

УДК 541.127: 542.943

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ БЕНЗОЛЬНОГО РЯДА ОЗОНОМ В СРЕДЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Галстян Т. М., Галстян Г. А., Бушуев А. С., Колбасюк А. О.

THE RESEARCH OF OXIDATION OF ALCOHOLS OF THE BENZENE SERIES WITH OZONE IN THE ACETIC ACID

Galstyan T. M., Galstyan G. A., Bushuev A. S., Kolbasiuk A. O.

Изучена реакция спиртов бензольного ряда с озоном в среде ледяной уксусной кислоты. Показано, что бензиловый спирт окисляется преимущественно по метильной группе с образованием бензойной кислоты (83,7 %) и в меньшей степени по ароматическому кольцу (16 %). Наличие в бензольном кольце субстрата хлор- или нитрогруппы препятствуют разрушению ароматической структуры, и выход соответствующей кислоты достигает 99%.

Метилфенилкарбинол окисляется преимущественно до ацетофенона (98,0 %). Введение заместителей в бензольное кольцо, а также усложнение структуры боковой цепи за счет замещения атомов водорода при α -углеродном атоме, приводит к реакции озона в нескольких направлениях с образованием соответствующих кетонов, бензойных кислот, озонидов и других неидентифицированных продуктов.

Ключевые слова: озон, бензиловый спирт, бензойная кислота, метилфенилкарбинол, окисление.

1. Введение. Ароматические спирты являются промежуточными продуктами при окислении алкилароматических соединений [1-6], а также используются в синтезе биологически активных веществ, красителей, душистых веществ и т.п. [7-10]. В процессе последующих химических преобразований спирты, как правило, подвергаются окислению до соответствующих ароматических альдегидов, кетонов, карбоновых кислот [1-5]. В связи с этим, исследования их поведения при окислении в различных системах имеют важное теоретическое и практическое значение.

2. Цель исследований. Целью проведенных исследований явилось изучение направлений протекания реакций окисления ароматических спиртов в ряду бензола озоновоздушной смесью в среде ледяной уксусной кислоты при атмосферном давлении и температуре 21-25 °С.

3. Основные материалы исследований.

3.1 Экспериментальная часть. Сырье. Для опытов использовали ледяную уксусную кислоту квалификации "ч.д.а.", бензиловый спирт и его производные, приобретенные у фирмы «Синбиас», квалификации «х.ч.». Перед использованием во всех случаях определялись физико-химические константы или содержание основного вещества в реактиве. В ряде случаев, при определении параметров процесса на укрупненной установке в качестве исходных реагентов использовались вещества без предварительной очистки. Озон синтезировали из воздуха в барьерном разряде [15].

3.2 Методика исследований. С целью создания новых технологий для синтеза ароматических альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, были изучены кинетические закономерности и механизм процесса окисления спиртов бензольного ряда озоном в уксусной кислоте.

Для установки и выбора оптимальных условий получения целевых продуктов проводили кинетические исследования влияния структуры субстрата и технологических параметров на скорость, селективность и выход продуктов реакции.

Исследуемые спирты окисляли в стеклянной термостатированной колонке с пористой перегородкой для диспергирования газа, принципиальная схема установки приведена в работе [16]. В колонку загружали раствор исследуемого спирта в 10 мл ледяной уксусной кислоты и при заданной температуре пропускали озоновоздушную смесь со скоростью $30 \text{ л} \cdot \text{час}^{-1}$, с содержанием озона $(1,0 \div 5,0) \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. В процессе окисления анализировали состав реакционной смеси. Для выделения продуктов после окончания окисления растворитель отгоняли под вакуумом при температуре 30 °С и остаточном давлении 30 мм. рт. ст. Остаток обрабатывали 20 мл

охлажденной до 2 °С воды, фильтровали, сушили, анализировали.

3.2 Аналитические методы. Содержание спиртов 1-7 (табл. 1) в окисляющейся смеси осуществляли методом газожидкостной хроматографии: пламенно-ионизационный детектор; колонка – 2 м, заполненная носителем хроматон N-AW с нанесенной на него неподвижной фазой SE-30 в количестве 5 % от массы носителя. Температуру в термостате регулировали в соответствии с программой 100-200 °С в течение 15 минут. Скорость газа-носителя (водород) – 1,8 л · час⁻¹. В качестве стандарта использовали 4-нитрохлорбензол.

Нитробензойные кислоты 1а-7а (табл. 1) определяли выше описанным методом в виде их метиловых эфиров. Продукты пероксидного характера анализировали йодометрическим методом. Содержание кетонов в окисляющемся растворе определяли фотоколориметрическим методом. Определение кетонов 8а и 9а: светофильтр № 3, кювета 20 мм; измеряли оптическую плотность отобранной из реактора пробы, растворенной в охлажденном спиртовом растворе щелочи.

Определение кетона 10а: светофильтр № 2, кювета 20 мм; измеряли оптическую плотность отобранной из реактора пробы, растворенной в смеси 0,5 % раствора нитропрусида натрия и 4 % раствора NaOH.

Содержание спиртов 8 и 9 в продуктах реакции: тонкослойная хроматография – бумага «Силуфоль»; растворитель – метанол-хлороформ в соотношении 1:10; высота столба жидкости в камере – 0,5 мм.

Идентификация кетонов 8а, 9а и 10а осуществляли по температуре плавления и методом ИК – спектроскопии: кювета с призмами, выполненными из хлористого и фтористого натрия: для съемки спектров поглощения использовалась тонкая взвесь веществ в вазелиновом масле.

4. Результаты исследований. В отличие от алкилбензолов исследуемые первичные ароматические спирты реагируют с озоном преимущественно по боковой цепи (табл. 1). Основным продуктом окисления бензилового спирта является бензойная кислота 83,4 % и озониды (16,0 %) – продукты разрушения бензольного кольца (рис. 1).

В начальный момент реакции в системе накапливается бензальдегид, но на двадцатой минуте окисления его концентрация проходит через максимум, а затем убывает и к концу реакции он в системе не обнаруживается (кр. 4). Стехиометрический коэффициент по озону при 21 °С равен 1,84 моль озона на моль бензилового спирта. В соответствии со схемой 1

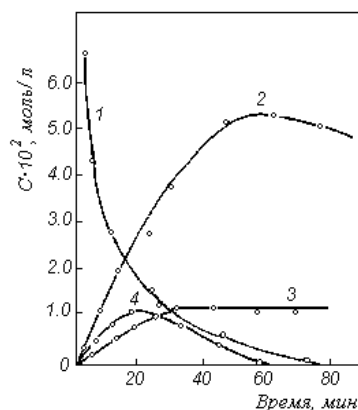


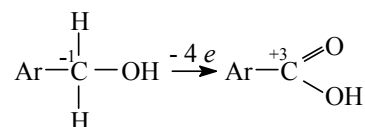
Рис. 1. Кинетика окисления бензилового спирта в уксусной кислоте при 294К.

$V_{ж} = 0,03$ л; скорость газового потока = $6,15 \cdot 10^{-3}$ л/с;
 $[O_3]_0 = 3,81 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
 Бензиловый спирт (1); бензойная кислота (2); озониды (3); бензальдегид (4)

Схема 1

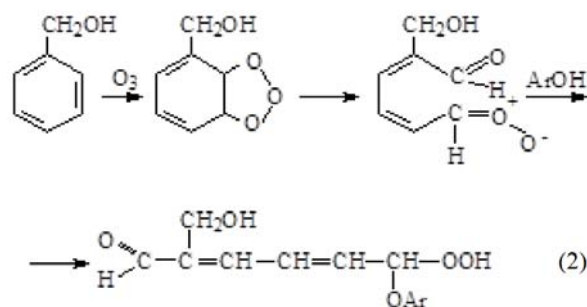


при условии, что



на моль бензойной кислоты расходуется $2 \cdot 0,834 = 1,66$ моль O_3 , а остальные $1,84 - 1,66 = 0,18$ моль O_3 , участвуют в реакции деструктивного окисления бензольного кольца по схеме Криге [11]:

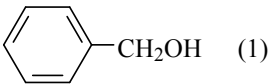
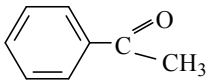
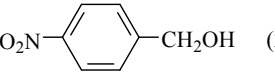
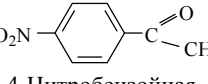
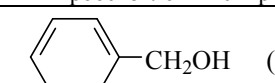
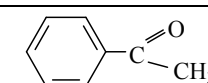

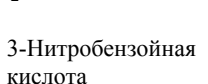
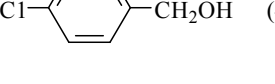
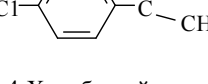
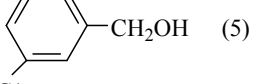
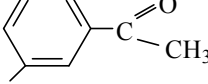
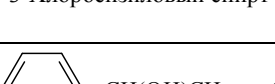
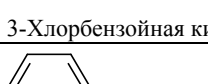
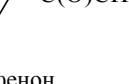
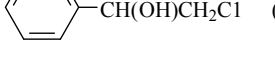
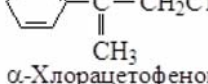
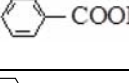
Схема 2



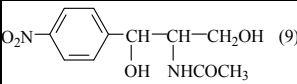
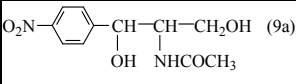
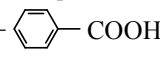
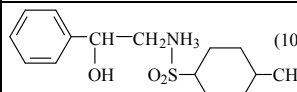
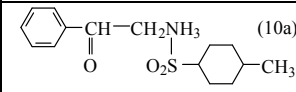
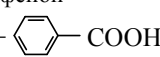
5. Анализ и обсуждение результатов. Предполагаемая структура гидропероксидов подтверждена методом ИК-спектроскопии (по данным анализа в структуре отсутствуют ароматические кольца), а также реакцией гидропероксидов с йодистым водородом, в процессе которой выделяется молекулярный йод в количестве эквивалентном одной гидропероксидной группе.

Таблица 1

Окисление спиртов бензольного ряда озоном в растворе ледяной уксусной кислоты
 $[O_3] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$ Скорость подачи озоновоздушной смеси – 30 л \cdot час $^{-1}$

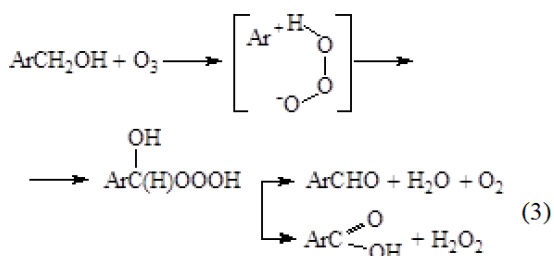
Исследуемые спирты	Продукты реакции	Температура, °С	Концентрация спиртов, моль \cdot л $^{-1}$	Длительность окисления, мин.	Состав полученных продуктов, %		
					Кетоны	Бензойные кислоты	Озониды
 (1) Бензиловый спирт	 (1a) Бензойная кислота	21	0,07	55	0,0	83,4	16,0
 (2) 4-Нитробензиловый спирт	 (2a) 4-Нитробензойная кислота	21	0,07	180	0,0	96,4	2,2
 (3) 3-Нитробензиловый спирт	 (3a) 3-Нитробензойная кислота	21	0,07	180	0,0	95,3	2,7
 (4) 4-Хлорбензиловый спирт	 (4a) 4-Хлорбензойная кислота	21	0,07	170	0,0	99,2	6,1
 (5) 3-Хлорбензиловый спирт	 (5a) 3-Хлорбензойная кислота	21	0,07	170	0,0	91,7	7,6
 (6) Метилфенилкарбинол	 (6a) Ацетофенон	25	0,40	70	98,0	0,0	~1,0
 (7) 1-Фенил-2-хлорэтанол-1	 (7a) α -Хлорацетофенон +  Бензойная кислота	25	1,06	120	41,0	32,6	26,4
 (8) 1-(4-Нитрофенил)-2-ацетиламиноэтанол	 (8a) α -Ацетиламино-4-нитроацетофенон +  Бензойная кислота	25	0,178	32	20,0	58,0	22,0

Продолжение таблицы 1

Исследуемые спирты	Продукты реакции	Температура, °С	Концентрация спиртов, моль · л ⁻¹	Длительность окисления, мин.	Состав полученных продуктов, %		
					Кетоны	Бензойные кислоты	Озониды
 (9) 1-(4-Нитрофенил)-2-ацетиламино-1,3-пропандиол	 (9a) α-Ацетиламино-α'-оксиметил-4-нитроацетофенон +  COOH	25	1,158	50	35	42,7	22,3
 (10) 1-Фенил-2-(N-метил- <i>n</i> -толуолсульфамидо)-этанол	 (10a) α-(N-метил- <i>n</i> -толуолсульфамидо)-ацетофенон +  COOH	25	0,07	10	68,0	15,6	17,4

По Бенсону [12] в первичном акте взаимодействие спиртов с озоном предполагается гидридный перенос от субстрата к озону с последующей перегруппировкой ионной пары и образованием гидротриоксида [13, 14], который далее распадается до бензальдегида или бензойной кислоты:

Схема 3



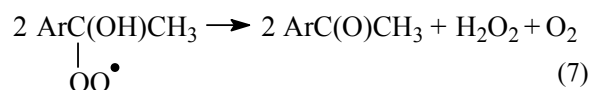
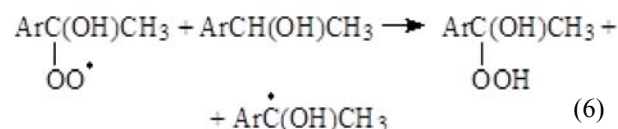
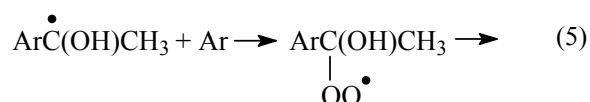
Аргументом в пользу этой схемы является параллельное накопление в начальный период окисления альдегида и кислоты.

Хлор- и нитрозамещенные бензилового спирта в бензольном кольце окисляются медленнее (табл. 1), что объясняется наличием в кольце заместителей, затрудняющих отрыв электрона в переходном состоянии спирт-озон. Вместе с тем хлор- или нитрогруппа в бензольном кольце повышают устойчивость ароматической системы к деструктивному окислению, в связи с этим выход соответствующих бензойных кислот выше, чем при окислении бензилового спирта.

Жирно-ароматические спирты реагируют с озоном до соответствующих кетонов и ароматических кислот. Метилфенилкарбинол окисляется быстрее, чем бензиловый спирт. Основным продуктом реакции при температуре 15 °С является ацетофенон с выходом 98 %, озонлиз

бензольного кольца в этих условиях практически не наблюдается. Не обнаруживается среди продуктов окисления и гидропероксид метилфенилкарбинола, отсутствие которого вытекает из предположения о нецепном характере окисления спирта:

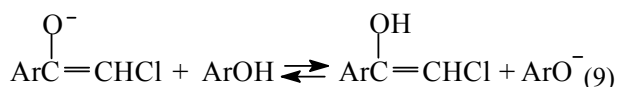
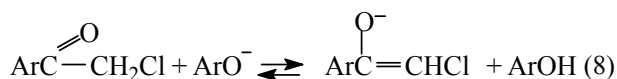
Схема 4



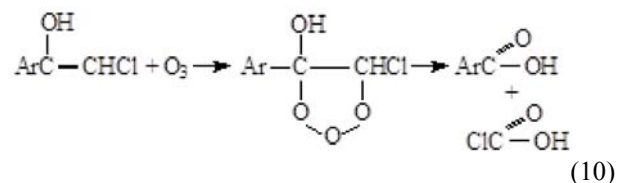
поскольку при температуре 15 °С скорость образования гидропероксида метилфенилкарбинола (5) значительно ниже скорости рекомбинации пероксидных радикалов (6) (в соответствии с методом стационарных концентраций радикалов ($r_4 = r_7$) при $[\text{ArCH}(\text{OH})\text{CH}_3]_0 = 0,4$; $[\text{O}_3]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль · л⁻¹; $K_4 = 0,8$; $K_6 = 0,2$ [4]; $K_7 = 0,25 \cdot 10^7$ л(моль · с)⁻¹ [4] $[\text{ArC}(\text{OH})(\overset{\cdot}{\text{O}}\text{O})\text{CH}_3]_0 = (K_1[\text{ArCH}(\text{OH})\text{CH}_3]_0[\text{O}_3]_0 K_7^{-1})^{1/2} = (0,8 \cdot 0,4 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot (0,25 \cdot 10^7)^{-1})^{1/2} \approx 7 \cdot 10^{-5}$ моль · л⁻¹, а $r_6 \approx 0,2 \cdot 7 \cdot 10^{-5} \cdot 0,4 = 5,6 \cdot 10^{-6}$ моль(л · с)⁻¹, $r_7 \approx 0,25 \cdot 10^7 \cdot (7 \cdot 10^{-5})^2 = 1,7 \cdot 10^{-4}$ моль(л · с)⁻¹, т.е. $r_6 : r_7 = 1,7 \cdot 10^{-4} : 5,6 \cdot 10^{-6} = 30$.

Более высокая скорость окисления метилфенилкарбинола объясняется наличием +I-эффекта метильной группы, в результате чего облегчается гидридный перенос от субстрата к озону (сх. 3).

Замещение в молекуле метилфенилкарбинола атома водорода при α-углеродном атоме существенно изменяет состав продуктов реакции: при окислении 1-фенил-2-хлорэтанола найдены 41,0 % α-хлорацетофенона, 32,6 % бензойной кислоты и 26,4 % пероксидных продуктов деструктивного окисления бензольного кольца. Бензойная кислота, по-видимому, образуется из кетона в результате смещения кето-енольного равновесия в α-хлорацетофеноне в сторону енола за счет облегчения отнятия протона в кетоформе в присутствии атома хлора:



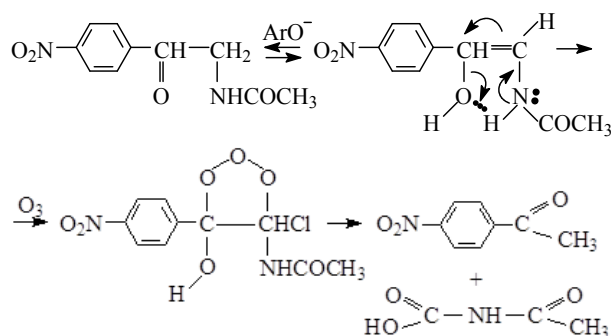
Атака озона по двойной связи енола приводит к образованию кислот [15]:



Усложнение структуры метилфенилкарбинола введением в *n*-положение бензольного кольца электроноакцепторной нитрогруппы и заменой атома водорода при α-углеродном атоме боковой цепи на ацилированную аминогруппу приводит к дальнейшему углублению процесса окисления. При окислении 1-(4-нитрофенил)-2-ацетиламиноэтанола выход α-ацетиламино-4-нитроацетофенона не превышает 20,2 %, 4-нитробензойной кислоты составляет 54,0 %, продукты пероксидного характера содержатся в количестве 21,0 %.

Полученный состав продуктов является следствием состояния кето-енольного равновесия в образующемся кетоне. В условиях опытов в среде уксусной кислоты енольная форма стабилизируется за счет наличия нитрогруппы в бензольном кольце и образования внутримолекулярной водородной связи между гидроксильной и аминогруппами, в результате чего окисление развивается по маршруту с преимущественным образованием 4-нитробензойной кислоты:

Схема 5



Замещение атома водорода при α-углеродном атоме боковой цепи 1-(4-нитрофенил)-2-ацетиламиноэтанола на метильную группу, по-видимому, усложняет енолизацию образующегося кетона в результате чего при озонировании 1-(4-нитрофенил)-2-ацетиламино-1,3-пропандиола содержание в продуктах реакции соответствующего кетона увеличивается с 20,0 % до 35 %, а 4-нитробензойной кислоты снижается до 42,7% (табл. 1).

В спирте 1-фенил-2-(N-метил-4-толуолсульфамидо)-этаноле, несмотря на наличие в структуре двух фенильных радикалов, отсутствие в ароматических кольцах NO₂-группы, сопряженной с карбонильной группой, и замещение атома водорода у азота на группу – CH₃, вызывает еще более сильное смещение равновесия в структуре образовавшегося кетона в сторону кето-формы, что также приводит к некоторому повышению выхода кетона и снижению выхода бензойной кислоты. Из-за отсутствия в бензольном кольце нитрогруппы содержание пероксидов – продуктов деструктивного окисления кольца, значительно увеличивается (табл. 1).

Таким образом, если принять, что образование бензойных кислот определяется состоянием кето-енольного равновесия в системе, то становится очевидным снижение выхода кислот в ряду спирт (8) > спирт (9) > спирт (10) и, соответственно, повышение выхода кетона в обратной зависимости.

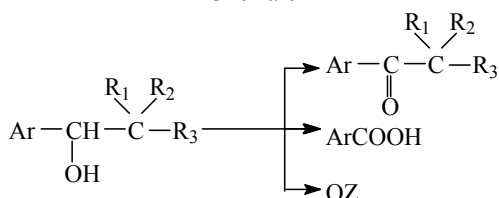
О существовании образующихся кетонов в виде двух таутомерных форм свидетельствуют наблюдаемые в электронных спектрах кетонов характерные полосы поглощения: 1615; 3230 и 1690 см⁻¹. Первая относится к колебаниям двойной связи группы HO-C=C-, вторая – к колебаниям OH-группы, образующей внутримолекулярную связь с аминогруппой. Полоса в области 1690 см⁻¹ характеризует поглощение C=O – группы, связанной с ароматическим кольцом (табл.2).

Таблица 2

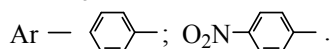
Кетон	Характеристические полосы поглощения кетонов			
	ν, cm^{-1}			
	Ar-NO ₂	Ar-C(=O)-R	Ar-C(OH)=C-R	
α -Ацетиламино-4-нитроацетофенон	1355, 1520	1690	1615	3230
α -Ацетиламино- α' -гидроксиметил-4-нитроацетофенон	1348, 1527	1690	1618	3268
α -(N-метил-4-толуолсульфамидо)-ацетофенон	1165, 1348	1698	—	—

Найденный состав продуктов окисления жирно-ароматических спиртов показывает, что озон взаимодействует в трех направлениях: по α -СН-связи, аминогруппе и бензольному кольцу, но ни одно из этих направлений не является определяющим (сх.6):

Схема 6



где R₁, R₂, R₃ = -H; -Cl; -CH₂OH; -NHCOCH₃; -SO₂-Ar-CH₃.

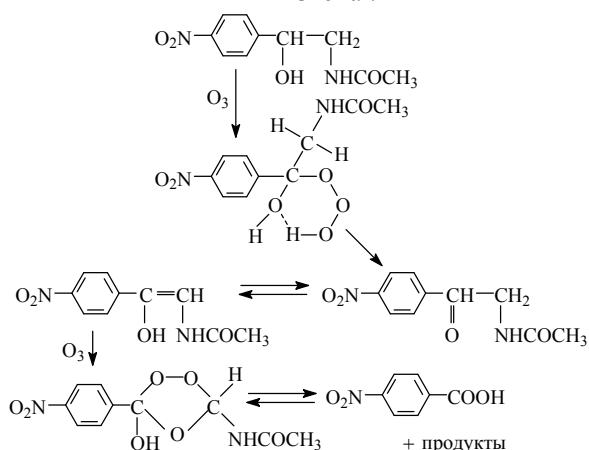


OZ – озониды

Озониды, по-видимому, образуются в соответствии с общепринятой схемой Криге (сх. 2).

На примере окисления 1-(4-нитрофенил)-2-ацетиламиноэтанола, и с учетом литературных данных [12, 15], образование кетонов и бензойных кислот можно представить следующей схемой:

Схема 7



В соответствии со структурой спиртов (9) и (10) атака озоном может быть направлена и на атом азота ацилированной аминогруппы. Сведения о реакции озона с ацилированной аминогруппой в литературе отсутствуют. Однако, нами показано, что ацилирование заметно снижает ее активность. Так, анилин при температуре 10 °С имеет константу скорости взаимодействия с озоном, равную 10³ л(моль · с)⁻¹, а ацетанилид – 2 л(моль · с)⁻¹, т.е. на три порядка ниже. Эффективная константа скорости взаимодействия спирта(1) с озоном при 10 °С равна 0,51 л(моль · с)⁻¹. Вышеизложенное позволяет заключить, что ацилированная аминогруппа исследуемых спиртов малоактивна. Тем более, что она в соответствии с данными электронных спектров спиртов образует за счет неподеленной пары электронов азота внутримолекулярную связь с гидроксильной группой (табл. 2).

6. Выводы. Изучена реакция спиртов бензольного ряда с озоном в среде ледяной уксусной кислоты при температуре 21-25 °С. Показано, что бензиловый спирт окисляется преимущественно по метильной группе с образованием бензойной кислоты (83,7 %) и в меньшей степени по бензольному кольцу (16 %). Хлор- и нитрогруппа, введенные в бензольное кольцо, препятствуют разрушению ароматической структуры.

Метилфенилкарбинол окисляется преимущественно до ацетофенона (98,0 %). Введение заместителей в бензольное кольцо, а также усложнение структуры боковой цепи за счет замещения атомов водорода при α -углеродном атоме на заместители, содержащие гетероатомы, приводит к реакции озона в нескольких направлениях с образованием соответствующих кетонов, бензойных кислот, продуктов разрушения ароматического кольца и других неидентифицированных продуктов.

Литература

1. Эмануэль Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус – М.: Наука, 1965. – 375 с.
2. Денисов Е. Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е. Т. Денисов, И.

- І. Мицкевич, В. Е. Агабеков // Наука и техника. – Минск, 1975. – С. 334.
3. Кочетков Н. К. Общая органическая химия / Н. К. Кочетков, А. И. Усов – М.: Химия, 1982. – Т. 2. – 855 с.
 4. Эмануэль Н. М. Окисление этилбензола / Н. М. Эмануэль, Д. Гал. – М.: Наука, 1984. – 376 с.
 5. Галстян Г. А. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе / Г. А. Галстян, Н. Ф. Тюпало, С. Д. Разумовский – Луганск: Изд-во ВНУ им. В. Даля, 2004. – 272 с.
 6. Галстян Г. А. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном / Г. А. Галстян, Н. Ф. Тюпало, А. Г. Галстян – Луганск: Изд-во ВНУ им. В. Даля, 2009. – 415 с.
 7. Лисицын В. Н. Химия и технология промежуточных продуктов. – М.: Химия. – 1987. – 368 с.
 8. Швайка О. Л. Основы синтезу лікарських речовин та їх проміжних продуктів / О. Л. Швайка. – Донецьк: [б.в.], 2004. – 551 с.
 9. Пассет Б. В. Основные процессы химического синтеза биологически активных веществ / Б. В. Пассет. – М.: Изд. Дом «ГЕОТАР-МЕД», 2002. – 375 с.
 10. Галстян Т. М. Хімія і технологія органічних напівпродуктів в синтезі лікарських засобів / Т. М. Галстян, Г. А. Галстян, Г. О. Маршалок – Львів: Галицька видавнича спілка, 2015. – 624 с.
 11. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry / P. S. Bailey // Nonolefinic Compounds. N.-Y.: Academic Press. – 1982. – Vol. 2. – P. 497.
 12. Nangia P. S. Thermochemistry and kinetics of ozonation reaction / P. S. Nangia, S. W. Benson // J. Am. Chem. Soc. – 1980. – Vol. 102, № 9. – P. 3105 – 3115.
 13. Murray R. W. Singlet oxygen surces in ozone chemistry / R. W. Murray, M. L. Kaplan // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 91, № 10. – P. 5358 – 5367.
 14. Murray R. W. Singlet Oxygen / R. W. Murray // N.-Y.: Academic Press. – 1976. – Vol. 3. – P. 93.
 15. Разумовский С. Д. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками / С. Д. Разумовский, Г. А. Галстян, Н. Ф. Тюпало – Луганськ: вид-во СУДУ ім. В. Даля, 2000. – 318 с.
 16. Galstyan A. Badanie procesu utleniania 4-acetoksytoluenu ozonem w fazie ciekłej / A. Galstyan, H. Marshalok, G. Galstyan // Przemysł Chemiczny. – 2016. – Т. 95, № 4. – S. 828-833
- References**
1. Emanuel N. M. Tsepnyie reaksii okisleniya uglevodorodov v zhidkoy faze / N. M. Emanuel, E. T. Denisov, Z. K. Mayzus – М.: Nauka, 1965. – 375 s.
 2. Denisov E. T. Mehanizm zhidkofaznogo okisleniya kislorodsoderzhaschih soedineniy / E. T. Denisov, I. I. Mitskevich, V. E. Agabekov // Nauka i tehnika. – Minsk, 1975. – S. 334.
 3. Kochetkov N. K. Obschaya organicheskaya himiya / N. K. Kochetkov, A. I. Usov – М.: Himiya, 1982. – Т. 2. – 855 s.
 4. Emanuel N. M. Okislenie etilbenzola / N. M. Emanuel, D. Gal. – М.: Nauka, 1984. – 376 s.
 5. Galstyan G. A. Ozon i ego reaksii s aromaticheskimi soedineniyami v zhidkoy faze / G. A. Galstyan, N. F. Tyupalo, S. D. Razumovskiy – Lugansk: Izd-vo VNU im. V. Dalya, 2004. – 272 s.
 6. Galstyan G. A. Zhidkofaznoe kataliticheskoe okislenie aromaticheskikh soedineniy ozonom / G. A. Galstyan, N. F. Tyupalo, A. G. Galstyan – Lugansk: Izd-vo VNU im. V. Dalya, 2009. – 415 s.
 7. Lisitsyn V. N. Himiya i tehnologiya promezhutochnykh produktov. – М.: Himiya. – 1987. – 368 s.
 8. Shvayka O. L. Osnovi sintezu likarskikh rechovin ta Yih promlzhnih produktiv / O. L. Shvayka. – Donetsk: [b.v.], 2004. – 551 s.
 9. Passet B. V. Osnovnyie protsessyi himicheskogo sinteza biologicheskii aktivnykh veschestv / B. V. Passet. – М.: Izd. Dom «GEOTAR-MED», 2002. – 375 s.
 10. Galstyan T. M. Himiya i tehnologiya organichnih napivproduktiv v sintezi likarskikh zasobiv / T. M. Galstyan, G. A. Galstyan, G. O. Marshalok – Lviv: Galitska vidavnicha spllka, 2015. – 624 s.
 11. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry / P. S. Bailey // Nonolefinic Compounds. N.-Y.: Academic Press. – 1982. – Vol. 2. – P. 497.
 12. Nangia P. S. Thermochemistry and kinetics of ozonation reaction / P. S. Nangia, S. W. Benson // J. Am. Chem. Soc. – 1980. – Vol. 102, № 9. – P. 3105 – 3115.
 13. Murray R. W. Singlet oxygen surces in ozone chemistry / R. W. Murray, M. L. Kaplan // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 91, № 10. – P. 5358 – 5367.
 14. Murray R. W. Singlet Oxygen / R. W. Murray // N.-Y.: Academic Press. – 1976. – Vol. 3. – P. 93.
 15. Razumovskiy S. D. Ozon ta yogo reaktsiyi z allfatichnimi spolukami / S. D. Razumovskiy, G. A. Galstyan, N. F. Tyupalo – Lugansk: vid-vo SUDU Im. V. Dalya, 2000. – 318 s.
 16. Galstyan A. Badanie procesu utleniania 4-acetoksytoluenu ozonem w fazie ciekłej / A. Galstyan, H. Marshalok, G. Galstyan // Przemysł Chemiczny. – 2016. – Т. 95, № 4. – S. 828-833
- Galstyan T. M., Galstyan G. A., Bushuev A. S., Kolbasjuk A. O. Дослідження процесу окиснення спиртів бензенового ряду озоном в середовищі оцтової кислоти.**
- Досліджено реакцію спиртів бензенового ряду з озоном в середовищі крижаної оцтової кислоти. Показано, що бензеновий спирт окиснюється переважно за метильною групою з утворенням бензенової кислоти (83,7 %) і в меншій мірі за ароматичним кільцем (16 %). Наявність у бензиновому кільці субстрату хлор- або нітрогрупи перешкоджає руйнуванню ароматичної структури, при цьому вихід відповідної кислоти сягає 99%.*
- Метилфенілкарбінол окиснюється переважно до ацетофенону (98,0 %). Введення замісників у бензенове кільце, а також ускладнення в структурі бічного ланцюга за рахунок заміщення атомів гідрогену при α-вуглецевому атомі, призводить до реакції озону за декількома напрямками з утворенням відповідних кетонів, бензенових кислот, озонідів та інших не ідентифікованих продуктів.*
- Ключові слова:** озон, бензеновий спирт, бензенова кислота, метилфенілкарбінол, окиснення.
- Galstyan T. M., Galstyan G. A., Bushuev A. S., Kolbasjuk A. O. The research of oxidation of alcohols of the benzene series with ozone in the acetic acid .**
- The studies of oxidation of alcohols of the benzene series with ozone in the acetic acid. It is shown that preferably benzyl alcohol is oxidized at the methyl group to form a benzoic acid (83.7%) and to a lesser extent on the aromatic ring (16%). The presence of the benzene ring substrate*

chloro- or nitrogrupe prevent the destruction of the aromatic structures and the corresponding acid output reaches 99%.

Methylphenylcarbinole oxidized predominantly to the acetophenone (98.0%). Introduction of substituents into the benzene ring, as well as complication of the structure of the side chain by substitution of hydrogen atoms in α -carbon atom, leads to the reaction of ozone in several directions to form the corresponding ketones, benzoic acid, ozonides and other unidentified products.

Keywords: *ozone, benzoic alcohol, benzoic acid, methylphenylcarbinol, oxidation.*

Галстян Татьяна Михайловна – к.х.н., доцент, доцент кафедры химических и фармацевтических технологий, Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета им. В. Даля (г. Рубежное).

Галстян Генри Аршавирович – д.х.н., проф., зав. кафедрой химических и фармацевтических технологий, Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета им. В. Даля (г. Рубежное).

Бушуев Андрей Сергеевич – к.т.н., доцент, доцент кафедры химических и фармацевтических технологий, Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета им. В. Даля (г. Рубежное).
bas131982@mail.ru

Колбасюк Олександр Олегович – соискатель кафедры химических и фармацевтических технологий, Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета им. В. Даля (г. Рубежное).

Рецензент: д.х.н., профессор **Кондратов С. О.**

Статья подана 22. 06. 2016