



Научная статья

УДК 547.525.1 + 547.572.1

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-4-27-34

СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ ФЕНИЛГЕКСАНОВ

**А. С. Фролов, Е. А. Курганова, Г. Н. Кошель, В. С. Кабанова, Е. И. Баёв,
А. А. Смурова**

Александр Сергеевич Фролов, канд. хим. наук, доцент; Курганова Екатерина Анатольевна, д-р хим. наук, профессор; Кошель Георгий Николаевич, д-р хим. наук, профессор; Кабанова Виктория Сергеевна, ассистент; Баёв Егор Игоревич, аспирант; Смурова Алина Александровна, аспирант
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д. 88; frolovas@ystu.ru

Ключевые слова: Алкилирование, окисление, 2-фенилгексан, 3-фенилгексан

Аннотация. В настоящей работе алкилированием бензола гексано-1-ом синтезирована смесь, состоящая из 60-65% 2-фенилгексана и 35-40% 3-фенилгексана. Исследован перспективный, но малоизученный процесс аэробного жидкофазного окисления данной смеси до соответствующих гидропероксидов с целью дальнейшего получения высших кетонов. Установлено, что использование на этой стадии N-гидроксифталимида позволяет достичь технологических показателей, приемлемых для промышленной реализации. Так, конверсия смеси фенилгексанов составляет более 30% за 60 минут реакции при высокой селективности образования гидропероксидов.

Для цитирования:

Фролов А.С., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Кабанова В.С., Баёв Е.И., Смурова А.А. Синтез и окисление фенилгексанов // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 4. С. 27-34.
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6713/view>

Введение

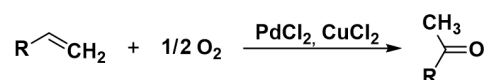
Высшие кетоны служат ценным сырьем для производства широкого ряда материалов. С каждым годом спрос в разных областях на кетоны возрастает. На данный момент кетоны используются в производстве масел, лекарственных препаратов, лаков, чистящих средств, косметической продукции, в качестве растворителей, при переработке полимеров, в частности высшие кетоны широко применяются в парфюмерии [1]. Кетоны могут выступать регуляторами и дополнительным источником энергии для сердца и сосудистой системы как у здоровых людей, так и людей с сердечной недостаточностью или после инфаркта миокарда [2]. Высшие кетоны выступают основными противогрибковыми соединениями, а также используются в пищевой промышленности при производстве сыров [3, 4].

2-Гексанон – сырье при производстве красок и разбавителей для них, также растворитель масел и восков. Он применяется для печати на пластифицированных



тканях и для создания влагозащитной одежды [5]. 3-Гексанон в основном используется в качестве реактива в химической промышленности. Соединения на его основе показали высокую эффективность в борьбе с апоптозом кардиомиоцитов – одного из ключевых факторов развития ишемической болезни сердца [6].

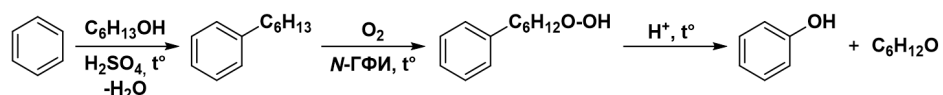
Известные методы получения кетонов в основном заключаются в каталитическом окислении алканов [7] и вторичных спиртов [8, 9] сильными окислителями, а также алкенов. Последний способ представляет собой промышленный окислительно-восстановительный процесс синтеза кетонов с использованием металлокомплексных катализаторов, известный как Вакер-процесс [10]:



Применение традиционной гомогенной хлоридной системы $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$ и ее модификаций для окисления неразветвленных алкенов показывает, что реакционная способность 1-алкенов в данной реакции уменьшается с увеличением длины углеродной цепи. Так, в случае пропилена его окисление при 50-120 °С и давлении 9,8 МПа приводит к образованию ацетона с выходом 99%. Окисление же *n*-бутенов при 100 °С и давлении до 4.5 МПа дает метилэтилкетон с селективностью около 80% [11, 12]. Кроме того, ограничения Вакер-системы, связанные с высокой коррозионной активностью, а также образованием хлоркетонов, количество которых возрастает с повышением концентрации медных солей и кислотности раствора [13], сдерживают ее практическое использование в синтезе фенилгексанов.

Известно большое число модификаций этого метода получения высших кетонов, связанных с использованием различных добавок, нацеленных на решение обнаруженных для традиционной системы проблем. Так, предлагается осуществлять процесс в водно-органических средах [14] с добавлением катализаторов межфазного переноса (циклодекстрины, полиэтиленгликоли, каликсарены и четвертичные аммониевые соли) [15, 16] и гетерополисоединений [12, 14] в качестве сокатализаторов, пероксоединений в качестве окислителей [17]. Тем не менее, остается ряд неразрешенных проблем, в основном связанных с использованием повышенного давления, высокой стоимостью и нестабильностью каталитических систем.

Настоящее исследование посвящено альтернативному способу получения высших кетонов совместно с фенолом, который заключается в получении фенилгексана, окислении его до гидропероксида и последующем кислотном разложении:



Следует отметить, что наряду с гексанонами и фенолом важное практическое значение имеет и промежуточное соединение фенилгексан, применяющийся для производства ПАВ, присадок к маслам, вспомогательных веществ в химии полимеров, пестицидов и экстрагентов [9], а также в исследовательских целях [18].

Данная работа посвящена первым двум стадиям указанного процесса – синтезу фенилгексана и изучению закономерностей его аэробного жидкофазного окисления.



Экспериментальная часть

В работе использованы коммерчески доступные реактивы: гексанол-1 (ТУ 6-09-3499-79), бензол, ч.д.а., (ГОСТ 5955-75), серная кислота, х.ч., (ГОСТ 4204-77), уксусная кислота, х.ч., (ГОСТ 61-75), калий йодистый, ч.д.а., (ГОСТ 4169-76), гипосульфит натрия (ТУ-6-09-2540-72), гидроксид натрия, ч.д.а., (ГОСТ 4328-77), кальций хлористый безводный (ТУ 6-09-4711-81), *N*-гидроксифталиимид (Sigma-Aldrich, 97%).

Синтез фенилгексана проводили по известной методике путем алкилирования бензола гексанолом-1 в присутствии концентрированной серной кислоты [19]. Полученные продукты реакции алкилирования, представляющие собой смесь жидких веществ, разделяли методом ректификации под вакуумом в виде фракции 85-90 °С при остаточном давлении 0,2 атм. Продукты реакции анализировали методами газожидкостной хроматографии, ИК- и ЯМР ¹Н-спектроскопии.

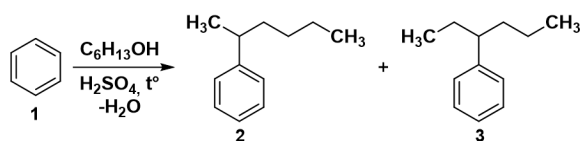
Окисление фенилгексана проводили на установке проточно-замкнутого типа по методике, описанной в [20]. В ходе реакции осуществляли замер количества поглощенного кислорода, продукты реакции анализировали методом йодометрического титрования [21].

Хроматографический анализ проводили с использованием аппаратно-программного комплекса «Хроматек-кристалл 5000.2». ИК-спектроскопический анализ проводили на приборе ИК Фурье RX-1 в области 4000-400 см⁻¹ в виде микрослоя между стеклами из бромида калия или в кювете из бромида калия с *d* = 0,0011 см. Спектры ЯМР ¹Н регистрировали на спектрометре Bruker DRX 400 (400 МГц). В качестве растворителя использован ДМСО. В качестве внутреннего стандарта использовался тетраметилсилан.

Основная часть

Несмотря на большой массив информации, касающийся закономерностей алкилирования ароматических углеводородов олефинами или спиртами, данные применительно к синтезу фенилгексана в научно-технической литературе практически отсутствуют. Описаны методы получения 2-фенилгексана путем алкилирования бензола 1-хлоргексаном [22] и 1-гексеном с различными кислотными катализаторами, такими как пентафторид сурьмы, трифторметансульфоната скандия (III) [23], фосфорной кислоты [24], гетерогенизированного хлористого алюминия [25] и с использованием цеолитов, модифицированных платиной и галлием [26]. Однако эти процессы не нашли своего промышленного применения.

В настоящей работе проведены исследования, направленные на получение фенилгексанов алкилированием бензола гексанолом-1 в присутствии концентрированной серной кислоты по схеме:



Изучено влияние температуры в интервале от 60 до 80 °С и продолжительности процесса до 5 часов на параметры алкилирования бензола гексанолом-1. В продуктах



реакции обнаружено два изомера фенилгексана: 2-фенилгексан и 3-фенилгексан в соотношениях, указанных в таблице 1. Структур линейного строения не обнаружено. Побочными продуктами в основном являются дизамещенные гексилбензолы, которые выходят при ГЖХ семью смежными пиками. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Закономерности процесса алкилирования бензола гексанолом-1. Мольное соотношение бензол : гексанол-1 : серная кислота = 3:1:3.

Температура, °С	Продолжительность реакции, ч	Соотношение 2-фенилгексан / 3-фенилгексан	Выход фенилгексанов на загруженный гексанол-1
60	5	1,44	62
70	3	1,40	71
	4	1,39	65
	5	1,44	66
	5	1,44	66
80	1	1,86	53
	2	1,49	76
	3	1,49	76
	4	1,45	72
	5	1,40	68

Из экспериментальных данных видно, что влияние продолжительности реакции неоднозначно. С одной стороны, очевидно уменьшение соотношения 2-фенилгексана к 3-фенилгексану в продуктах реакции с 1,9 в первый час реакции до 1,4 спустя 5 часов. По-видимому, это связано с переходом от кинетического к термодинамическому контролю хода реакции. С другой стороны, выход фенилгексанов проходит через максимум в интервале 2-3 часов, после чего начинает несколько снижаться в основном из-за протекания реакций полиалкилирования.

При температуре 80 °С и продолжительности реакции 2 часа был достигнут максимальный выход фенилгексанов (76%), материальный баланс процесса в этих условиях приведен в таблице 2.

Таблица 2. Материальный баланс процесса алкилирования бензола гексанолом-1 при 80 °С в течение 2 часов, мольное соотношении бензол : гексанол-1 : серная кислота = 3:1:3.

Соединение	Молярная масса, г/моль	Загружено		Получено	
		г	% масс.	г	% масс.
Бензол	78,11	169,2	37,1	71,8	15,7
Гексанол-1	102,17	73,7	16,2	0	–
Серная кислота	98,08	212,6	46,7	212,6	46,7
Фенилгексаны	162,28	0	–	89,0	19,5
Побочные продукты	–	0	–	14,0	3,0
Потери	–	0	–	68,1	15,1
Всего	–	455,5	100	455,5	100

Смесь изомеров фенилгексана выделена из продуктов алкилирования путем вакуумной ректификации. По результатам хроматографического анализа чистота



продукта составила 97,3%. Качественный состав смеси изомеров фенилгексана был подтвержден методом ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии.

ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3084, 3036, 3028 ($=\text{C}-\text{H}$), 2957, 2925, 2872 (CH_3), 1604, 1494 ($-\text{C}=\text{C}-$), 1452.5, 1377.8 (CH_2);

Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.31-7.23 (м, 5H, $\text{Ph}^{(3)}$), 7.19-7.10 (м, 5H, $\text{Ph}^{(2)}$), 2.63 (секст., 1H, $\text{CH}^{(2)}$, $J = 7.1$), 2.39 (тт, 1H, $\text{CH}^{(3)}$, $J = 9.5, 5.3$), 1.67-1.42 (м, 6H, $\text{CH}_2^{(2)}$, $2\text{CH}_2^{(3)}$), 1.30-1.01 (м, 9H, $\text{CH}_3^{(2)}$, $2\text{CH}_2^{(2)}$, $\text{CH}_2^{(3)}$), 0.85-0.75 (м, 6H, $\text{CH}_3^{(2)}$, $\text{CH}_3^{(3)}$), 0.70 (т, 3H, $J = 7.4$, 3H, $\text{CH}_3^{(3)}$).

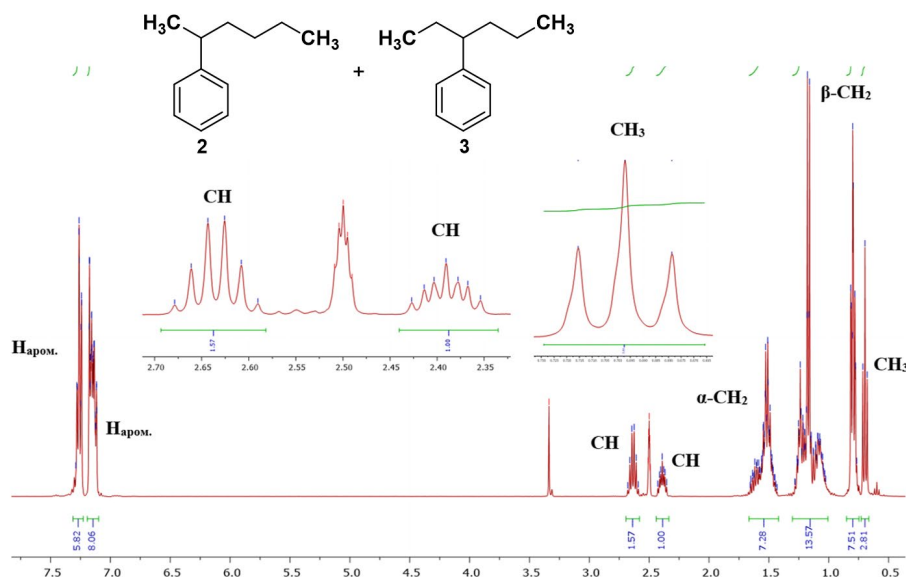
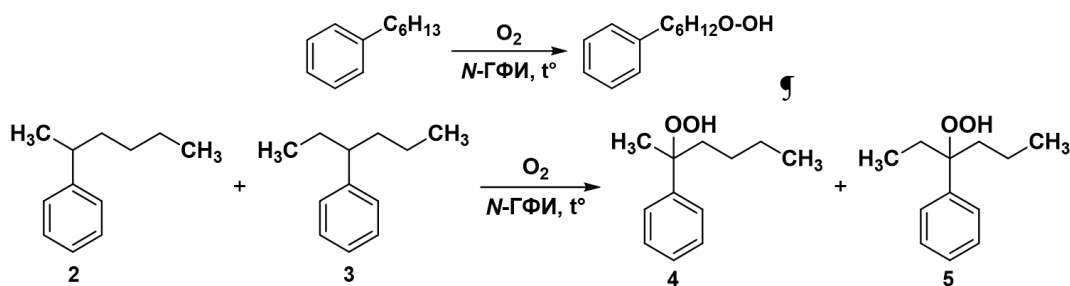


Рис. 1. ЯМР ^1H -спектр фенилгексанов

Также показатель преломления данного вещества, полученный опытным путем на рефрактометре, совпадает с показателем из справочных данных (1,486) [27].

Таким образом, найдены эффективные условия для синтеза смеси 2-фенилгексана и 3-фенилгексана с выходом 76%, что сопоставимо с алкилированием бензола n -гексеном в присутствии гетерогенизированного AlCl_3 [25], однако соотношение 2-фенилгексан : 3-фенилгексан в этом случае составляет 1,8 : 1, по сравнению с полученным в данном исследовании соотношением 1,4 : 1 соответственно.

На второй стадии рассматриваемого процесса получения 2-гексанона и 3-гексанона синтезированную смесь изомерных углеводородов окисляют до соответствующих гидропероксидов:





В настоящей работе были исследованы закономерности этого процесса в присутствии *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ), который зарекомендовал себя как эффективный катализатор при гидропероксидном окислении других углеводородов [28]. Изучено влияние температуры, концентрации катализатора и продолжительности реакции на показатели процесса жидкофазного аэробного окисления изомерной смеси фенилгексанов, результаты представлены в таблице 3 и на рисунке 2.

Таблица 3. Влияние технологических параметров на содержание гидропероксидов в продуктах окисления смеси изомеров фенилгексана.

Температура, °С	Продолжительность реакции, мин	Содержание <i>N</i> -ГФИ, %масс. от загрузки алкилбензола	Содержание гидропероксидов в продуктах окисления фенилгексанов, %масс.	
130	60	2	7	
140			18	
150	30	1	13	
	60		14	
			2	31
			4	24
	90	2	18	
	120		10	
160	60		12	

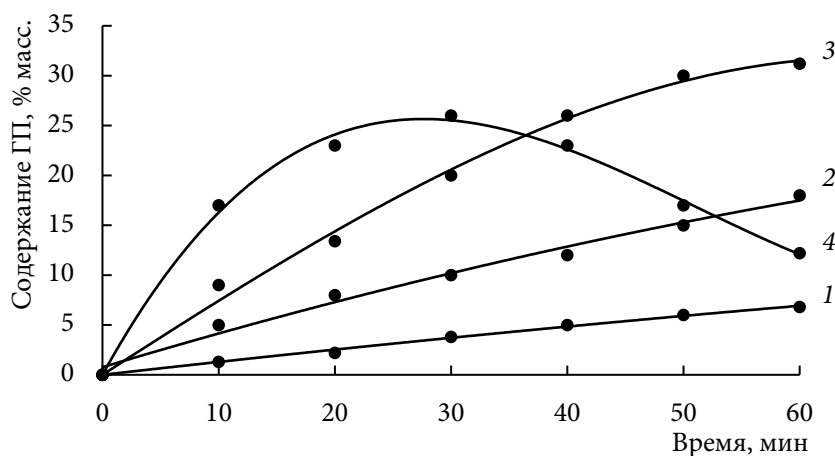


Рис. 2. Кинетические кривые окисления октилбензолов. Содержание *N*-ГФИ, 2 %масс от загрузки углеводорода; температура, °С: 1 – 130, 2 – 140, 3 – 150, 4 – 160.

Установлено, что максимальное содержание гидропероксидов (31%) в продуктах окисления достигается при температуре 150 °С за 60 минут реакции в присутствии 2 %масс. *N*-ГФИ.

Выводы

Исследованы закономерности процессов алкилирования бензола гексано-1 в присутствии концентрированной серной кислоты. Синтезирована смесь изомеров фенилгексана с выходом 76% и выделена с чистотой более 97%. Чистота и структура соединений подтверждены методами ГЖХ, ИК- и ЯМР ¹H- спектроскопии.



Изучены закономерности жидкофазного аэробного окисления изомеров фенилгексана в присутствии *N*-гидроксифталимида. Определены условия проведения реакции, позволяющие достичь концентрации гидропероксидов 2-фенилгексана и 3-фенилгексана более 30%.

Найденные параметры синтеза и жидкофазного окисления полученных фенилгексанов являются приемлемыми с технологической точки зрения, что открывает путь для практического применения этого процесса.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

Список источников

1. Balakrishnan M., Arab G.E., Kunbargi O.B., Gokhale A.A., Grippo A.M., Toste F.D., Bell A.T. Production of renewable lubricants via self-condensation of methyl ketones. *Green Chem.*, 2016, 18(12), 3577-3581. DOI: 10.1039/C6GC00579A.
2. Lopaschuk G.D., Dyck J.R. Ketones and the cardiovascular system. *Nat. Cardiovasc. Res.*, 2023, 2(5), 425-437. DOI: 10.1038/s44161-023-00259-1.
3. Albarracín Orio A.G., Petras D., Tobares R.A., Aksenov A.A., Wang M., Juncosa F., Sayago P., Moyano A.J., Dorrestein P.C., Smania A.M. Fungal-bacterial interaction selects for quorum sensing mutants with increased production of natural antifungal compounds. *Commun. Biol.*, 2020, 3(1), 670. DOI: 10.1038/s42003-020-01342-0.
4. Gehrig R.F., Knight S.G. Formation of ketones from fatty acids by spores of *Penicillium roqueforti*. *Nature*, 1958, 182(4644), 1237-1237. DOI: 10.1038/1821237a0.
5. Фридман О.А. Пластификация ацетата целлюлозы. *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*, 2010, 53(3), 82-86.
6. Тамбовцев К.А., Яковлева М.П., Ишмуратова Н.М. Синтетические феромонные препараты в пчеловодстве. *Вестник башкирского университета*, 2010, 15(2), 265-281.
7. Караханов Э.А., Нарин С.Ю., Филиппова Т.Ю., Дедов А.Г. Пат. SU 1409621 A1, 1988.
8. Улыбин В.Б., Ефремов С.В., Романцова О.В. Сравнительный анализ различных методов получения пероксида водорода. *Глобальная энергия*, 2012, 3-2(154), 267-272.
9. Knochel P., Molander G.A. *Comprehensive Organic Synthesis: Second Edition*. Elsevier, 2014, 9806 p.
10. Elschenbroich C. *Organometallics*. Wiley-VCH: Weinheim, 2006, 804 p.
11. Столяров В.А. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. Санкт-Петербург: АНО НПО "Профессионал", 2005, 1141 с.
12. Родикова Ю.А., Жижина Е.Г. Каталитические методы получения высших 2-кетонлов: перспективы Вакер-системы в реакции окисления α -олефинов. *Кин. и кат.*, 2023, 64(2), 121-138.
13. Гогин Л.Л., Родикова Ю.А., Жижина Е.Г. Пат. РФ 2790246 C1, 2023.
14. Shioyama T.K. Пат. USA 4507506, 1985.
15. Alper H., Januszkievicz K., Smith D.J.H. A facile method for the amination of alkenes and other related reactions catalyzed by aluminum chloride. *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26(19), 2263-2266.
16. Максимов А.Л., Бучнева Т.С., Караханов Э.А. Окисление олефинов до кетонлов, катализируемое водорастворимым комплексом палладия с каликс[4]ареном, модифицированным бензонитрильными группами. *Нефтехимия*, 2003, 43(3), 173-178.
17. Michel B.W., Sigman M.S. Peroxide-Mediated Wacker Oxidations for Organic Synthesis. *Aldrichimica Acta*, 2011, 44(3), 55-62.



18. Lai L., Pang H.W., Green W.H. Formation of two-ring aromatics in hexylbenzene pyrolysis. *Energy Fuel*, 2020, 34(2), 1365-1377. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b03223.
19. Яркина Е.М., Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Нестерова Т.Н., Шакур В.А., Спиридонов С.А. Синтез пара-трет-бутилкумола. *Тонкие химические технологии*, 2021, 16(1), 26-35.
20. Кабанова В.С., Курганова Е.А., Фролов А.С., Плахтинский В.В., Шакур В.А. Прогнозирование каталитической активности фталимидных соединений в процессе жидкофазного аэробного окисления алкилароматических углеводородов. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2024, 5(2), 8-16. DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-2-8-16.
21. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978. 309 с.
22. Fox M.A., Whitesell J.K. Organic Chemistry. Sudbury, Mass.: Jones and Bartlett Publishers, 2003, 1140 p.
23. Song C.E., Shim W.H., Roh E.J., Choi J.H. Scandium(III) triflate immobilised in ionic liquids: a novel and recyclable catalytic system for Friedel-Crafts alkylation of aromatic compounds with alkenes. *Chem. Commun.*, 2000, 17, 1695-1696. DOI: 10.1039/b005335j.
24. Nel R.J., de Klerk A. Selectivity differences of hexene isomers in the alkylation of benzene over solid phosphoric acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46(9), 2902-2906. DOI: 10.1021/ie061545q.
25. Быков В.И., Беляев Б.А. Новый способ приготовления катализаторов алкилирования на основе гетерогенизированного $AlCl_3$. *Кин. и кат.*, 2021, 62(2), 277-280.
26. Danilina N., Payrer E.L., Troussard E., van Bokhoven J.A. Selective Production of 2-Phenylhexane from Benzene and n-Hexane Over Pt- and Ga-Modified Zeolites. *Catal. Lett.*, 2011, 141(3), 391-399. DOI: 10.1007/s10562-010-0511-0.
27. Alfa Aesar Research Chemical Metals and Materials. A Johnson Matthey Company, 2008, 2741 p.
28. Курганова Е.А., Баёв Е.И., Кабанова В.С., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Смурова А.А. Катализаторы процессов окисления N-гидроксифталимид и его аналоги. *Neftegaz.ru*, 2024, 5, 22-31.

Поступила в редакцию 16.10.2025

Одобрена после рецензирования 28.11.2025

Принята к опубликованию 07.12.2025