

УДК 661.124

¹HALSTIAN A., ²VASHKURAK J., ¹KOSENKO O.

¹Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

²Lviv Polytechnic National University, Ukraine

STUDY OF THE OZONE REACTION OF BENZYL ACETATE AND ITS DERIVATIVES IN THE LIQUID PHASE

Purpose. Investigation of the kinetic regularities of the oxidation reaction of benzyl acetate and its derivatives by ozone in the liquid phase to determine the effect of alcohol on the ozonation of methylbenzenes by the methyl group.

Methodology. A 20 ml glass vessel equipped with a magnetic stirrer was loaded sequentially with a calculated amount of toluene or benzyl acetate of sulfuric acid and 10 ml of acetic anhydride. After dissolution, the reaction components were loaded into a thermostatic glass column. The column was connected to a reflux condenser, the resulting solution was cooled to the required temperature and ozone-containing gas was passed through it. Oxidation was carried out to a given degree of substrate conversion. The process was controlled by gas-liquid chromatography. The ozone concentration in the gas phase was determined spectrophotometrically on an SF-46 spectrophotometer. The concentration of toluene and its derivatives in the solution was determined by gas-liquid chromatography on the chromatograph with a flame-ionization detector on the column with a length of 1 m and a diameter of 3.5 mm, filled with a carrier – INERTON-Super (0.16–0.2 mm), with a fixed phase “FFAP” applied to it in the amount of 5% of the mass of the carrier under the following conditions: evaporator temperature is between 503–533 K; carrier gas velocity (nitrogen) – 2.0 L·h⁻¹; hydrogen velocity – 1.8 L·h⁻¹; air velocity – 18 L·h⁻¹. Thermostating was carried out in the temperature range of 363–448 K, the temperature rise was carried out by the program - 8°C/min.

Findings. The kinetic parameters of the ozonation reaction of benzylacetate and its derivatives in the liquid phase were studied. The rate constants of ozone reaction with benzyl acetate at different temperatures and the influence of the structure of substituents on its reactivity were determined. It is shown that the presence of electron-acceptor substituents increases the selectivity of oxidation along the side chain to 54%, and electron-donor – to a decrease of up to 8%. The kinetics of the reaction of ozone with benzyl acetate at a temperature of 293 K is described by a second-order equation that assumes a non-chain oxidation mechanism. At elevated temperatures, the chain consumption of ozone becomes noticeable due to its reaction with the products of destruction of the aromatic ring.

Originality. For the first time, the kinetics of the oxidation reaction of benzyl acetate and its substituted ozone in the liquid phase, which significantly affects the equilibrium concentration of alcohols in the oxidation of the corresponding methylbenzene. It was found that depending on the structure of acylated benzyl alcohol, the oxidation selectivity along the side chain is from 8 to 54%. The reaction rate constants are determined and the mechanism of ozonation of benzyl acetate is proposed, which will allow optimizing the parameters for the development of technological bases for the production of benzyl alcohol and its derivatives by ozonation of methylbenzenes in the liquid phase.

Practical value. The results are the basis for the development of low-temperature method for the synthesis of benzyl alcohols used in the production of active pharmaceutical ingredients.

Keywords: kinetics, oxidation, ozone, benzyl acetate, benzyl alcohol.

Introduction. Oxidation products of toluene, in particular benzyl alcohol, are widely used in the chemical-pharmaceutical industry [1], but the existing oxidation processes are not perfect. The use of mineral oxidants is accompanied by the formation of toxic waste [2], and the use of oxygen is characterized by elevated temperatures and excess pressure [3]. Therefore, attention is drawn to the oxidation of ozone, which is environmentally friendly and occurs at low temperatures and atmospheric pressure [4–6]. In [7] it was shown that the oxidation of toluene by ozone in acetic anhydride solution in the presence of sulfuric acid at 278 K mainly produces ozone-resistant peroxide compounds (91.3%) and in much smaller quantities oxidation products by methyl group – benzyl acetate (3.8%) and benzylidene diacetate (2.2%). When manganese (II) acetate catalyst is added to the system, the yield of benzyl alcohol in the form of benzyl acetate increases to 65%.

In order to optimize the parameters and develop the basics of technology for ozonation of toluene to benzyl alcohol in the liquid phase, this paper studies the oxidation kinetics of benzyl acetate and its substitutes by ozone in acetic anhydride, a reaction that significantly affects the equilibrium concentration of alcohols in the process.

Setting goal. To continue these studies and to determine the place and importance of benzyl acetate in the process of toluene branched chain ozonation in acetic anhydride, the kinetic features of its oxidation by ozone under the conditions given in [7] have been studied in this research.

Results and their discussion. Figure 1 shows the kinetics of the oxidation of benzyl acetate with the ozone-air mixture in acetic anhydride at 278 K in the presence of catalytic additives of sulphate acid. It is seen that benzyl acetate is oxidized rather slowly, in 4 hours the degree of transformation reaches 75%, during this period 66.7% of peroxides – products of benzyl ring dissolution (curve 2), 13.3% of benzaldehyde (curve 3) and 18.3% of benzylidene diacetate (curve 4) are formed. On further oxidation, the oxygen derivatives of toluene are converted to benzoic acid. It should be noted that the selectivity of oxidation of acylated alcohol by the branched chain (31.6%) is 5 times higher than the selectivity of oxidation of toluene by the methyl group [8].

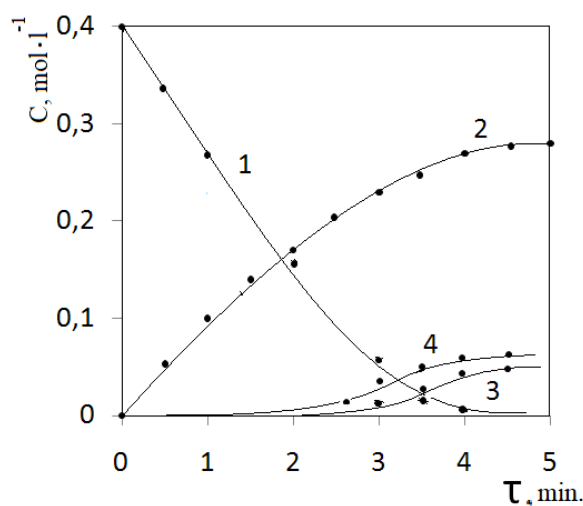


Fig. 1. Kinetics of the oxidation of benzyl acetate with ozone-air mixture in acetic anhydride at 278 K $[ArCH_2OAc]_0 = 0.4 \text{ mol/L}$; $[H_2SO_4]_0 = 0.8 \text{ mol/L}$; $[O_3]_0 = 4.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$; ω (gas flow rate) = 0.18 s^{-1} ; 1 – benzyl acetate, 2 – peroxides, 3 – benzaldehyde, 4 – benzylidene diacetate

From the above mentioned, it follows that the benzyl acetate formed as an intermediate product during toluene oxidation is gradually transformed by the branched chain into benzaldehyde and benzylidene diacetate and further into benzoic acid.

When electron-acceptor substitutes are introduced into the aromatic ring of benzyl acetate, the stability of the automatic system in reaction with ozone increases. During oxidation of mono- and dinitrobenzyl acetates, the selectivity increases in the sequence of 4-nitro < 2,4-dinitro < 3,4-dinitro (table 1). The decrease in oxidation selectivity in the case of 2- and 2,6-isomers is obviously due to the steric effect of substituents, which is more observed in 2,6-dinitrobenzyl acetate. The electron-donating substituents affect the selectivity of benzyl acetate oxidation by the branched chain negatively (table 1). The introduction of a CH_3 group reduces the selectivity to 22.2% and the second group to 8.2% (Table 1).

The effect of electron-donating substituents with undivided electron pairs ($HO-$, H_2N-) on the oxidation of benzyl acetates in acetic anhydride is almost impossible to study since under these conditions they are instantly acylated with the formation of the corresponding acetoxy and acetamido groups and affect the aromatic ring of the substrate as acylated groups (table 1). The value σ for the

acetoxy group, which takes into account its increased ability to polar conjugation with electron-donor reaction centers, does not exceed 0.3 [9], and therefore it affects the selectivity of oxidation to a lesser extent than the nitro group (table 1). The acetamido group has almost no effect on the selectivity of oxidation of acylated alcohols, since its $\sigma \approx 0$ [9].

Table 1

Dependence of selectivity of benzyl acetates oxidation by ozone in acetic anhydride on the substrate structure; $[\text{ArCH}_2\text{OAc}]_0 = 0,4$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,8$; $[\text{O}_3]_0 = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Compound	T, K	Selectivity, %	
		branched chain oxidation	aromatic ring oxidation
Benzyl acetate	278	31,6	64,6
4-Methylbenzyl acetate	278	22,2	75,1
2,4-Dimethylbenzyl acetate	278	8,2	90,8
4-Acetoxybenzyl acetate	278	38,2	60,3
4-Acetamidobenzyl acetate	293	35,4	62,4
2-Nitrobenzyl acetate	303	16,8	79,9
4-Nitrobenzyl acetate	293	40,2	57,2
2,6-Nitrobenzyl acetate	303	10,5	87,3
2,4-Nitrobenzyl acetate	293	45,4	51,3
3,4-Nitrobenzyl acetate	293	54,2	42,6

The kinetic regularities of the reaction of ozone with benzyl acetate at temperatures up to 293 K are described by the second-order equation $r_{\text{O}_3} = k \cdot [\text{O}_3] \cdot [\text{ArCH}_2\text{OAc}]_0$, which takes into account the first order of reagents (fig 2). The effective rate constant of ozone consumption at 278 K in reactions with benzyl acetate is 0.5 L/mol·s, and the stoichiometric coefficient for ozone in a wide concentration range of ingredients does not exceed 1.12 (table 2).

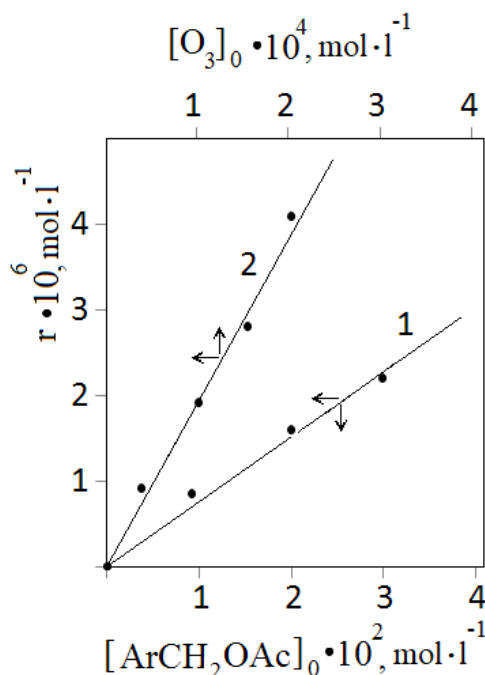


Fig. 2. Dependence of initial benzyl acetate oxidation rate on the concentration of reactants at 278 K: 1 – dependence of r_0 on concentration of benzyl acetate at $[\text{O}_3]_0 = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$; 2 – dependence of r_0 on concentration of ozone at $[\text{ArCH}_2\text{OAc}]_0 = 0,04 \text{ mol/L}$.

Table 2

Dependence of the stoichiometric coefficient for ozone on the ratio $([O_3]_0 / [ArCH_2OAc]_0)^{0,5}$

T, K	$([O_3]_0 / [ArCH_2OAc]_0)^{0,5} \cdot 10^2$	$n = \Delta[O_3] / \Delta[ArCH_2OAc]_0$
278	0,42	1,10
	1,29	1,12
	1,46	1,12
	1,68	1,11
308	0,42	1,21
	1,29	1,57
	1,46	1,71
	1,68	1,88

At temperatures above 293 K, the effective ozone flow rate constant becomes dependent on $([O_3]_0 / [ArCH_2OAc]_0)^{0,5}$ (fig. 3). Taking into account these dependencies, the equation for the rate of ozone consumption in the reaction with benzyl acetate in the studied temperature range has the form:

$$r_{O_3} = k' \cdot [ArCH_2OAc]_0 \cdot [O_3]_0 + k'' \cdot [ArCH_2OAc]_0^{0,5} \cdot [O_3]_0^{1,5}, \quad (1)$$

in which k' and k'' are empirical parameters that depend on temperature (table 3);

$$k' = 1,9 \cdot 10^{-4} \exp(-24400/RT) \text{ L/mol}\cdot\text{s}; \quad (2)$$

$$k'' = 1,9 \cdot 10^{-8} \exp(-42500/RT) \text{ L/mol}\cdot\text{s}. \quad (3)$$

Table 3

Kinetic parameters for ozone consumption in the reaction with benzyl acetate;
 $([O_3]_0 / [ArCH_2OAc]_0)^{0,5} = 1 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-2}$

T, K	$k', \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$	$k'', \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$
278	0,50	0,00
288	0,75	0,00
293	0,85	4,16
303	1,10	11,10

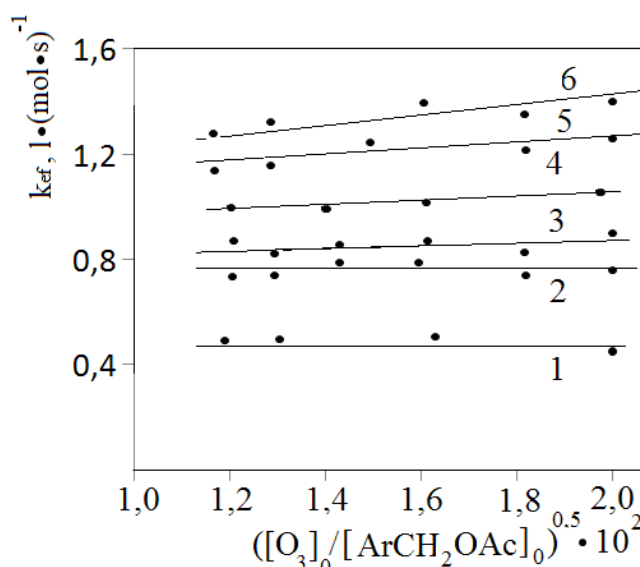
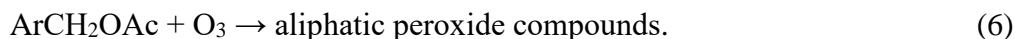
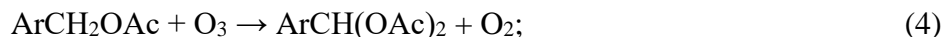
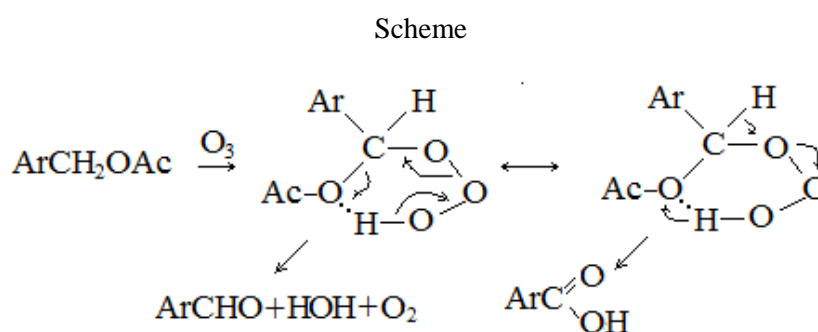


Fig. 3. Dependence of the rate constant k_{ef} of the reaction of benzyl acetate with ozone on the concentration of the reagents at T = 278 (1); 288 (2); 293 (3); 298 (4); 303 (5); 308 K (6)

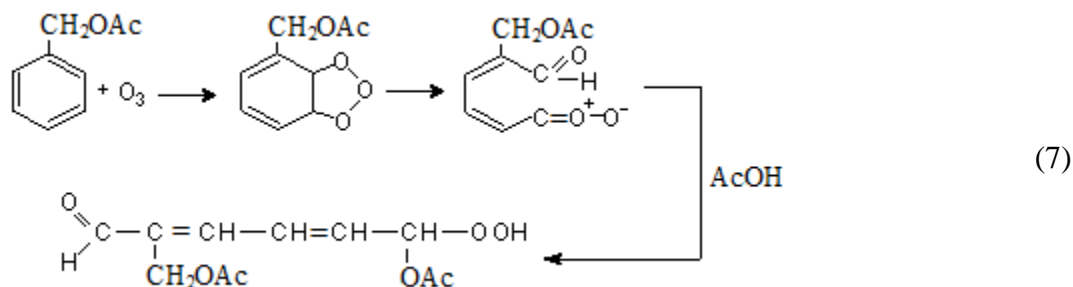
The first component of equation (1) describes the non-chained consumption of ozone by the branched chain and the benzene ring (4–6):



The given scheme of reactions (4–6) is written based on the composition of the products of the reaction of ozone with alcohol (fig 1). According to the literature sources [10], the branched chain oxidation involves the formation of a six-membered non-stressed cycle, stabilized by a hydrogen bond with the participation of an undivided electron pair of hydroxyl oxide [10, 11] (scheme), which is further transformed into benzaldehyde with its subsequent acylation.



The reaction of ozone with a benzene ring of benzyl acetate proceeds, obviously, according to the Krieg mechanism described in the literature [12, 13] and, taking into account the stoichiometric coefficient for ozone, obtained in our experiments, close to 1, can be recorded as follows:



The second component of equation (1) shows that at temperatures above 293 K a chain process of ozone consumption appears, under conditions of maintaining the non-chain consumption of benzyl alcohol. Apparently, as in the case of toluene [8], it is caused by the reaction of ozone with products of thermal decomposition of peroxides (7) according to the reaction scheme (8–10):



Conclusions. The kinetic parameters of the ozonation reaction of benzyl acetate and its derivatives in the liquid phase have been studied. The rate constants of ozone reaction with benzyl acetate and the influence of the structure of substituents on its reactivity were determined. It is shown that the presence of electron-acceptor substituents helps to increase the selectivity of oxidation along the side chain.

The results of kinetic studies will allow to optimize the parameters for the development of technological bases for the production of benzyl alcohol and its derivatives by ozonation of methylbenzenes in the liquid phase.

Based on the data obtained, it follows that the increase in the degree of accumulation of benzyl acetate is likely only in the presence of activating additives, such as catalysts based on salts of transition metals, which requires further study.

References

Література

1. Bezuhyi, P. A., Bolotov, V. V., Hrytsenko, I. S. (2005). *Ot substantsii k lekarstvu [From substance to drug]*. Kharkiv: Zoloti storinky. 1244 p. [in Russian].
2. Isak, O. D., Potapenko, E. V. (2013). *Laboratornyi praktykum z orhanichnoi khimii [Laboratory workshop on organic chemistry]*. Luhansk: Noulidzh. 754 p. [in Ukrainian].
3. Clerici, M. G., Kholdeeva, O. A. (2013). *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications*. John Wiley & Sons, Inc. 546 p.
4. Pan, H., Li, S., Shu, M., Cui, Q., Zhao, Z. (2018). *p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone*. *Science Asia*, 2018, Vol. 44, P. 212–217.
5. Hwang, K. Ch., Sagadevan, A., Sustainable, P. Ch., Hwang, K. K. (2019). *The sustainable room temperature conversion of p-xylene to terephthalic acid using ozone and UV irradiation*. *Green Chemistry*, Vol. 22, P. 2–8.
6. Cheng Youwei, Wang Li Xi (2005). *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). *Kinetics and Mechanism of the Catalytic Reaction of Ozone with Toluene in the Liquid Phase*. *Petroleum Chemistry*, Vol. 51, № 3, P. 223–226.
8. Halstian, S. H., Tiupalo, N. F., Halstian, A. H. (2010). *Kinetyka okysnennia toluolu ozonopovitrianoi sumishshiu v otstovomu anhidrydi [Kinetics of toluene oxidation by an ozone-air mixture in acetic anhydride]*. *Ukrainskyi khimichnyi zhurnal = Ukrainian Chemical Journal*, Vol. 76, № 4, P. 26–30 [in Ukrainian].
9. Efros, L. S., Kvytko, Y. Ia. (1971). *Khymia y tekhnolohiya aromatycheskykh soedynenyi v zadachakh y uprazhneniyakh [Chemistry and technology of aromatic compounds in tasks and exercises]*. L.: Khymia. 496 p. [in Russian].
10. Shereshovets, V. V., Shafykov, N. Ia., Komysarov, V. D. (1980). *Kineticheskiy izotopnyy effekt pri ozonirovani etanola [Kinetic isotope effect in ethanol ozonation]*. *Kinetika i kataliz = Kinetics and catalysis*, Vol. 21, № 6, P. 1596–1598 [in Russian].
1. Безугый П. А., Болотов В. В., Гриценко И. С. *От субстанции к лекарству*. Харьков: Золотые страницы, 2005. 1244 с.
2. Исак О. Д., Потапенко Е. В. *Лабораторный практикум з органічної хімії*. Луганськ: Ноулідж, 2013. 754 с.
3. Clerici M. G., Kholdeeva O. A. *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2013. 546 p.
4. Pan H., Li S., Shu M., Cui Q., Zhao Z. *p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone*. *Science Asia*. 2018. Vol. 44. P. 212–217.
5. Hwang K. Ch., Sagadevan A., Sustainable P. Ch., Hwang K. K. *The sustainable room temperature conversion of p-xylene to terephthalic acid using ozone and UV irradiation*. *Green Chemistry*. 2019. Vol. 22. P. 2–8.
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. Vol. 44, № 20. P. 7756–7760.
7. Galstyan S. G., Tyupalo N. F., Galstyan A. G. *Kinetics and Mechanism of the Catalytic Reaction of Ozone with Toluene in the Liquid Phase*. *Petroleum Chemistry*. 2011. Vol. 51, № 3. P. 223–226.
8. Галстян С. Г., Тюпало Н. Ф., Галстян А. Г. *Кінетика окиснення толуолу озоноповітряною сумішшю в оцтовому ангідриді*. *Український хімічний журнал*. 2010. Т. 76, № 4. С. 26–30.
9. Эфрос Л. С., Квитко И. Я. *Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях*. Л.: Химия, 1971. 496 с.
10. Шерешовец В. В., Шафиков Н. Я., Комиссаров В. Д. *Кинетический изотопный эффект при озонировании этанола*. *Кинетика и катализ*. 1980. Т. 21, № 6. С. 1596–1598.

11. Murray, R. W., Kaplan, M. L. (1976). Singlet Oxygen Surces in Ozone Chemistry Chemical Oxygenation Using the Adducts between Phosphite Esters and Ozone. *J. Chem. Soc.*, Vol. 91, № 10, P. 5358–5367.
12. Galstyan A., Galstyan G., Timoshyna L. Research of the process of liquid phase selective oxidation of 4-aminotoluene with ozone. *Chemistry and Chemical Technology*. 2018. V.12, №3. P. 341–345.
13. Kulieshova, T. S., Halstian, A. H. (2019). Ridynnofazne ozonuvannia etylbenzenu [Liquid-phase ozonation of ethylbenzene]. *Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnologii = Questions of chemistry and chemical technology*, № 3, P. 17–21 [in Ukrainian].
11. Murray R. W., Kaplan M. L. Singlet Oxygen Surces in Ozone Chemistry Chemical Oxygenation Using the Adducts between Phosphite Esters and Ozone. *J. Chem. Soc.* 1976. Vol. 91, № 10. P. 5358–5367.
12. Galstyan A., Galstyan G., Timoshyna L. Research of the process of liquid phase selective oxidation of 4-aminotoluene with ozone. *Chemistry and Chemical Technology*. 2018. Vol. 12, № 3. P. 341–345.
13. Кулешова Т. С., Галстян А. Г. Рідиннофазне озонування етилбензену. *Питання хімії та хімічної технології*. 2019. № 3. С. 17–21.

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

VASHKURAK JURII

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Department of Automation and Computer
Integrated Technologies, Lviv Polytechnic
National University, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-2554-8131>
Scopus Author ID: 57214991811
e-mail: yu.pawluk@gmail.com

KOSENKO OLGA

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

¹ГАЛСТЯН А. Г., ²ВАШКУРАК Ю. З., ¹КОСЕНКО О. О.

¹Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

²Національний університет «Львівська політехніка», Україна

**ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ ОЗОНУ З БЕНЗИЛАЦЕТАТОМ
ТА ЙОГО ПОХІДНИМИ У РІДКІЙ ФАЗІ**

Мета. Дослідження кінетичних закономірностей реакції окиснення бензилацетату та його похідних озonom у рідкій фазі для з'ясування впливу спирту на процес озонування метилбензенів за метильною групою.

Методика. У скляну ємність об'ємом 20 мл, обладнану магнітним перемішувачем, завантажували послідовно розраховану кількість толуену або бензилацетату сульфатної кислоти і 10 мл оцтового ангідриду. Після розчинення реакційні компоненти завантажували в термостатовану скляну колонку. Колонку підключали до зворотного холодильника, отриманий розчин охолоджували до необхідної температури і пропускали крізь нього озоновмісний газ. Окиснення вели до заданого ступеню конверсії субстрату. Контроль процесу здійснювали методом газо-рідинної хроматографії. Концентрацію озону в газовій фазі визначали спектрофотометричним методом на спектрофотометрі СФ-46. Концентрацію толуену та його похідних у розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 1 м і діаметром 3,5 мм, заповненою носієм – „ІНЕРТОН-Супер” (0,16–0,2 мм), з нанесеною на нього нерухомою фазою “FFAP” у кількості 5% від маси носія за наступних умов: температура випаровувача – 503–533 К; швидкість газу-носія (азот) – 2,0 л·год⁻¹; швидкість водню – 1,8 л·год⁻¹;

швидкість повітря – $18 \text{ л}\cdot\text{год}^{-1}$. Термостатування проводили в температурних межах 363–448 К, підйом температури здійснювався програмою – $8^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Результати. Вивчено кінетичні параметри реакції озонування бензилацетату та його похідних у рідкій фазі. Визначено константи швидкості реакції озону з бензилацетатом за різних температур і вплив будови замісників на його реакційну здатність. Показано, що наявність електроноакцепторних замісників підвищує селективність окиснення з боковим ланцюгом до 54%, а електронодонорних – знижує до 8%. Кінетика реакції озону з бензилацетатом при температурі 293 К описується рівнянням другого порядку, що передбачає неланцюговий механізм окиснення. При підвищених температурах стає помітним ланцюгове витрачання озону за рахунок реакції з продуктами руйнування ароматичного кільця.

Наукова новизна. Вперше вивчено кінетику реакції окиснення бензилацетату та його заміщених озonom в рідкій фазі, яка суттєво впливає на рівноважну концентрацію спиртів при окисненні відповідного метилбензолу. Встановлено, що залежно від будови ацильованого бензилового спирту селективність окиснення за боковим ланцюгом становить від 8 до 54%. Визначено константи швидкості реакції та запропоновано механізм озонування бензилацетату, що дозволить оптимізувати параметри при розробці технологічних основ одержання бензилового спирту та його похідних озонуванням метилбензолів у рідкій фазі.

Практична значимість. Результати роботи є основою для розробки низькотемпературного методу синтезу бензилових спиртів, які застосовується у виробництві активних фармацевтичних інгредієнтів.

Ключові слова: кінетика; окиснення; озон; бензилацетат; бензиловий спирт.

¹ГАЛСТЯН А. Г., ²ВАШКУРАК Ю. З., ¹КОСЕНКО О. А.

¹Київський національний університет технологій і дизайну, Україна

²Національний університет «Львівська політехніка», Україна

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОЗОНА С БЕНЗИЛАЦЕТАТОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Цель. Исследование кинетических закономерностей реакции окисления бензилацетата и его производных озonom в жидкой фазе для определения влияния спирта на процесс озонирования метилбензолов по метильной группе.

Методика. В стеклянную емкость объемом 20 мл, снабженную магнитной мешалкой, загружали последовательно рассчитанное количество толуола или бензилацетата, серной кислоты и 10 мл уксусного ангидрида. После растворения реакционные компоненты загружали в термостатированную стеклянную колонку. Колонку подключали к обратному холодильнику, полученный раствор охлаждали до необходимой температуры и пропускали через него озоносодержащий газ. Окисление вели до заданной степени конверсии субстрата. Контроль процесса осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии. Концентрацию озона в газовой фазе определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-46. Концентрацию толуола и его производных в растворе определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором на колонке длиной 1 м и диаметром 3,5 мм, заполненной носителем – "ИНЕРТОН-Супер" (0,16–0,2 мм), с нанесенной на него неподвижной фазой "FFAP" в количестве 5% от массы носителя при следующих условиях: температура испарителя – 503–533 К; скорость газа-носителя (азот) – $2,0 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$; скорость водорода – $1,8 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$; скорость воздуха – $18 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$. Термостатирование проводили в температурных пределах 363–448 К, подъем температуры производился программой – $8^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Результаты. Изучены кинетические параметры реакции озонирования бензилацетата и его производных в жидкой фазе. Определены константы скорости реакции озона с бензилацетатом при различных температурах и влияние строения заместителей на его реакционную способность. Показано, что наличие электроноакцепторных заместителей повышает селективность окисления по боковой цепи до 54%, а электронодонорных – снижает до 8%. Кинетика реакции озона с бензилацетатом при температуре 293 К описывается уравнением второго порядка, предполагающим нецепной механизм окисления. При повышенных температурах становится заметным цепное расходование озона за счет его реакции с продуктами разрушения ароматического кольца.

Научная новизна. Впервые изучена кинетика реакции окисления бензилацетата и его замещенного озона в жидкой фазе, что существенно влияет на равновесную концентрацию спиртов при окислении соответствующего метилбензола. Установлено, что в зависимости от строения ацилированного бензилового спирта селективность окисления по боковой цепи составляет от 8 до 54%. Определены константы скорости реакции и предложен механизм озонирования бензилацетата, что позволит оптимизировать параметры при разработке технологических основ получения бензилового спирта и его производных озонированием метилбензолов в жидкой фазе.

Практическая значимость. Результаты работы являются основой для разработки низкотемпературного метода синтеза бензиловых спиртов, применяемых в производстве активных фармацевтических ингредиентов.

Ключевые слова: кинетика; окисление; озон; бензилацетат; бензиловый спирт.