

BENZILALKOHOL ÉS DIBENZILÉTER OXIDO-REDUKCIÓS ÁTALAKULÁSAINAK TANULMÁNYOZÁSA GŐZFÁZISBAN.

Agócs Pál
V. évf. vegyész

A szerves kémiában sok olyan átalakulással találkozhatunk, melyben a hidrogén átrendeződik/diszproporcionálódik/ egy molekulán belül, vagy két molekula között. Az ilyen oxid-redukciós, dehidrohidrogénezési folyamatokat az irodalom jellegük szerint a következőképpen osztályozza :

- 1./ Intramolekuláris hidrogénátrendeződési folyamatok esetében, a hidrogén vándorlása egy molekulán belül, annak két funkciós csoportja között megy végbe.
- 2./ Az intermolekuláris dehidro-hidrogénezése azon típusú, amelynél egyazon anyag molekulái között játszódik le a hidrogén átrendeződés, a szerzett irodalom irreverzibilis katalízisnek nevezi.
- 3./ Különböző anyagok között is lejátszódhat dehidro-hidrogénezés, ilyenkor az egyik anyag hidrogén donor, a másik pedig hidrogén akceptor.

Jelen előadásban azon kísérleti eredményeket fogom ismertetni, amelyeket a benzilalkohol intramolekuláris dehidratálásának, intermolekuláris dehidro-hidrogénezésének, valamint a dibenziléter intermolekuláris dehidro-hidrogénezésének tanulmányozása után kaptunk.

A folyamatokat folyamatos rendszerben γ -aluminiumoxid katalizátoron tanulmányoztuk. A dibenziléter bomlását - összehasonlítás szempontjából - kvarc felületén is vizsgáltuk. Ezenkívül vizsgáltuk a benzilalkohol átalakulását oxidatív körülmények között ólomoxid katalizátoron.

A reakciók eredményeképpen keletkezett termékek mennyiségét vizsgáltuk a hőmérséklet függvényében. A hőmérséklet 200 és 600 C° között változtattuk. A beadagolandó anyagok térsűrűségét nem változtattuk, az előzetes kísérletek alapján 0,2 óra⁻¹ térsűrűséget találtuk a legmegfelelőbbnek.

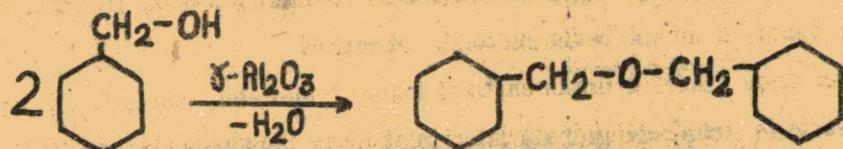
A kísérleti eredményeket az I. táblázat tartalmazza. A táblázat tartalmazza a beadagolt anyag minőségét, az alkalmazott katalizátort, a folyamat hőfokát, a beadagolás sebességét / a térsűrűségét/, és a kapott reakciótermékek százalékos eloszlását.

A kísérletek eredményeképpen, a reakcióteréből kilépő termék, a hőmérséklettől függő arányban benzol, toluol, benzaldehidet, dibenzilétert és al nem alakult anyagot tartalmazott.

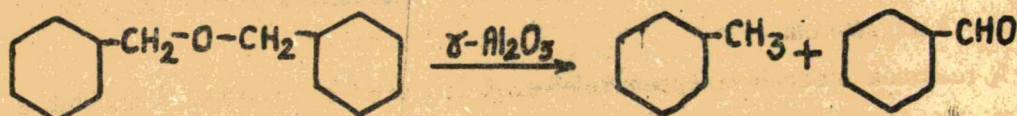
A reakciótermékben ezenkívül jelen van főleg magasabb hőmérsékleten jelentős mennyiségben, egy magas forráspontú anyag is. Mennyisége 500 C°-on 20 %. Ezen anyag minőségének és szerkezetének megállapításával bővebben nem foglalkoztunk, mivel az általunk tanulmányozott folyamat - a dehidro-hidrogénezés - lényegére nem gyakorolt hatást. Olvadáspontja a löbbszűrő sztanolból való átkristályosítás után 130-140 C° között nuxódott. Ez egynél több anyag jelenlétére mutat. Az analízis adatai szerint: C₁₃₋₁₄H₁₀ összegképletű, 150-170 közötti molekulasúly aromás szénhidrogének keveréke.

A kapott eredmények alapján a következőképpen képzelhető el a benzilalkohol átalakulása :

Az átalakulás első lépése az alumíniumoxid katalizátor hatására bekövetkező intermolekuláris dehidratáció, mely folyamat eredményeképpen két molekula benzilalkoholból egy molekula víz khasadásával dibenziléter képződik :



E folyamat a hőmérséklet emelésével egyre jobb termeléssel megy és körülbelül 270 C°-nál mutat maximumot. Ezután a dibenziléter hozama rohamosan csökken és 400 C°-on már nem is szerepel a reakciótermékben. Ennek oka az, hogy magasabb hőmérsékleten a keletkező dibenziléter intramolekuláris dehidro-hidrogéneződést szenved, melynek eredményeképpen toluol és benzaldehid keletkezik :



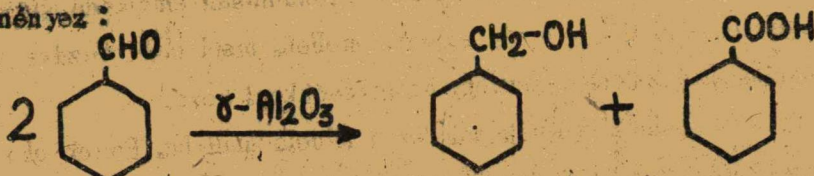
A fenti folyamatokat párhuzamba hozhatjuk az alkoholokból kituduló éter és dehin képződéssel. Etilalkoholból alacsonyabb hőmérsékleten, alumíniumoxid katalizátoron dietiléter képződik, mely magasabb hőmérsékleten Al₂O₃ katalizátoron labilis. A rendszer stabilizálódási iránya az intermolekuláris dehidratáció, amelynek eredményeként etilén és víz keletkezik. A magas hőmérsékleten szintén labilis dibenziléter stabilizálódása csak az intramolekuláris dehidrohidrogéneződés irányában képzelhető el, hiszen olefin és víz képződése teljesen kizárt az α és α' helyen lévő aromás rendszer miatt.

A reakciótermékek között megtalálható a benzol is, mely főleg magasabb hőmérsékleten jelentkezik és 500 C°-on eléri a 38 %-ot. Keletkezésére kétféle lehetőség van. Az egyik

az, hogy a benzaldehid az alkalmazott magas hőmérsékleten dekarbonileződik:

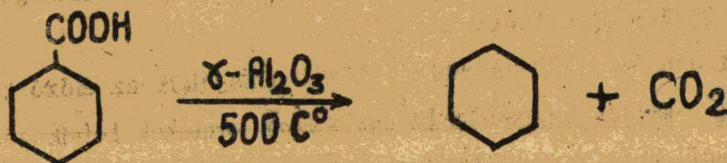


A másik lehetőség a benzaldehidnek a δ -alumíniumoxidkatalizátoron lejátszódó Cannizzaro-típusú oxido-redukciójában rejlik. Ezen reakciónál két molekula benzaldehid egy molekula benzilalkohollal és egy molekula benzoosavval eredményez:



A benzoosav ezen körülmények között keletkezése pillanatában dekarboxileződik és így végeredményben benzolt kapunk. Ezen elképzelésünk helyességét benzaldehidnek és benzoosavnak az alkalmazott katalizátoron - a megfelelő hőfokon - való átalakulásának tanulmányozásával próbáljuk bizonyítani. /Lsd: 19. 20. kts./ Benzaldehid adagolása esetén a toluol keletkezése csak oly módon képzelhető el, hogy a Cannizzaro reakció eredményeként képződött benzilalkoholból jön létre.

A benzoosavat 500 C° -on átengedve a katalizátoron teljes mennyiségében dekarboxileződik:



A benzilalkohol átalakulását összefoglalóan az 1. ábra mutatja.

Ha a táblázatban lévő kísérleti eredményeket grafikusán ábrázoljuk, akkor az előbb elmondottak rajzbeli igazolását kapjuk. A grafikon

Y : a keletkezett termékekhozamát /g/ és
 x : a hőmérsékletet jelenti.

Az egyes anyagokat a következő vonalak jelentik:

Benzilalkohol: - - - - - • dibenziléter: _____ • toluol: - - - - -
 benzaldehid: - - - - - • benzol: - - - - - • magas hőmérséklet: _____

2. ábra:

A beadagolt benzilalkohol az alkalmazott 0.2 óra⁻¹ lésebesség esetén nem alakult át 200 C° alatt, és mennyisége a hőmérséklet emelésével az átalakulás mértékének megfelel

csökken. A dibenziléter hozam maximum görbe szerint változik, annak megfelelően, hogy magasabb hőmérsékleten $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ fölött bekövetkezik az intramolekuláris dehidrohidrogénezés. E hőmérsékletnél van a dibenziléter hozama maximuma és itt még más termékek keletkezését nem figyeltük meg. A hőmérsékletet emelve a dibenziléter hozama csökken és $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál már a termékek között nem található meg mivel ezen hőfoknál már teljes egészében bekövetkezik bomlása.

A toluol és benzol a hőmérséklet növelésével rohamosan emelkedő görbét adnak. A két görbe egészen $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig megy egymás mellett, majd innét kezdve a toluol teljességi görbét mutatja, a benzaldehid görbéje pedig csökkenni kezd.

Látható, hogy a benzaldehid görbéje mindig a toluolé alatt fut. Ennek oka a benzaldehid Cannizzaro-típusú oxidó-redukciója, melynek eredményeképpen keletkező benzooesavból benzol és benzilalkoholból pedig - dibenziléteren keresztül - toluol és benzaldehid jönnék létre. Így a hőmérséklet emelésével az alacsony forráspontú frakciók mennyisége a benzaldehid rovására megnő. A benzaldehid görbéjének éles töréséhez az ugyanekkor lejátszódó dekarbonilezési reakció is számottevően hozzájárul.

Végeredményben a benzilalkohol a γ -aluminiumoxid katalizátoron első lépésben dibenziléterre dehidratálódik, amely intramolekuláris dehidrohidrogénezés eredményeképpen toluolt és benzaldehidet ad. A benzaldehid ezután másodlagos folyamatok eredményeképpen benzolt szolgáltat.

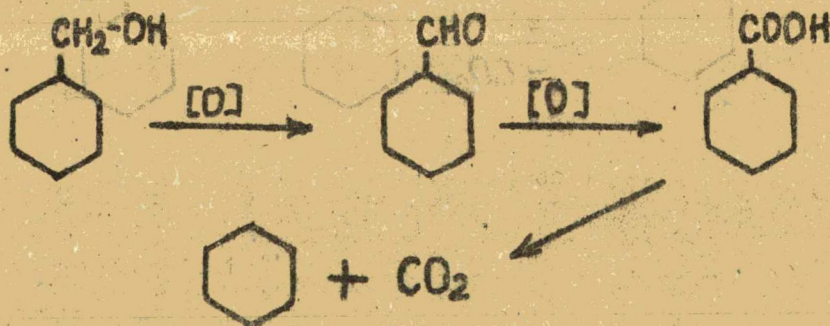
A dibenziléter bomlását 300 és $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ között vizsgáltuk az előző kísérletnél alkalmazott minőségű γ -aluminiumoxidon. Itt ugyanazon termékek keletkezését észleltük, mint a benzilalkoholnál $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ felett. A dibenziléter bomlásának első lépése az intramolekuláris dehidrohidrogénezés, melynek eredménye toluol és benzaldehid. A másodlagos folyamatok teljesen megegyeznek azokkal az átalakulásokkal, amelyeket a benzilalkoholnál már tárgyaltunk.

A benzilalkohol intermolekuláris dehidrohidrogénezése mechanizmusának megközelítése céljából vettük fel a 3. ábrát, melyen együtt ábrázoltuk a benzilalkohol és dibenziléter aluminiumoxid katalizátoron történő oxidó-redukciójának eredményeit. Mint látható a görbék is igazolják azt a feltevésünket, hogy az aluminiumoxid - mint dehidratáló katalizátor - jelenlétében lejátszódó dehidrohidrogénezés dibenziléteren fut keresztül. A teljes értékű bizonyítást benzilalkoholnak C^{14} -el jelzett dibenziléter jelenlétében végzett dehidrohidrogénezésének tanulmányozásával nyerhetjük. /Hasonló módon bizonyították Balandin és munkatársai az alifás alkoholokból kiinduló éter és olefin képződésének mechanizmusát./

Az olefin mind az alkoholból közvetlenül, mind közvetve az éterből is keletkezik. Alumíniumoxid katalizátornak a dibenziléter bomlására vonatkoztatott katalitikus hatásának megállapítása céljából tanulmányoztuk a dibenziléter termikus bomlását kvartzfelületen. A bomlás $0,2 \text{ órá}^{-1}$ lésebességgel esetén csak 450 C° felett indul meg. 500 C° a dibenziléternek még csak 20 %-a bomlott el. 500 C° -on indul meg a benzaldehid dekarboxilezése, jóval kisebb sebességgel, mint alumíniumoxid katalizátoron. 600 C° -on még 15 % benzaldehid van jelen a rendszerben, ugyanakkor toluolból 35 %. Benzol mennyisége 600 C° -on 20 %. A termikus bomlásnál keletkező magas forráspontú anyag nem mutatkozik azonban az alumíniumoxid katalizátor jelenlétében kapott anyagok.

Kísérleteket végeztünk benzilalkoholnak oxidatív körülmények között lejátszódó átalakulásának tanulmányozására. Katalizátorként ólomoxidet (Pb_2O_4) használtunk. E katalizátorral egy másik, szintén egyetemünkön dolgozó kutatócsoport foglalkozik, akik a katalizátornak furfurok és furfurilalkoholra való hatását vizsgálják. Érdekesnek tartottuk a katalizátort kipróbálni benzilalkoholra is, mivel a furfurilalkohollal azonos típusú rendszerrel van szó.

A kísérletek eredményei azt mutatják, hogy a benzilalkohol ólomoxid katalizátoron $/300-330 \text{ C}^\circ$ -on/ benzol, toluol és benzaldehidet szolgáltatva alakul át. A termékben nagyobb százalékkal szerepel a benzol, mint alumíniumoxid esetén, annak megfelelően, hogy itt a fő reakcióirány a benzilalkohol oxidatív dekarboxileződése:



A termékben jelenlévő toluol azonban csak úgy tudjuk magyarázni, hogy feltételezzük az ólomoxid oxidatív tulajdonságai mellett rendelkezik az alumíniumoxidhoz hasonlóan dehidratáló tulajdonsággal és így rajta a benzilalkohol egy része ugyanúgy, mint az alumíniumoxidon intermolekuláris dehidro-áldrogénezési szénred.

szökken. A dibenziléter hozam maximum görbe szerint változik, annak megfelelően hogy magasabb hőmérsékleten 270 C° fölélt bekövetkezik az intramolekuláris dehidrohidrogénezés. E hőmérsékletnél van a dibenziléter hozam maximuma és itt még más termék képzését nem figyelik meg. A hőmérsékletet emelve a dibenziléter hozam csökken és 400 C°-nál már a ciklohexánok között nem található meg más termék. Hőfokot emelve azonban megkezdődik bomlásuk.

A hőmérséklet növelésével rohamosan emelkedő görbe adódik a benzilaldehyd gőzei között 270 C°-ig mely egymás mellett, majd innét kezdve a benzilaldehyd gőzei között a benzilaldehyd gőzei -H₂O-ig csökken, kezd

lábba lépni a benzilaldehyd görbéje mindig a toluolé alatt fut. Ennek oka a benzilaldehyd C₁₃-H₁₀ és C₁₄-H₁₀ eredményeképpen keletkező benzilaldehyd és benzilaldehyd alkoholból pedig -dibenziléteren keresztül- toluol és benzilaldehyd.

A hőmérséklet emelésével az alacsony forráspontú ciklohexánok keletkezése megszűnik. A benzilaldehyd gőzei keletkezéséhez az alacsony hőmérsékletű ciklohexánok keletkezéséhez szükséges a γ -aluminiumoxid katalízis.

A benzilaldehyd gőzei keletkezéséhez szükséges a γ -aluminiumoxid katalízis, amely intramolekuláris dehidrohidrogénezés eredményeképpen keletkezik. A benzilaldehyd ezután másodlagos toluol és benzilaldehyd keletkezését eredményezi.

A benzilaldehyd gőzei keletkezéséhez szükséges a γ -aluminiumoxid katalízis, amely intramolekuláris dehidrohidrogénezés eredményeképpen keletkezik. A benzilaldehyd ezután másodlagos toluol és benzilaldehyd keletkezését eredményezi.

A benzilaldehyd gőzei keletkezéséhez szükséges a γ -aluminiumoxid katalízis, amely intramolekuláris dehidrohidrogénezés eredményeképpen keletkezik. A benzilaldehyd ezután másodlagos toluol és benzilaldehyd keletkezését eredményezi.

A benzilaldehyd gőzei keletkezéséhez szükséges a γ -aluminiumoxid katalízis, amely intramolekuláris dehidrohidrogénezés eredményeképpen keletkezik. A benzilaldehyd ezután másodlagos toluol és benzilaldehyd keletkezését eredményezi.

A benzilaldehyd gőzei keletkezéséhez szükséges a γ -aluminiumoxid katalízis, amely intramolekuláris dehidrohidrogénezés eredményeképpen keletkezik. A benzilaldehyd ezután másodlagos toluol és benzilaldehyd keletkezését eredményezi.

A benzilaldehyd gőzei keletkezéséhez szükséges a γ -aluminiumoxid katalízis, amely intramolekuláris dehidrohidrogénezés eredményeképpen keletkezik. A benzilaldehyd ezután másodlagos toluol és benzilaldehyd keletkezését eredményezi.

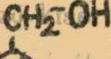
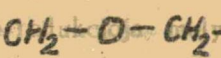
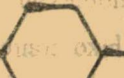
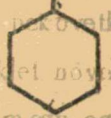
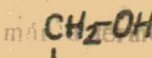
A benzilaldehyd gőzei keletkezéséhez szükséges a γ -aluminiumoxid katalízis, amely intramolekuláris dehidrohidrogénezés eredményeképpen keletkezik. A benzilaldehyd ezután másodlagos toluol és benzilaldehyd keletkezését eredményezi.

A benzilaldehyd gőzei keletkezéséhez szükséges a γ -aluminiumoxid katalízis, amely intramolekuláris dehidrohidrogénezés eredményeképpen keletkezik. A benzilaldehyd ezután másodlagos toluol és benzilaldehyd keletkezését eredményezi.

A benzilaldehyd gőzei keletkezéséhez szükséges a γ -aluminiumoxid katalízis, amely intramolekuláris dehidrohidrogénezés eredményeképpen keletkezik. A benzilaldehyd ezután másodlagos toluol és benzilaldehyd keletkezését eredményezi.

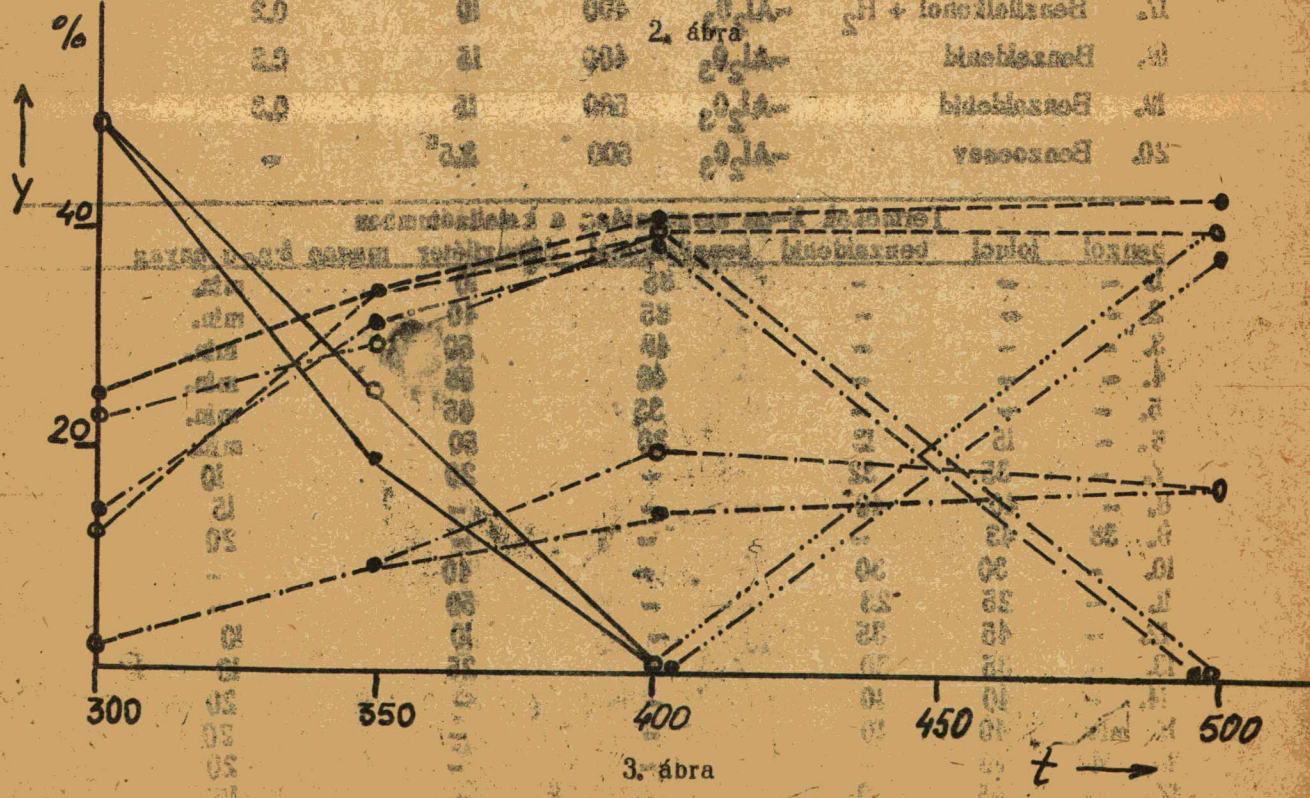
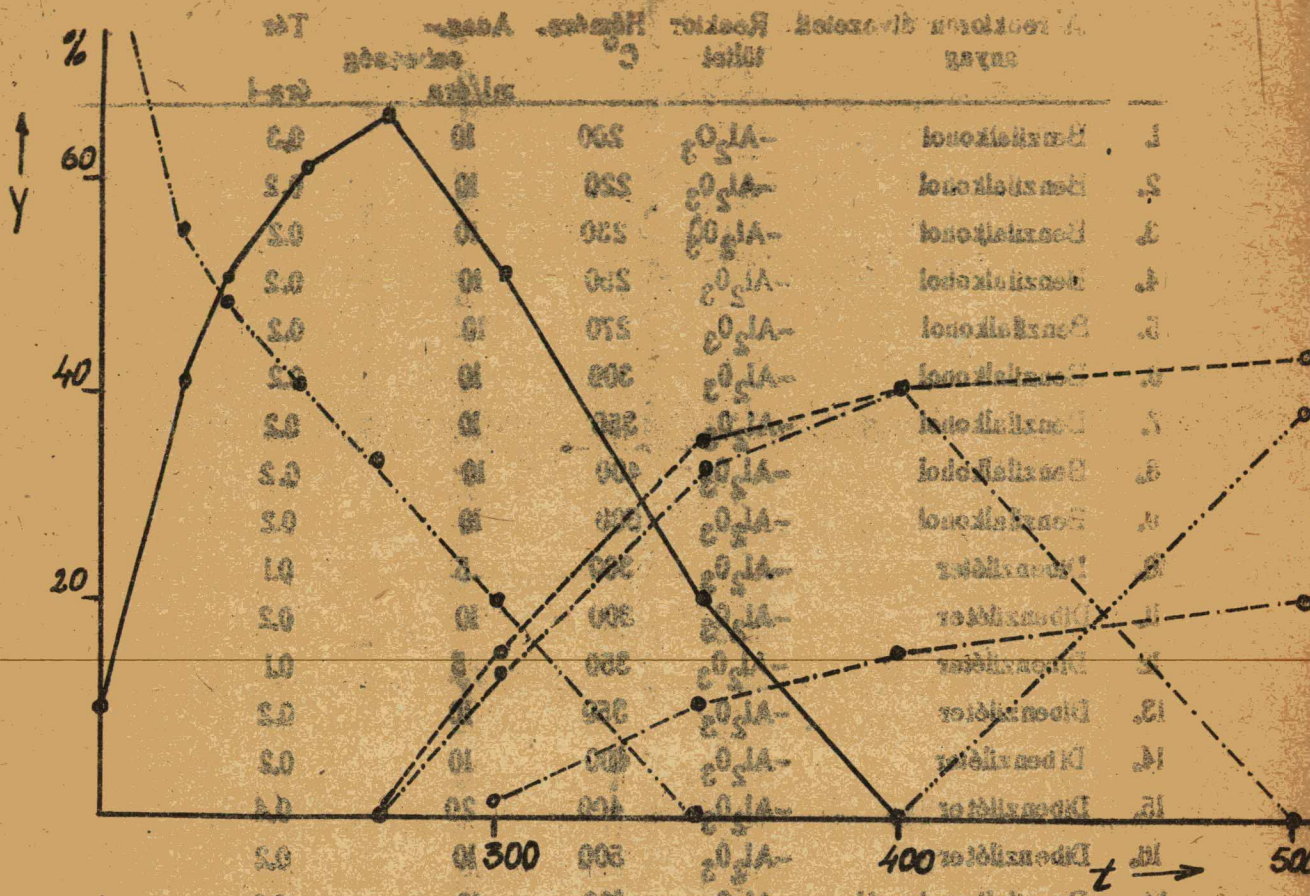
A benzilaldehyd gőzei keletkezéséhez szükséges a γ -aluminiumoxid katalízis, amely intramolekuláris dehidrohidrogénezés eredményeképpen keletkezik. A benzilaldehyd ezután másodlagos toluol és benzilaldehyd keletkezését eredményezi.

A benzilaldehyd gőzei keletkezéséhez szükséges a γ -aluminiumoxid katalízis, amely intramolekuláris dehidrohidrogénezés eredményeképpen keletkezik. A benzilaldehyd ezután másodlagos toluol és benzilaldehyd keletkezését eredményezi.



C₁₃₋₁₄H₁₀

L. ábra



3. ábra

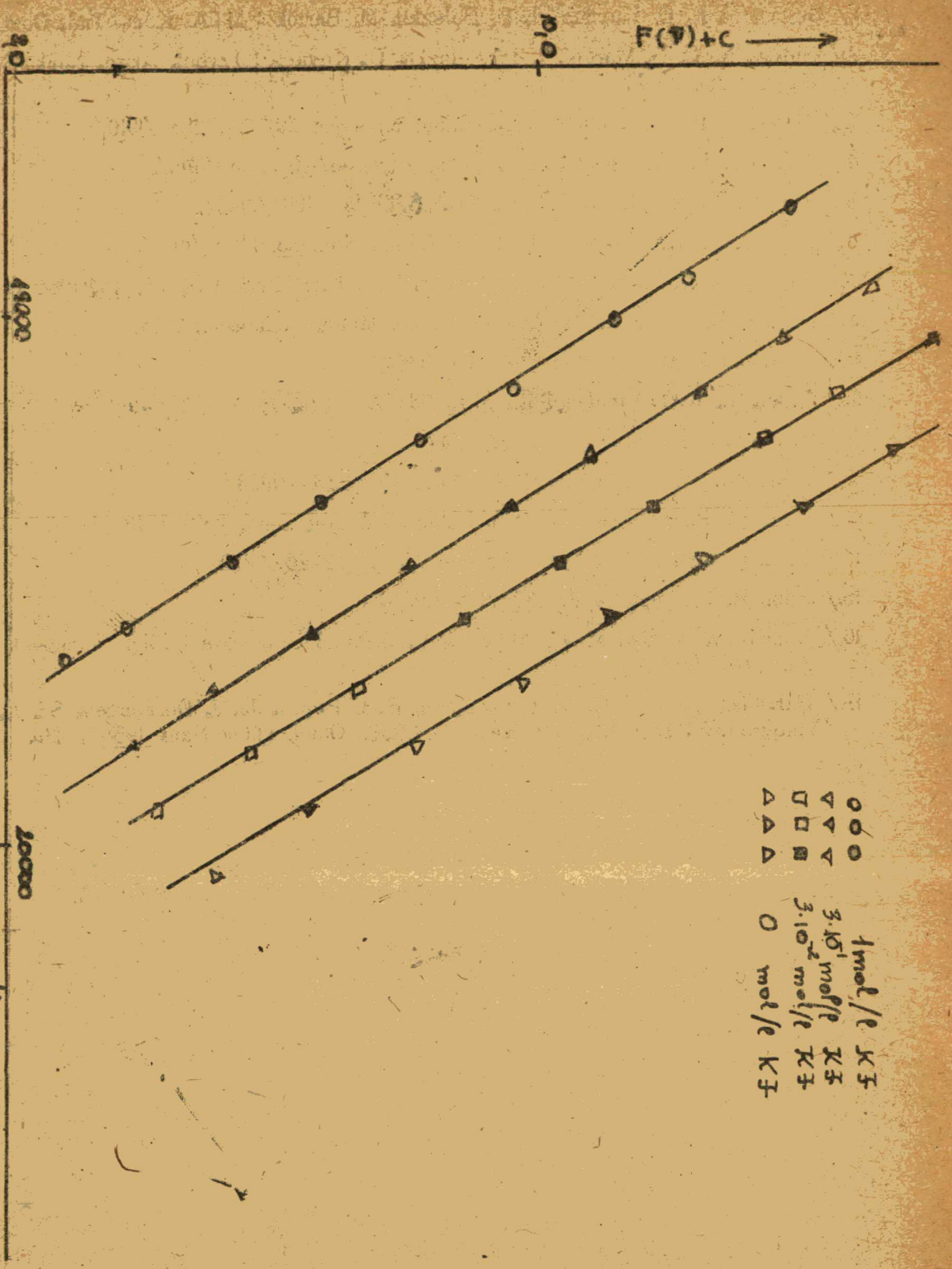
L. Táblázat

	A reaktoron átvezetett anyag	Reaktor töltet	Hőmérs. C°	Adag-sebesség ml/óra	Tér óra ⁻¹
1.	Benzilalkohol	-Al ₂ O ₃	200	10	0,3
2.	Benzilalkohol	-Al ₂ O ₃	220	10	0,2
3.	Benzilalkohol	-Al ₂ O ₃	230	10	0,2
4.	Benzilalkohol	-Al ₂ O ₃	250	10	0,2
5.	Benzilalkohol	-Al ₂ O ₃	270	10	0,2
6.	Benzilalkohol	-Al ₂ O ₃	300	10	0,2
7.	Benzilalkohol	-Al ₂ O ₃	350	10	0,2
8.	Benzilalkohol	-Al ₂ O ₃	400	10	0,2
9.	Benzilalkohol	-Al ₂ O ₃	500	10	0,2
10.	Dibenziléter	-Al ₂ O ₃	300	5	0,1
11.	Dibenziléter	-Al ₂ O ₃	300	10	0,2
12.	Dibenziléter	-Al ₂ O ₃	350	5	0,1
13.	Dibenziléter	-Al ₂ O ₃	350	10	0,2
14.	Dibenziléter	-Al ₂ O ₃	400	10	0,2
15.	Dibenziléter	-Al ₂ O ₃	400	20	0,4
16.	Dibenziléter	-Al ₂ O ₃	500	10	0,2
17.	Benzilalkohol + H ₂	-Al ₂ O ₃	400	10	0,2
18.	Benzaldehid	-Al ₂ O ₃	400	15	0,3
19.	Benzaldehid	-Al ₂ O ₃	500	15	0,3
20.	Benzoesav	-Al ₂ O ₃	500	2,5 ^u	-

Termékek %-os megoszlása a katalizátumban

	benzol	toluol	benzaldehyd	benzilalkohol	dibenziléter	magas fr.-u anyag
1.	-	-	-	85	10	mh.
2.	-	-	-	85	40	mh.
3.	-	-	-	48	50	mh.
4.	-	-	-	40	58	mh.
5.	-	-	-	33	65	mh.
6.	-	15	13	20	50	mh.
7.	-	35	32	-	20	10
8.	-	40	40	-	-	15
9.	38	43	-	-	-	20
10.	-	30	30	-	40	-
11.	-	25	23	-	50	-
12.	-	45	35	-	10	10
13.	-	35	30	-	25	10
14.	-	40	40	-	-	20
15.	min.	40	40	-	-	20
16.	40	40	-	-	-	20
17.	-	45	40	-	-	15
18.	-	-	100	-	-	-
19.	45	15	35	-	-	mh.

3. ábr. A konstans glicerin és vektorozó K₂ koncentrációjú oldatoknál számított Setyepanov egyeneseik



- 1./ Sujkin, N. I., Ö. Kovács, I. F., Belszkij, M., Bartók : MTA. Kém. Trd. Oszt. Közl.
- 2./ Sujkin, N. I., B. Martók, I. F., Felszkij, Ö. Kovács : Izvesz. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. khim. nauk.
- 3./ Sabatier, P., A. Moilhe : Ann. Chim. physique /9/ 20, 298 /1910/.
- 4./ Sabatier, P., M. Murat : Ann. Chim. /France/ 4, 253 /1915/.
- 5./ Tetern, V. K. : J. Gen. Chem. (U.S.S.R) 15 109 /1945/.
- 6./ Adkins, H. K., Folkers : J. Amer. Chem. Soc. 53, 1420 /1931/.
- 7./ Zelinszkij, N. D., I. L. Gluka : Zhur. Rus. Fiz. Khim. Obsch. 43, 1084 (1911)
- 8./ Dolgov, B. N. : Katalizis a szerves kémiában, Leningrad, 1958.
- 9./ Cammizáró, S. : Annalen 92 113 /1854/
- 10./ Lowe, C. W. : Annalen 241, 374. /1887/.
- 11./ Odde, I. : Gazzetta 31 L. 367 /1901/
- 12./ Lashman, A. : J. Amer. Chem. Soc. 45 2358 /1923/.
- 13./ Mastagli, P., G. Austerweil, E. Dubois : Compt. rend. 232 1848 /1951/.
- 14./ Paul, R. : Bull. Soc. Chim. France /5/ 2 2220 /1953/
- 15./ Paul, R. : Compt. rend. 200 1118 /1935/
- 16./ Szultánov, A. Sz., M. F., Abidova, V., A. Maszlennyinova : Zhur. obshchei khim. 28, 187 /1958/
- 17./ Balandin, A., A. M. G. V. Iszaguljane, E. I. Popov, Ju. I. Derbencev, Sz. L. Vinogradov : Izvesz. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk 1958, 223.