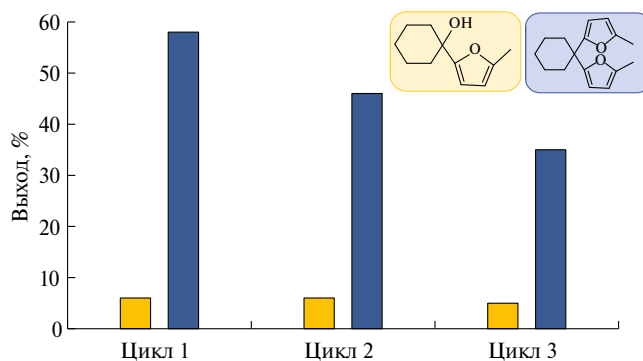


Рис. 5. Повторное использование катализатора PAF-30-SO₃H (5%) в конденсации 2-метилфурана и циклогексанона. *Условия реакции:* 5 мг PAF-30-SO₃H, 0,4 мл циклогексанона, 0,7 мл 2-метилфурана, 60°C, 1 ч, 1 МПа N₂.

ной массы. По той же причине, вероятно, происходит и некоторое снижение выхода продукта диалкилирования при многократном использовании катализатора (рис. 5); при этом выход 1,1-бис(5-метил-2-фурил)циклогексана снижался с 58% в первом цикле до 35% в третьем, а выход 1-гидрокси-1-(5-метил-2-фурил)циклогексана оставался неизменным и составлял около 5–6%. Учитывая тот факт, что катализатор при проведении повторных экспериментов отделяли от реакционной массы центрифугированием, не подвергая реактивации и тщательной промывке от оставшихся в порах продуктов конденсации и воды, можно сказать, что катализатор остается активным при многократном применении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на примере конденсации 2-метилфурана и циклогексанона, показано, что не содержащие какого-либо металла сульфированные полиароматические каркасы, характеризующиеся достаточно выраженной кислотностью, имеют высокий потенциал в качестве катализаторов конденсации соединений лигно-целлюлозной бионефти и продуктов ее переработки. Основным продуктом реакции является продукт диприсоединения. При мольном соотношении реагентов циклогексанон / 2-метилфуран = 1 / 2 глубина превращения циклогексанона составляет 94% за 1 ч, а селективность образования продукта его диалкилирования достигла 97%. На начальном этапе конденсация протекает с высокой скоростью и происходит накопление продуктов конденсации, после чего образующаяся вода адсорбируется на гидрофильных сульфогруппах и тем самым снижает скорость реакции. Для увеличения активности катализатора рекомендуется удалять воду, однако вопрос влияния наличия воды в системе на селективность образования целевого продукта остается открытым.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 20-19-00380).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Э.А. Караханов входит в состав редакционной коллегии журнала “Нефтехимия”, в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Шан Лян — синтез носителей и катализаторов; Куликов Л.А. — разработка методики эксперимента, обсуждение результатов; подготовка текста статьи; Кардашева Ю.С. — подготовка иллюстративных материалов статьи, установление состава и структуры продуктов реакции; Теренина М.В. — обработка экспериментальных данных; Синикова Н.А. — проведение каталитических экспериментов; Караханов Э.А. — концептуализация. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Кардашева Юлия Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

Теренина Мария Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4336-9786>

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

Караханов Эдуард Аветисович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 6. P. 2411–2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>
2. Wu L., Moteki T., Gokhale Amit A., Flaherty David W., Toste F.D. Production of fuels and chemicals from biomass: condensation reactions and beyond // Chem. 2016. V. 1. № 1. P. 32–58. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.05.002>
3. Kikhtyanin O., Čapek L., Smoláková L., Tišler Z., Kadlec D., Lhotka M., Diblíková P., Kubička D. Influence of Mg–Al mixed oxide compositions on their properties and performance in aldol condensation // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 45. P. 13411–13422. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03367>
4. Yang J., Li N., Li G., Wang W., Wang A., Wang X., Cong Y., Zhang T. Solvent-Free synthesis of C10

- and C11 branched alkanes from furfural and methyl isobutyl ketone // *ChemSusChem*. 2013. V. 6. № 7. P. 1149–1152.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201300318>
5. *Smoláková L., Frolich K., Kocík J., Kikhtyanin O., Čapek L.* Surface properties of hydrotalcite-based Zn(Mg)Al oxides and their catalytic activity in aldol condensation of furfural with acetone // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. № 16. P. 4638–4648.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04927>
6. *Kikhtyanin O., Kadlec D., Velvarská R., Kubička D.* Using Mg–Al Mixed Oxide and Reconstructed Hydrotalcite as Basic Catalysts for Aldol Condensation of Furfural and Cyclohexanone // *ChemCatChem*. 2018. V. 10. № 6. P. 1464–1475.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201701880>
7. *Arumugam M., Kikhtyanin O., Osatiashtiani A., Kyselová 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>
8. *Kikhtyanin O., Kelbichová V., Vitvarová D., Kubů M., Kubička D.* Aldol condensation of furfural and acetone on zeolites // *Catal. Today*. 2014. V. 227. № P. 154–162.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.059>
9. *Su M., Li W., Zhang T., Xin H., Li S., Fan W., Ma L.* Production of liquid fuel intermediates from furfural via aldol condensation over Lewis acid zeolite catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. № 16. P. 3555–3561.
<https://doi.org/10.1039/C7CY01028A>
10. *Cueto J., Korobka V., Faba L., Díaz E., Ordóñez S.* Aldol condensation of biomass-derived levulinic acid and furfural over acid zeolites // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. V. 8. № 11. P. 4371–4383.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06636>
11. *Gandhi P., Saha B., Vedachalam S., Dalai A.K.* Renewable fuel intermediates from furfural over copper-loaded mesoporous aldol condensation catalysts // *Sustain. Energy Fuels*. 2023. V. 7. № 17. P. 4260–4272.
<https://doi.org/10.1039/D3SE00504F>
12. *Balaga R., Yan P., Ramineni K., Du H., Xia Z., Marri M.R., Zhang Z.C.* The role and performance of isolated zirconia sites on mesoporous silica for aldol condensation of furfural with acetone // *Appl. Catal., A*. 2022. V. 648. № P. 118901.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118901>
13. *Morales G., Paniagua M., de la Flor D., Sanz M., Leo P., López-Aguado C., Hernando H., Orr S.A., Wilson K., Lee A.F., Melero J.A.* Aldol condensation of furfural and methyl isobutyl ketone over Zr-MOF-808/silica hybrid catalysts // *Fuel*. 2023. V. 339. № ID127465.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127465>
14. *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>
15. *Wang W., Ji X., Ge H., Li Z., Tian G., Shao X., Zhang Q.* Synthesis of C15 and C10 fuel precursors with cyclopentanone and furfural derived from hemi-cellulose // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 27. P. 16901–16907.
<https://doi.org/10.1039/C7RA02396K>
16. *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>
17. *Zhong Y., Zhang P., Zhu X., Li H., Deng Q., Wang J., Zeng Z., Zou J.-J., Deng S.* Highly efficient alkylation using hydrophobic sulfonic acid-functionalized biochar as a catalyst for Synthesis of High-Density Biofuels // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 17. P. 14973–14981.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03190>
18. *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. Lett.* 2024. V. 154. № 11. P. 6106–6122.
<https://doi.org/10.1007/s10562-024-04793-w>
19. *Goesten M.G., Juan-Alcañiz J., Ramos-Fernandez E.V., Sai Sankar Gupta K.B., Stavitski E., van Bekkum H., Gascon J., Kapteijn F.* Sulfation of metal–organic frameworks: Opportunities for acid catalysis and proton conductivity // *J. Catal.* 2011. V. 281. № 1. P. 177–187.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.015>
20. *Ярчак В.А., Куликов Л.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Эпоксидирование олефинов в присутствии молибденовых катализаторов на основе пористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*. 2023. V. 63. № 1. P. 100–109.
<https://doi.org/10.31857/s0028242123010094>
[Makhova V.A., Kulikov L.A., Akopyan A.V., Karakhanov E.A., Molybdenum catalysts supported on porous aromatic frameworks in epoxidation of olefins // *Petrol. Chemistry*. 2024. V. 64. P. 492–499.
<https://doi.org/10.1134/S0965544124020208>]
21. *Акопян А.В., Есева Е.А., Лукашов М.О., Куликов Л.А.* Молибденосодержащие катализаторы на основе пористых ароматических каркасов в качестве катализаторов окисления серосодержащих соединений // *Нефтехимия*. 2023. V. 63. № 1. P. 20–31.
<https://doi.org/10.31857/s0028242123010021>

- [Akopyan A.V., Eseva E.A., Lukashov M.O., Kulikov L.A. Molybdenum-containing catalysts based on porous aromatic frameworks as catalysts of oxidation of sulfur-containing compounds // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. P. 257–267.
<https://doi.org/10.1134/S0965544123010103>].
22. 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>
23. Караханов Э.А., Гоцзюн М., Кряжева И.С., Таланова М.Ю., Теренина М.В. Алкилирование фенола алкенами в присутствии катализаторов на основе мезопористых ароматических каркасов // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. № 1. С. 39–46
[Karakhanov E.A., Gotszyun M., Kryazheva I.S., Talanova M.Y., Terenina M.V. Alkylation of phenol with olefins in the presence of catalysts based on mesoporous aromatic frameworks // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 1. P. 39–46.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1697-8>].
24. Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Куликов Л.А., Синикова Н.А., Караханов Э.А. Родийсодержащие мезопористые ароматические каркасы как катализаторы гидроформилирования непредельных соединений // *Наногетерогенный катализ*. 2022. V. 7. № 2. P. 43–50.
<https://doi.org/10.56304/S2414215822020010>
[Terenina M.V., Kardasheva Y.S., Kulikov L.A., Sinikova N.A., Karakhanov E.A. Rhodium-containing mesoporous aromatic frameworks as catalysts for hydroformylation of unsaturated compounds // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. P. 1321–1327.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122040089>].
25. Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // *React. Kinet. Mech. Cat.* 2016. V. 117. № 2. P. 729–743.
<https://doi.org/10.1007/s11144-015-0956-7>
26. 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>
27. Merino E., Verde-Sesto E., Maya E.M., Corma A., Iglesias M., Sánchez F. Mono-functionalization of porous aromatic frameworks to use as compatible heterogeneous catalysts in one-pot cascade reactions // *Appl. Catal. A*. 2014. V. 469. № P. 206–212.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.052>
28. 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 Process. Technol.* 2021. V. 215. ID106768.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106768>
29. Deng Q., Peng H., Yang Z., Wang T., Wang J., Zeng Z., Dai S. A one-pot synthesis of high-density biofuels through bifunctional mesoporous zeolite-encapsulated Pd catalysts // *Appl. Catal., B*. 2023. V. 337. P. 122982.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122982>
30. Dębek R., Motak M., Grzybek T., Galvez M.E., Da Costa P. A Short review on the catalytic activity of hydrotalcite-derived materials for dry reforming of methane // *Catalysts*. 2017. V. 7. № 1. P. 32.
<https://doi.org/10.3390/catal7010032>