

УДК 661.124

ГАЛСТЯН А. Г., ЗАДВОРНИХ І. С., КОСЕНКО О.

Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

**ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ
БЕНЗИЛІДЕНДІАЦЕТАТУ ОЗОНОМ У РОЗЧИНІ
АЦЕТАТНОГО АНГІДРИДУ**

Мета. Вивчити кінетику реакції окиснення бензилідендіацетату озоном для з'ясування умов, за яких альдегід буде втрачати схильність до подальшого окиснення і перетворюватись у цільовий продукт.

Методика. Кінетику окиснення бензилідендіацетату досліджували в реакторі типу «каталітична качка». Змішування газової і рідкої фаз у реакторі досягали за рахунок струшування його зі швидкістю 8 с^{-1} , що дозволяло працювати в кінетичній області. Кінетику реакції вивчали, вимірюючи концентрацію озону в газовій фазі на вході і виході з реактора, яку реєстрували автоматично з використанням спектрофотометричного методу в області поглинання 254–290 нм. Ідентифікацію продуктів окиснення і визначення їх вмісту в розчині здійснювали методом газової хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором. Аналіз проводили на колонці довжиною 2 м, заповненої носієм «Хроматон N-AW» з нанесеною на нього нерухомою фазою SE-30 у кількості 5% від маси носія. Температура у термостаті регулювалась по програмі 373–473 K за 10 хв. Швидкість газу – носія (азот 1,8; водню 1,8; повітря 18 л/год. В якості внутрішнього стандарту використовували 4-нітрохлорбензен.

Результати. Досліджено кінетику та механізм рідиннофазного окиснення бензилідендіацетату озоном. Показано, що реакція перебігає за двома напрямками: за бічним ланцюгом з утворенням бензойної кислоти і бензовим кільцем з подальшим руйнуванням ароматичної системи. При температурах до 283 K швидкість реакції озону з бензилідендіацетатом описується за кінетичним рівнянням другого порядку, за яким озон витрачається за неланцюговим іоно-радикальним механізмом. При підвищених температурах стає помітним ланцюгове витрачання озону, пов'язане з його участю в реакції з продуктами термічного розкладу пероксидів. Стехіометричний коефіцієнт за озоном в реакції з бензилідендіацетатом мало залежить від співвідношення реагентів та температури і у діапазоні 278–323 K приблизно дорівнює 1,1.

Наукова новизна. Показано, що при озонуванні толуену в присутності сульфатної кислоти ацетатний ангідрид є не тільки розчинником, але і запобігає подальшому окисненню бензальдегіду озоном за рахунок швидкого утворення стійкого до дії озону бензилідендіацетату. Встановлені нові кінетичні закономірності, які доповнюють існуючі уявлення про хімію і технологію окиснення аренів озоном у рідкій фазі.

Практична значимість. Показана можливість зупинки окиснення толуену озоном на стадії утворення бензальдегіду. Отримані дані можуть стати основою для створення нової низькотемпературної технології синтезу бензальдегіду та його похідних.

Ключові слова: окиснення; озон; бензилідендіацетат; бензальдегід; кінетика.

Вступ. Бензальдегід є важливим продуктом органічного синтезу. В промисловості його синтезують лужним гідролізом бензальхлориду і оксосинтезом із бензину і карбон(IV) оксиду [1, 2]. Більша частина бензальдегіду знаходить застосування у виробництві лікарських засобів, синтетичних барвників, у харчовій промисловості тощо [3, 4]. Світове споживання бензальдегіду безперервно зростає і за прогнозами у 2024 році світовий ринок його споживання досягатиме 270 млн. доларів на рік.

Незважаючи на безперервне вдосконалення традиційних методів отримання бензальдегіду, вони і сьогодні мають вагомі технологічні і екологічні недоліки. З цього приводу привертають увагу технології прямого окиснення толуену повітрям. Вони здійснюються як у газовій, так і у рідкій фазах, мають значні переваги перед існуючими, але

поки що характеризуються низькими ступенями перетворення субстрату і виходами цільового продукту, а їх реалізація потребує високих температур та надлишкового тиску [5,6].

Одним з можливих варіантів усунення цих недоліків є заміна окисника – молекулярного кисню, на його алотропну модифікацію – озон. В роботі [7] показано, що в системі $\text{Ac}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{Mn}(\text{OAc})_2-\text{KBr}$ озон реагує з толуеном вже при температурі 278 К з утворенням бензилідендіацетату (72,5%) і бензальдегіду (12,5%), які при подальшому окисненні перетворюються у бензойну кислоту. Авторами досліджена кінетика окиснення толуену, запропоновано схему каталітичного процесу.

Постановка завдання. В даній роботі продовжені ці дослідження, а саме вивчено кінетику реакції окиснення бензилідендіацетату озоном з метою з'ясування умов, за яких альдегід втрачає схильність до подальшого окиснення і стає цільовим продуктом.

Результати дослідження. При температурі 278 К толуен у розчині ацетатного ангідриду досить швидко окиснюється озоноповітряною сумішшю (рис. 1). Після вичерпного окиснення субстрату (2 год) переважно утворюються стійкі до дії озону пероксидні сполуки (92,0%) і значно в менших кількостях продукти окиснення за метильною групою, склад і природа яких змінюється по ходу реакції: на ранніх стадіях спостерігається поява бензилового спирту, бензальдегіду та їх ацильованих похідних (сумарна кількість не перевищує 10^{-3} моль/л), які поступово перетворюються у бензойну кислоту (5,8 %, кр.5).

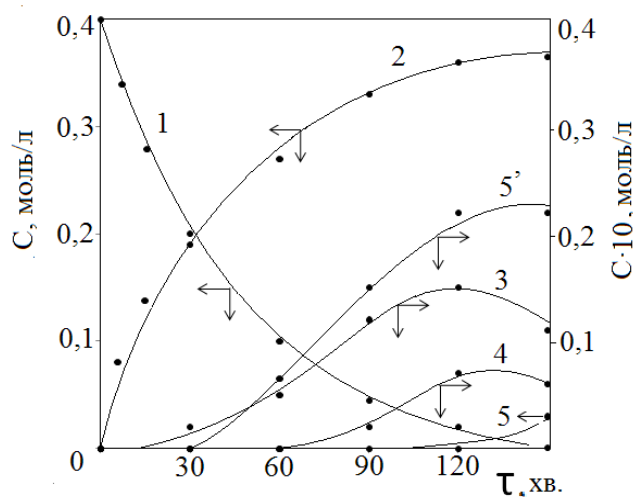


Рис. 1. Кінетика окиснення толуену озоном в ацетатному ангідриді при 278К;
 $[\text{ArCH}_3]_0 = 0,4$ моль/л; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,8$ моль/л; $[\text{O}_3]_0 = 4,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; швидкість подачі
 газової суміші $8,3 \cdot 10^{-3}$ л/с; 1 – толуен; 2 – пероксиди; 3 – бензилацетат;
 4 – бензилідендіацетат; 5 – бензойна кислота; 5' – бензойна кислота за відсутності H_2SO_4 .
 (C – концентрація; τ – час)

В присутності каталітичних добавок сульфатної кислоти кінцевими продуктами окиснення толуену за метильною групою є бензилацетат (3,8%) і бензилідендіацетат (2,2%). Після 110 хв окиснення в системі починає накопичуватися бензойна кислота (рис. 1, кр. 5). Наявність неацильованого альдегіду пояснюється низькою швидкістю реакції ацилювання в умовах експерименту, яка до того ж є рівноважною (рис. 2).

Бензилідендіацетат є досить стійким до дії озону. Він витрачається в реакції з озоном значно повільніше ніж толуен (рис. 3, кр. 1; $r_{\text{ArCH}(\text{OAc})_2} = 0,51 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с), $r_{\text{ArCH}_3} = 0,28 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с) [9]). За окисненням утворюються пероксиди (кр. 2; 52,5%) і бензойна кислота (кр. 3; 40,2%), якісними реакціями виявлено виділення карбон(IV) оксиду.

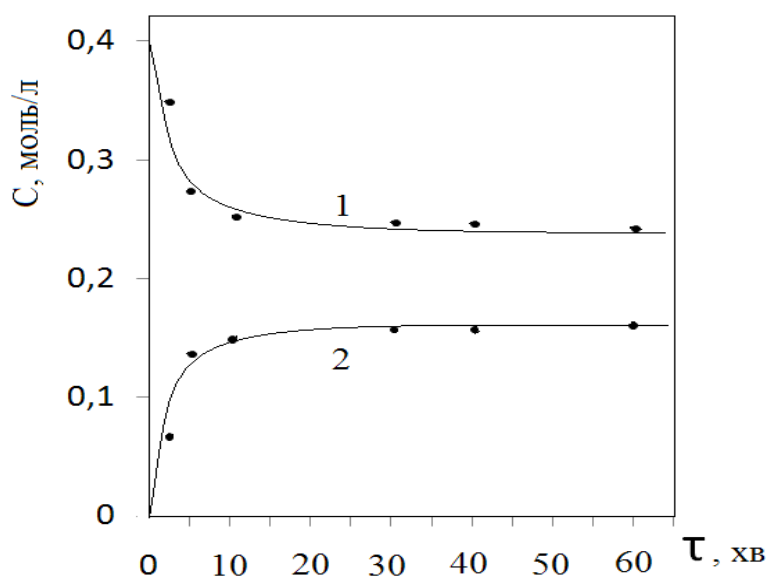


Рис. 2. Кінетика ацилювання бензальдегіду в ацетатному ангідриді при $T = 278\text{ K}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,8\text{ моль/л}$; 1 – бензальдегід; 2 – бензилідендіацетат (C – концентрація; τ – час)

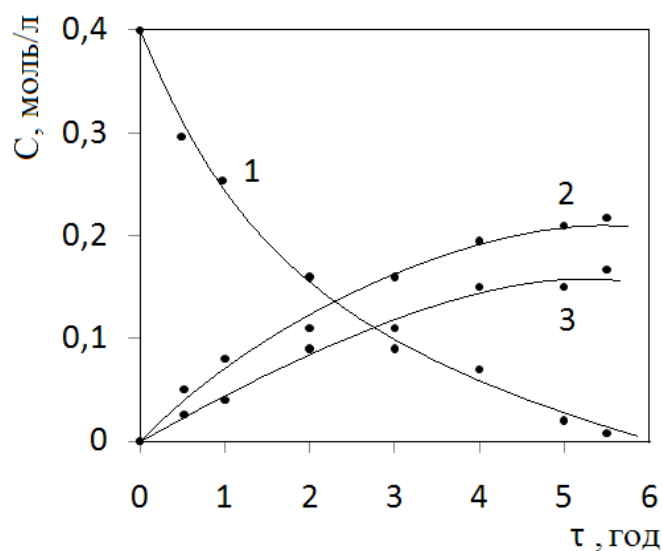


Рис. 3. Кінетика окиснення бензилідендіацетату озонповітряною сумішшю в ацетатному ангідриді при 278 K . $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,8\text{ моль/л}$; $[\text{O}_3]_0 = 4,1 \cdot 10^{-4}\text{ моль/л}$; 1 – бензилідендіацетат, 2 – перокси, 3 – бензойна кислота (C – концентрація; τ – час)

В умовах дослідів ($T = 278\text{ K}$; $\omega = 0,18\text{ с}^{-1}$; $[\text{O}_3]_0 = 4,1 \cdot 10^{-4}\text{ моль/л}$; $[\text{AcCH}(\text{OAc})_2]_0 = 0,4\text{ моль/л}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,8\text{ моль/л}$) початкова швидкість витрати бензилідендіацетату – $\Gamma_{\text{AcCH}(\text{OAc})_2} = 0,5 \cdot 10^{-4}\text{ моль/(л·с)}$, швидкість утворення бензойної кислоти – $\Gamma_{\text{AcCOOH}} = 0,13 \cdot 10^{-4}\text{ моль/(л·с)}$ і сумарна швидкість утворення надбензойної кислоти та пероксидів – продуктів руйнування ароматичного кільця – $\Gamma_{\text{ок}} = 0,31 \cdot 10^{-4}\text{ моль/(л·с)}$. Витрата озону на моль окисненого бензилідендіацетату мало залежить від співвідношення реагентів та температури і в діапазоні $278\text{--}323\text{ K}$ дорівнює $1,1 \pm 0,10\text{ моль}$.

Залежність швидкості витрати озону від концентрації вихідних речовин, як і при окисненні толуену [9], має складний характер: при температурах до 283К швидкість реакції має перший порядок за реагентами (рис. 4):

$$r_{O_3} = k_{\text{еф}} \cdot [\text{ArCH}(\text{OAc})_2]_0 \cdot [\text{O}_3]_0 \quad (1)$$

де $k_{\text{еф}}$ – ефективна константа швидкості, що враховує усі напрямки витрати озону (4–6).

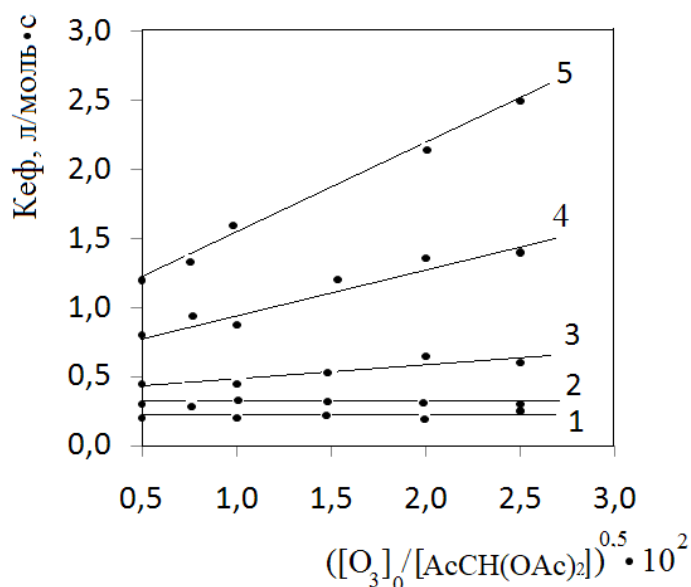


Рис. 4. Залежність ефективної константи швидкості поглинання озону від концентрації бензилідендіацетату і озону при $T = 278 \text{ K}$ (1), 283 K (2), 293 K (3), 303 K (4), 313 K (5) ($k_{\text{еф}}$ – ефективна константа швидкості)

А при підвищених температурах:

$$r_{O_3} = k' \cdot [\text{ArCH}(\text{OAc})_2]_0 \cdot [\text{O}_3]_0 + k'' \cdot [\text{ArCH}(\text{OAc})_2]_0^{0.5} \cdot [\text{O}_3]_0^{1.5} \quad (2)$$

Рівняння (2) впливає з даних рис. 4, з якого видно, що

$$k_{\text{еф}} = k' + k'' ([\text{O}_3]_0 / [\text{ArCH}(\text{OAc})_2]_0)^{0.5} \quad (3)$$

де k' – константа швидкості неланцюгової витрати озону;

k'' – константа швидкості ланцюгової витрати озону (табл. 1).

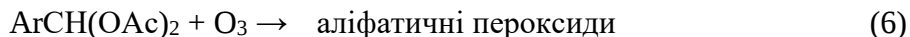
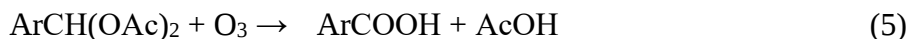
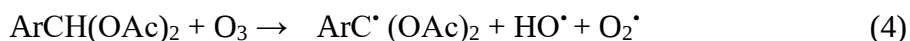
Таблиця 1

Константи швидкості неланцюгової (k') і ланцюгової (k'') витрати озону в реакції з бензилідендіацетатом; $V_{\text{ріднини}} = 0,03 \text{ л}$; $([\text{O}_3]_0 / [\text{ArCH}(\text{OAc})_2]_0)^{0.5} = (0,63 \div 2,7) \cdot 10^{-2}$

T, K	k' , л/(моль·с)	k'' , л/(моль·с)
278	0,23	0,00
283	0,30	0,00
293	0,49	5,00
303	0,92	13,00
313	1,17	30,00

При температурі 278 К $k_{\text{еф}}$ реакції озону з бензилідендіацетатом складає 0,23 л/(моль·с), що у п'ятеро нижче за $k_{\text{еф}}$ реакції озону з бензальдегідом (1,2 л/(моль·с) [8]).

Таким чином, за умов окиснення бензилідендіацетату озоном спостерігається три напрямки витрати озону (4–6).



Передбачається, що рівняння (1) визначає сумарну швидкість паралельних реакцій озону з бензилідендіацетатом за бічним ланцюгом і бензеновим кільцем (4–6), а рівняння (2) враховує ще і ланцюгову витрату озону в реакції з продуктами термічного розкладу аліфатичних пероксидів, що було не одноразово описано для реакцій озонування толуену та його заміщених в ароматичному кільці [8, 10]:



Ланцюгова витрата озону в реакції з продуктами термічного розкладу аліфатичних пероксидів відбувається за рахунок проходження реакцій (8, 9).

Висновок.

1. Бензилідендіацетат – продукт окиснення толуену за метильною групою, реагує з озоном за двома напрямками: за бічним ланцюгом з утворенням бензойної кислоти (40,2%) і бензеновим кільцем (52,5%) з руйнуванням ароматичної системи.

2. При температурах до 283 К швидкість реакції озону з бензилідендіацетатом описується за кінетичним рівнянням другого порядку, за яким озон витрачається за неланцюговим іоно-радикальним механізмом. При підвищених температурах стає помітним ланцюгове витрачання озону, пов'язане з його участю в реакції з продуктами термічного розкладу пероксидів.

3. Стехіометричний коефіцієнт за озоном в реакції з бензилідендіацетатом мало залежить від співвідношення реагентів і температури і у діапазоні 278–323 К приблизно дорівнює 1,1.

References

1. Vapor phase catalytic hydrolysis of benzalchloride or its halogen or trifluoromethyl-substitute to form benzaldehyde or substitute: pat. 4450298 U.S.: Int Cl. C07C 45/43. № 400011; filed 20.07.82; issued 22.05.84.
2. Process for the preparation of benzaldehyde: pat. 4229379 U.S.: Int Cl.C07C 45/43. № 958240; filed 06.11.78; issued 21.10.80.
3. Paset, B. V. (2002). Osnovnye processy himicheskogo sinteza biologicheskii aktivnykh veshchestv: uchebnik dlya vuzov [The main processes of chemical synthesis of biologically active substances: a textbook for universities]. Moscow: GEOTAR-MED. 376 p. [in Russian].
4. Lisicyn, V. N. (1987). Himiya i tekhnologiya promezhutochnykh produktov [Chemistry and technology of intermediates]. Moscow: Himiya. 368 p. [in Russian].

Література

1. Vapor phase catalytic hydrolysis of benzalchloride or its halogen or trifluoromethyl-substitute to form benzaldehyde or substitute: pat. 4450298 U.S.: Int Cl. C07C 45/43. № 400011; filed 20.07.82; issued 22.05.84.
2. Process for the preparation of benzaldehyde: pat. 4229379 U.S.: Int Cl.C07C 45/43. № 958240; filed 06.11.78; issued 21.10.80.
3. Пасет Б. В. Основные процессы химического синтеза биологически активных веществ: учебник для вузов. Москва: ГЭОТАР-МЕД, 2002. 376 с.
4. Лисицын В. Н. Химия и технология промежуточных продуктов. Москва: Химия, 1987. 368 с.

5. Mohammed, M., Kalantari, F. (2003). Cobalt and Manganese Salts of p-aminobenzoic acid supported in silikagel. A Versatile catalyst for oxidation by molecular oxygen. *Monatshefte fuer Chemie*, Vol. 134, № 3, P. 11–18.
6. Cheng Youwei, Wang Li Xi (2205). Effects of Guanidine on the Liquid-Phase Catalytic Oxidation of p-Xylene to terephthalic Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44, № 20, P. 7756–7760.
7. Galstyan, S. G., Tyupalo, N. F., Galstyan, A. G. (2011). Kinetika i mekhanizm kataliticheskoy reakcii ozona s toluolom v srede uksusnogo ангидрида [Kinetics and Mechanism of the Catalytic Reaction of Ozone with Toluene in Acetic Anhydride]. *Vostochno-Evropejskij zhurnal peredovyh tekhnologij*, Vol. 49, № 1/9, P. 27–29 [in Russian].
8. Galstyan, G. A., Tyupalo, N. F., Razumovskij, S. D. (2004). Ozon i ego reakcii s aromaticheskimi soedineniyami v zhidkoj faze [Ozone and its reactions with aromatic compounds in the liquid phase]. Lugansk: SNU im. V. Dala. 272 p. [in Russian].
9. Halstian, S. H., Tiupalo, N. F., Halstian, A. H. (2010). Kinytyka okysnennia toluolu ozonopovitrianoiou sumishshiu v otstovomu anhidrydi [Kinetics of oxidation of toluene by ozone-air mixture in acetic anhydride]. *Ukrainskyi khimichnyi zhurnal*, Vol. 76, № 4, P. 26–30 [in Ukrainian].
10. Potapenko, E. V. (2012). Kinetika i mekhanizm zhidkofaznogo kataliticheskogo ozonirovaniya metilbenzovolov v prisutstvii silnyh kislot [Kinetics and Mechanism of Liquid-Phase Catalytic Ozonation of Methylbenzenes in the Presence of Strong Acids]. *Zhurnal obshchej himii*, Vol. 82, № 6, P. 982–987 [in Russian].
5. Mohammed M., Kalantari F. Cobalt and Manganese Salts of p-aminobenzoic acid supported in silikagel. A Versatile catalyst for oxidation by molecular oxygen. *Monatshefte fuer Chemie*. 2003. V. 134, №3. P. 11–18.
6. Cheng Youwei, Wang Li Xi. Effects of Guanidine on the Liquid-Phase Catalytic Oxidation of p-Xylene to terephthalic Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005. V. 44, №20. P. 7756–7760.
7. Галстян С. Г., Тюпало Н. Ф., Галстян А. Г. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с толуолом в среде уксусного ангидрида. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011. Т. 49, № 1/9. С. 27–29.
8. Галстян Г. А., Тюпало Н. Ф., Разумовский С. Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. Луганск: СНУ ім. В. Даля, 2004. 272 с.
9. Галстян С. Г., Тюпало Н. Ф., Галстян А. Г. Кинетика окиснення толуолу озоноповітряною сумішшю в оцтовому ангідриді. *Український хімічний журнал*. 2010. Т. 76, № 4. С. 26–30.
10. Потапенко Э. В. Кинетика и механизм жидкофазного каталитического озонирования метилбензолов в присутствии сильных кислот. *Журнал общей химии*. 2012. Т. 82, № 6. С. 982–987.

HALSTIAN ANDRII

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Industrial Pharmacy of the Kyiv National
University of Technologies and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0001-8475-8166>
Scopus Author ID: 7003679858
E-mail: aggaalst@gmail.com

KOSENKO O.

Student, Department of Industrial Pharmacy
of the Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine

ZADVORNYKH I.

Student, Department of Industrial Pharmacy
of the Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine

ГАЛСТЯН А. Г., ЗАДВОРНЫХ И. С., КОСЕНКО О.

Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗИЛИДЕНДИАЦЕТАТА ОЗОНОМ
В РАСТВОРЕ АЦЕТАТНОГО АНГИДРИДА**

Цель. Изучить кинетику реакции окисления бензилидендиацетата озоном для выяснения условий, при которых альдегид будет терять склонность к дальнейшему окислению и превращаться в целевой продукт.

Методика. Кинетику окисления бензилидендиацетата исследовали в реакторе типа «каталитическая утка». Смешивание газовой и жидкой фаз в реакторе достигали за счет встряхивания его со скоростью 8 с^{-1} , что позволяло работать в кинетической области. Кинетику реакции изучали, измеряя концентрацию озона в газовой фазе на входе и выходе из реактора, которую регистрировали автоматически с использованием спектрофотометрического метода в области поглощения 254–290 нм. Идентификацию продуктов окисления и определение их содержания в растворе осуществляли методом газовой хроматографии на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Анализ проводили на колонке длиной 2 м, заполненной носителем Хроматон N-AW с нанесенной на него неподвижной фазой SE-30 в количестве 5% от массы носителя. Температура в термостате регулировалась по программе 373–473 К за 10 мин. Скорость газа – носителя (азот 1,8); водорода 1,8; воздуха 18 л/час. В качестве внутреннего стандарта использовали 4-нитрохлорбензен.

Результаты. Исследованы кинетика и механизм жидкофазного окисления бензилидендиацетата озоном. Показано, что реакция протекает по двум направлениям: по боковой цепи с образованием бензойной кислоты и бензольному кольцу с последующим разрушением ароматической системы. При температурах до 283 К скорость реакции озона с бензилидендиацетатом описывается кинетическим уравнением второго порядка, согласно которому озон расходуется по нецепному ионно-радикальному механизму. При повышенных температурах становится заметным цепное расходование озона, связанное с его участием в реакции с продуктами термического разложения пероксидов. Стехиометрический коэффициент по озону в реакции с бензилидендиацетатом мало зависит от соотношения реагентов и температуры и в диапазоне 278–323 К примерно равен 1,1.

Научная новизна. Показано, что при озонировании толуола в присутствии сульфатной кислоты ацетатный ангидрид является не только растворителем, но и предотвращает дальнейшее окисление бензальдегида озоном за счет быстрого образования устойчивого к озону бензилидендиацетата. Установлены новые кинетические закономерности, дополняющие существующие представления о химии и технологии окисления аренов озоном в жидкой фазе.

Практическая значимость. Показана возможность остановки окисления толуола озоном на стадии образования бензальдегида. Полученные данные могут стать основой для создания новой низкотемпературной технологии синтеза бензальдегида и его производных.

Ключевые слова: окисление; озон; бензилидендиацетат; бензальдегид; кинетика.

HALSTIAN A., ZADVORNYKH I., KOSENKO O.

Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

THE STUDY OF THE REACTION OF OXIDATION OF BENZYLIDENDIACETATE BY OZONE IN SOLUTION OF ACETATE ANHYDRIDE

Purpose. Study the kinetics of the oxidation reaction of benzylidendiaceate with ozone to determine the conditions under which the aldehyde will lose its tendency to further oxidation and become the target product.

Methodology. The oxidation kinetics of benzylidendiaceate were studied in a catalytic duck reactor. Mixing of gas and liquid phases in the reactor was achieved by shaking it at a speed of 8 s^{-1} , which allowed to work in the kinetic region. The reaction kinetics were studied by measuring the concentration of ozone in the gas phase at the inlet and outlet of the reactor, which was recorded automatically using the spectrophotometric method in the absorption range of 254–290 nm. Identification of oxidation products and determination of their content in solution was carried out by gas chromatography on a chromatograph with a flame ionization detector. The analysis was performed on a 2 m long column filled with Chromaton N-AW carrier with SE-30 stationary phase applied to it in the amount of 5% by weight of the carrier. The temperature in the thermostat was regulated according to the program 373–473 K for 10 minutes. Gas speed – carrier (nitrogen 1.8); hydrogen 1.8; air 18 l/h. 4-nitrochlorobenzene was used as an internal standard.

Findings. The kinetics and mechanism of liquid-phase oxidation of benzylidendiaceate by ozone have been studied. It is shown that the reaction proceeds in two directions: along the side chain with the formation of benzoic acid and the benzene ring with the subsequent destruction of the aromatic system. At temperatures

up to 283 K, the reaction rate of ozone with benzyliden- diacetate is described by the second-order kinetic equation, according to which ozone is consumed by a non-chain ion-radical mechanism. At elevated temperatures, the chain depletion of ozone due to its participation in the reaction with the products of thermal decomposition of peroxides becomes noticeable. The stoichiometric coefficient for ozone in the reaction with benzylidendiacetate depends little on the ratio of reagents and temperature and in the range of 278–323 K is approximately 1.1.

Originality. It has been shown that in the ozonation of toluene in the presence of sulfuric acid, acetic anhydride is not only a solvent, but also prevents further oxidation of benzaldehyde by ozone due to the rapid formation of ozone-resistant benzylidendiacetate. New kinetic regularities have been established, which supplement the existing ideas about the chemistry and technology of oxidation of arenes by ozone in the liquid phase.

Practical value. The possibility of stopping the oxidation of toluene by ozone at the stage of benzaldehyde formation is shown. The obtained data can be the basis for the creation of a new low-temperature technology for the synthesis of benzaldehyde and its derivatives.

Keywords: oxidation; ozone; benzylidendiacetate; benzaldehyde; kinetics.