

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 541.127: 542.943

СЕЛЕКТИВНЕ ОКИСНЕННЯ МЕТИЛБЕНЗЕНІВ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Галстян А. Г.

THE SELECTIVITY OXIDATION OF METHYLBENZENES
BY OZONE IN THE LIQUID PHASE

Galstyan A. G.

Досліджено селективне окиснення метилбензенів озonom в оцтовому ангідрид. Показано, що в присутності сілі мангану та мінеральної кислоти окиснення озonom при температурі 293К перебігає переважно за бічними ланцюгом з утворенням відповідних бензилових спиртів у вигляді бензилацетатів з виходом 42-65 %. Визначені константи швидкості елементарних реакцій каталітичного процесу, визначено роль мінеральної кислоти в окисній системі. Запропоновано механізм реакції, який пояснює отримані експериментальні дані.

Ключові слова: каталізатор, окиснення, озон, метилбензен, оцтовий ангідрид, сульфатна кислота, озоноліз.

Постанова проблеми. Особливе місце серед реакцій озону з аренами займають його реакції з метилбензенами. Як модельні вихідні продукти, вони давно використовуються для вивчення загального механізму реакції озону з органічними сполуками, можливостей практичного застосування реакції та перспектив їх використання у промисловості. Перші роботи були присвячені, переважно, реакційній здатності бензену та його заміщених в реакції з озonom [1]. Механізм детально не вивчався, передбачалося що він є аналогічним механізму взаємодії озону з алкенами [2]. У більшості випадків ідентифікувалися лише продукти озонолітичної деструкції ароматичного кільця [3-4]. І лише в кінці ХХ сторіччя [5] було проведено систематичне дослідження реакції озону з метилбензенами і встановлено, що озон зазвичай витрачається за двома напрямками: за метильною групою і ароматичним кільцем; співвідношення цих напрямків залежить від умов реакції, кількості замісників, їх природи та місця розташування, але завжди переважним є другий напрямок з

утворенням продуктів окиснювальної деструкції ароматичного кільця – пероксидів; окиснення за метильною групою стає переважним в присутності сполук перехідних металів [5] і майже у всіх випадках закінчується утворенням досить стійких до дії озону бензойних кислот; відповідні бензилові спирти і альдегіди в цих умовах ідентифікуються лише як проміжні продукти, і виділити їх як основні продукти не можливо [6].

Мета. В даній роботі проведено дослідження кінетики та продуктів окиснення метилбензенів озonom у рідкій фазі з метою створення нових сучасних методів синтезу відповідних ароматичних спиртів та альдегідів.

Матеріали та результати дослідження. Кінетику окиснення метилбензенів озonom досліджували за методикою, описаною у [7]. Концентрацію метилбензену і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 3м і діаметром 4мм, заповненою носієм „Інертон-супер”, з нанесеною нерухомою фазою “FFAP” у кількості 5% від маси носія за наступних умов: температура термостату – за програмою 115-220 °С за 10 хв; швидкість газу носія (азот) – 1.8; водню – 1.8; повітря – 18 л/год. В якості внутрішнього стандарту використовували нітробензен.

В процесі досліджень було показано, що окиснення метилбензенів озonom як в оцтовій кислоті та і в її ангідриді перебігає переважно за ароматичним кільцем з утворенням озонідів – аліфатичних пероксидів, і в меншій мірі за метильною групою (табл.1).

Таблиця 1
Окиснення метилбензенів озonom у рідкій фазі при 293К

Сполука	Розчинник	Вихід відповідних продуктів, %			
		бензойна кислота	бензил-ацетат	бензилідендіацетат	озоніди
Толуен	AcOH	16,0	-	-	83,5
	Ac ₂ O	10,4	3,8	2,2	83,2
	Ac ₂ O*	-	12,2	4,5	83,3
4-Ксилен	AcOH	14,2	-	-	85,7
	Ac ₂ O	8,6	3,5	2,0	85,2
	Ac ₂ O*	-	10,4	3,5	85,3
4-Нітро-толуен	AcOH	32,0	-	-	67,4
	Ac ₂ O	20,5	3,3	8,1	66,5
	Ac ₂ O*	-	7,9	24,6	64,8
4-Ацетамідотолуен	AcOH	28,5	-	-	70,6
	Ac ₂ O	9,1	4,2	15,5	70,5
	Ac ₂ O*	-	6,3	22,7	70,2

*- в присутності сульфатної кислоти.

Серед продуктів окиснення за метильною групою субстрату в оцтовій кислоті переважають відповідні бензойні кислоти (табл. 1), а у розчині оцтового ангідриду - крім кислоти з'являються ще ароматичні спирти та альдегід у вигляді відповідних ацетатних похідних (табл. 1). Слід зауважити, що при озонуванні метилбензенів в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти ($[H_2SO_4]_0 = 0,6-1,0$ моль/л) вдається зупинити окиснення за метильною групою на стадії утворення ароматичного спирту і альдегіду в ацильованій формі, бензойні кислоти в розчині не знайдені (табл. 1). Стійкість ароматичної системи в реакції з озonom збільшується введенням в ароматичне кільце електроноакцепторних замісників (табл.1). При окисненні 4-нітротолуену в середовищі оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти при температурі 293К селективність процесу за метильною групою збільшується до 32,5%: серед продуктів неповного окиснення виявлені 4-нітробензилацетат (7,9%), 4-нітробензилідендіацетат (24,6 %) і слідові кількості 4-нітробензальдегіду. Введення в ароматичне кільце толуену другої електронодонорної метильної групи веде до зниження селективності окиснення за метильною групою (табл.1), що узгоджується з уявленнями щодо впливу природи замісників на реакційну здатність сполуки [8].

Певний інтерес викликає вплив електронодонорних замісників, які містять одну чи більше неподілених пар електронів (-OH, -NH₂), на реакційну здатність метилбензенів в реакціях з

озonom. З огляду на результати, отримані в оцтовій кислоті [9,10], аміно- та гідрокситолуени потребують попереднього захисту для запобігання атаки озonom за HO- та NH₂-групами. Втім, при проведенні озонування у розчині оцтового ангідриду в присутності кислотних каталізаторів (мінеральних кислот), необхідність у попередньому ацилюванні відпадає, оскільки в цих умовах ацилювання швидко закінчується в процесі приготування розчину для окиснення. Отримана, наприклад, ацетамідогрупа спричиняє вже електроноакцепторний вплив [8] на ароматичне кільце і субстрат окиснюється аналогічно 4-нітротолуену (табл.1).

З огляду на попередні дослідження [11] перспективним методом підвищення селективності озонування аренів в присутності мінеральних кислот є введення в систему солей мангану.

При озонуванні толуену в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти і манган(II) ацетату основними продуктами реакції є бензилацетат (42,0%), бензилідендіацетат (17,5%), бензальдегід (30,0%) та «сліди» бензилового спирту (рис.1). Сумарна селективність окиснення за метильною групою сягає 89,5%. Характерно, що бензиловий спирт і бензальдегід утворюються майже у рівних кількостях. При вичерпному окисненні толуену в розчині утворюється також бензойна кислота (рис.1, крива б). Як видно з рис. 1 ацильовані похідні бензилового спирту та бензальдегіду утворюються паралельно і є проміжними продуктами окиснення толуену до бензойної кислоти. S-подібний характер кінетичної кривої нагромадження бензальдегіду дає підставу вважати, що він утворюється внаслідок гідролізу бензилідендіацетату.

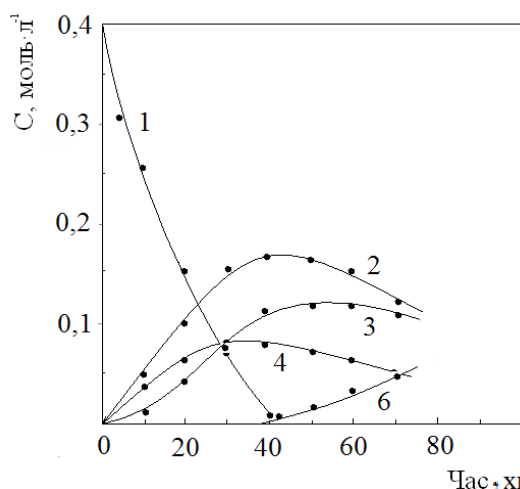


Рис.1. Кінетичні криві витрати толуену (1) та нагромадження бензилацетату (2), бензальдегіду (3), бензилідендіацетату (4), бензойної кислоти (6) при окисненні толуену озonomповітряною сумішшю в оцтовому ангідриді при температурі 293 К:

$[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4}$; $[Mn(OAc)_3]_0 = 0,06$;
 $[H_2SO_4]_0 = 0,8$ моль·л⁻¹

Введення в бензенове кільце толуену електроноакцепторних замісників підвищує селективність окиснення за ароматичним спиртом і він стає основним продуктом реакції (табл.2).

Таблиця 2

Залежність селективності окиснення аренів озоном в оцтовому ангідриді в присутності манган(II) ацетату і сульфатної кислоти при 293 К від будови субстрату. $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,14$; $[O_3]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4}$; $[H_2SO_4]_0 = 0,8$ моль·л⁻¹

Сполука	Вихід продуктів окиснення за метильною групою, %		
	Бензил-ацетати	Бензиліден-діацетати	Бен-заль-дегіди
Толуен	42,0	17,5	30,0
4-Ксилен	43,0	14,2	27,3
4-Нітротолуен	59,2	16,5	-
4-Ацетамідотолуен	65,5	15,4	-

Введення в бензенове кільце толуену електронодонорної метильної групи практично не впливає на селективність окиснення за ароматичним спиртом, але сумарна селективність окиснення за метильною групою знижується на 5 % (табл.2).

Таким чином, при озонуванні метилбензенів в середовищі стоп-реагенту – оцтового ангідриду в присутності кислотного каталізатора і каталізатора окиснення манган(II) ацетату, створюються умови, які дозволяють значно підвищити селективність окиснення за метильною групою і зупинити процес переважно на стадії утворення відповідних ацильованих бензилових спиртів.

Дослідження кінетики поглинання озону в реакціях з метилбензенами виявило цікаві закономірності:

- окиснення метилбензенів з електроноакцепторними замісниками відбувається за іон-радикальним неланцюговим механізмом за участю озону зі швидкістю, яка лінійно залежить від концентрації реагентів (рис.2а):

$$r_0 = k_{эф} \cdot [O_3]_0 [ArCH_3]_0 [Mn(OAc)_2]_0 [H_2SO_4]_0 \quad (1)$$

на утворення молекули спирту витрачається озону у кількості, близької до теоретично необхідної;

- якщо окиснюються моно- та диметилбензени, то витрата озону знижується до 45–60 % від теоретично необхідної кількості. Вираз для початкової швидкості реакції описує більш складну залежність (рис.2б):

$$r_0 = k_{эф} \cdot [O_3]^{1,5} [ArCH_3]^{0,5} [Mn(OAc)_2]^{0,5} [H_2SO_4]^{0,5} \quad (2)$$

Зменшення витрати озону та вираз рівняння (2) свідчать про ймовірний перебіг реакції за іон-радикальним ланцюговим механізмом, коли певна кількість Mn(III) утворюється в реакції продовження ланцюга.

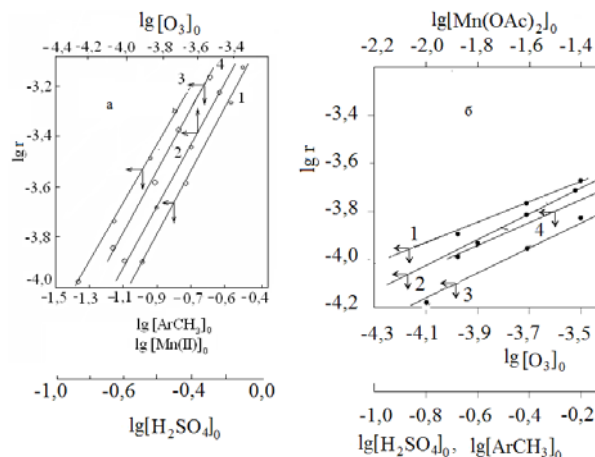
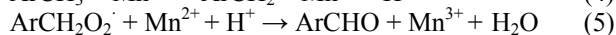
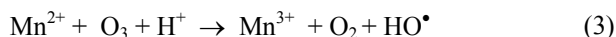


Рис. 2. Залежність швидкості реакції окиснення 4-ацетамідотолуену (а) та толуену (б) від концентрації субстрату (1); озону (2); каталізатора (3); сульфатної кислоти (4) при температурі 293К

З вищенаведеного випливає, що механізм селективного окиснення метилбензенів в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти майже не відрізняється від двостадійного окиснення в оцтовій кислоті [6]. Озон реагує з Mn(II) з утворенням активної форми Mn(III) (3), який, в свою чергу, відновлюється в реакціях з метилбензенами (4) або продуктами його перетворення. При окисненні толуену та диметилбензенів утворення активної форми каталізатора відбувається не тільки за реакцією (3), але і за реакцією продовження ланцюга з пероксидними радикалами (5).



Селективність окиснення бічного ланцюга залежить від співвідношення швидкостей реакцій (6) та (4). Зазвичай, константа швидкості реакції озонлізу субстратів на порядок вища, ніж константа швидкості окиснення бічного ланцюга Mn(III) (табл. 3). Тому селективне окиснення можливе лише за підвищених концентрацій Mn(III), що і спостерігається на практиці. Наведені в табл. 3 результати кінетичних досліджень також дають можливість зрозуміти причини, через які окиснення метилбензенів зупиняється на стадії утворення бензилацетатів і бензилідендіацетатів: швидкість окиснення метилбензенів манганом(III) і озоном сповільнюється в ряду: метилбензен > бензилацетат > бензилідендіацетат.

Швидкість і селективність каталітичного окиснення метилбензенів залежать від сили мінеральної кислоти. Так, в присутності сульфатної кислоти процес протікає з вищою швидкістю і селективністю, ніж в присутності фосфатної кислоти (табл.4). Ці дані цілком узгоджуються з існуючими уявленнями про каталіз реакції ацилювання [12] і результатами наших досліджень.

Таблиця 3

Кінетичні параметри реакцій каталітичного циклу окиснення метилбензенів та продуктів їх перетворення озonom в присутності сульфатної кислоти і манган(II) ацетату; $[ArH]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$; $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,06-0,14$; $[H_2SO_4]_0 = 0,8$ моль·л⁻¹; T = 293K

Сполука	Схема реакції	$k_{эф}$, л·(моль·с) ⁻¹	E, кДж·моль ⁻¹	A, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
Толуен	$O_3 + ArCH_3$	0,88±0,08	20,3±2,5	3,7·10 ³
	$O_3 + ArCH_2OAc$	0,50±0,05	23,8±2,5	8,8·10 ³
	$O_3 + ArCH(OAc)_2$	0,50±0,05	25,3±2,5	1,6·10 ⁴
	$Mn^{2+} + O_3$	38,22±3,82	22,8±2,5	4,4·10 ⁵
	$Mn^{3+} + ArCH_3$	0,095±0,001	24,5±2,5	2,2·10 ³
	$Mn^{3+} + ArCH_2OAc$	0,050±0,005	29,9±3,0	1,1·10 ⁵
	$Mn^{3+} + ArCH(OAc)_2$	0,030±0,003	37,4±3,5	1,4·10 ⁵
4-Ацетамідотолуен	$O_3 + ArCH_3$	0,85±0,08	16,9±2,0	8,4·10 ²
	$O_3 + ArCH_2OAc$	0,74±0,07	18,7±2,0	1,6·10 ³
	$O_3 + ArCH(OAc)_2$	0,58±0,05	20,9±2,0	3,1·10 ³
	$Mn^{2+} + O_3$	38,22±3,82	24,1±2,4	4,4·10 ⁵
	$Mn^{3+} + ArCH_3$	0,098±0,01	22,1±2,2	8,1·10 ²
	$Mn^{3+} + ArCH_2OAc$	0,06±0,006	31,6±3,1	2,6·10 ⁴
	$Mn^{3+} + ArCH(OAc)_2$	0,03±0,003	33,5±3,5	2,8·10 ⁴
4-Нітро-толуен	$O_3 + ArCH_3$	0,08±0,01	20,8±2,0	4,1·10 ²
	$O_3 + ArCH_2OAc$	0,04±0,004	35,5±3,5	8,5·10 ⁴
	$O_3 + ArCH(OAc)_2$	0,02±0,002	39,5±4,0	2,2·10 ⁵
	$Mn^{2+} + O_3$	38,22±3,82	22,8±2,5	4,4·10 ⁵
	$Mn^{3+} + ArCH_3$	0,007±0,001	31,7±3,0	3,2·10 ³
	$Mn^{3+} + ArCH_2OAc$	0,005±0,001	35,5±3,5	1,1·10 ⁴
	$Mn^{3+} + ArCH(OAc)_2$	0,004±0,001	43,2±4,5	2,0·10 ⁵

Вплив концентрації сульфатної кислоти на швидкість окиснення метилбензенів і склад продуктів реакції вивчали на прикладі толуену. Швидкість окиснення толуену і нагромадження продуктів реакції (рис. 3) зростає з підвищенням концентрації сульфатної кислоти до 0,8 моль·л⁻¹, а при вищих концентраціях спостерігається зменшення вказаних показників.

Подібні закономірності отримані при окисненні 4-ксилену, 4-ацетамідотолуену і 4-нітротолуену. Наприклад, при озонуванні 4-ацетамідотолуену з підвищенням концентрації сульфатної кислоти до 1,2 моль·л⁻¹ селективність окиснення зростає, в межах 1,2-1,5 моль·л⁻¹ не змінюється, а потім знижується. Отримані дані свідчать про те, що роль сульфатної кислоти в умовах каталізу манган(II) ацетатом не обмежується лише її участю в реакції ацилювання утворених в процесі окиснення бензилового спирту та бензальдегіду. Очевидно, вона в значній мірі впливає і на механізм селективного окиснення метилбензену за метильною групою.

Таблиця 4

Вплив природи мінеральної кислоти на селективність окиснення 4-ацетамідотолуену в оцтовому ангідриді при 293K. $[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,18$; $[Кислота]_0 = 1,2$; $[O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; $V_p = 0,01$ л; швидкість озоноповітряної суміші – 30 л·ч⁻¹

Кислота	Час вичерпного окиснення, год	Вихід, %	
		4-Ацетамідо-бензилацетату	4-Ацетамідо-бензилдендіацетату
Сульфатна	1	65,5	15,4
Фосфатна	4	67,3	12,9

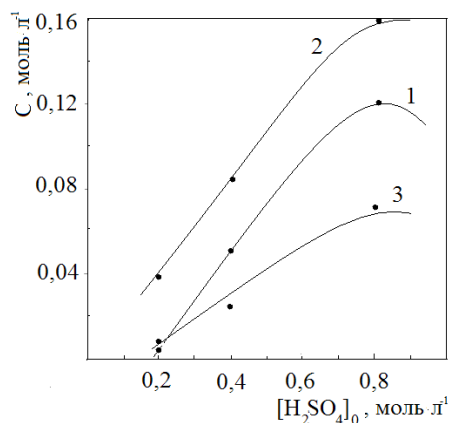


Рис. 3. Вплив концентрації сульфатної кислоти на кінетику утворення бензальдегіду (1), бензилацетату (2) та бензилдендіацетату (3) при окисненні толуену. T=293 K; $[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$; $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,06$ моль·л⁻¹

Висновки. Таким чином, запропонована нова каталітична система (Mn(II)-H₂SO₄-Ac₂O) для озонолітичних перетворень, яка забезпечує селективне окиснення метилбензенів до відповідних бензилових спиртів з високим виходом при температурі 293K.

З'ясовано, що залучення до окиснення метилбензену за метильною групою відбувається переважно за реакцією з окисненою формою мангану. Розглянуто схему каталізу манган(II) ацетатом, яка пояснює природу селективного окиснення метилбензенів за метильною групою.

Показано, що оцтовий ангідрид в умовах дослідів відіграє не тільки роль розчинника, але і стопреагента, в присутності якого окиснення зупиняється на стадії утворення бензилових спиртів у вигляді бензилацетатів, достатньо стійких в реакціях з озном.

Література

1. Разумовский С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С.Д. Разумовский, Г. Е. Заиков. – М. : Наука, 1974. – 322 с.
2. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Olefinic Compounds / P.S. Bailey. - N-Y, L. Academic Press, 1978. - V.1. - 942 p.
3. Harries C. D., Waiss V. Ozonide der aromatischen Kohlenwasserstoffe / C. D. Harries, V. Waiss // Liebigs Ann. Chem. - 1906. - Bd. 311. - S. 360-365.
4. Levine A. A. The ozonides of ortho-xylene and the structure of the benzene ring / A. A. Levine, A. G. Cole // J. Am. Chem. Soc. - 1932. -V. 54. - P. 338-343.
5. Якоби В. А. Озонирование ароматических соединений / В. А. Якоби // Реакционная способность органических соединений. - Сб. труды МХТИ. – М., 1978. – С. 66–92.
6. Галстян Г.А. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном / Г.А. Галстян, Н.Ф. Тюпало, А.Г. Галстян. – Луганск: ВНУ ім. В. Даля, 2009. - 415 с.
7. Galstyan A.G. Kinetics and Products of the Reaction of Ozone with Toluene and Its Derivatives in Acetic Anhydride / A.G.Galstyan, S.G.Galstyan, V.V. Lysak //Kinetics and Catalysis. – 2011. – V.52, №4. – P. 504-509.
8. Эфрос Л.С. Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях / Л.С.Эфрос, И.Я. Квитко. – Л.: Химия, 1971. – 496с.
9. Галстян А.Г. Кінетика окиснення 4–амінотолуолу озоном у рідкій фазі / А. Г. Галстян, А. С. Бушуев, Р. М. Соломаний, Г. А. Галстян // Український хімічний журнал. – 2008. – Т. 74, № 7. – С. 57–61.
10. Тарасенко О.І. Кінетика рідиннофазного окиснення гідрокситолуолів озонופовітряною сумішшю / О.І. Тарасенко, А.Г. Галстян, І.А.Чалиш // Український хімічний журнал. – 2010. – Т.76, №2. – С. 92-95.
11. Галстян А.Г. Одержання хінонів окисненням аренів озонованими сполуками перехідних металів / А.Г. Галстян, В.П.Шапкін, В.В. Денисов // Вісник СНУ ім. В.Даля. - 2012. – №.15,Ч.2. – С. 19-25.
12. Gillespie R.J. Reactions of acetic anhydride / R.J. Gillespie // J. Am. Chem. Soc. – 1950. – V.39. – P. 2997 – 3003.

References

1. Razumovskiy S. D. Ozon i ego reaktsii s organicheskimi soedineniyami / S.D. Razumovskiy, G. E. Zaikov. – М. : Nauka, 1974. – 322 s.
2. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Olefinic Compounds / P.S. Bailey. - N-Y, L. Academic Press, 1978. - V.1. - 942 p.
3. Harries C. D., Waiss V. Ozonide der aromatischen Kohlenwasserstoffe / C. D. Harries, V. Waiss // Liebigs Ann. Chem. - 1906. - Bd. 311. - S. 360-365.
4. Levine A. A. The ozonides of ortho-xylene and the structure of the benzene ring / A. A. Levine, A. G. Cole // J. Am. Chem. Soc. - 1932. -V. 54. - P. 338-343.
5. Yakobi V. A. Ozonirovanie aromaticheskikh soedineniy / V. A. Yakobi // Reaktsionnaya sposobnost organicheskikh soedineniy. - Sb. trudy MHTI. – М., 1978. – S. 66–92.
6. Galstyan G.A. Zhidkofaznoe kataliticheskoe okislenie aromaticheskikh soedineniy ozonom / G.A. Galstyan, N.F. Tyupalo, A.G. Galstyan. – Lugansk: VNU im. V. Dallya, 2009. - 415 s.

7. Galstyan A.G. Kinetics and Products of the Reaction of Ozone with Toluene and Its Derivatives in Acetic Anhydride / A.G.Galstyan, S.G.Galstyan, V.V. Lysak //Kinetics and Catalysis.– 2011.–V.52, №4.–P. 504-509.
8. Efros L.S. Himiya i tehnologiya aromaticheskikh soedineniy v zadachah i uprazhneniyah / L.S.Efros, I.Ya. Kvitko. – L.: Himiya, 1971. – 496s.
9. Galstyan A.G. Kinetika okisnennya 4–amInotoluolu ozonom u rldkly fazI / A. G. Galstyan, A. S. BushuEv, R. M. Solomyaniy, G. A. Galstyan // Ukrayinskiy himichniy zhurnal. – 2008. – Т. 74, # 7. – S. 57–61.
10. Tarasenko O.I. Kinetika rldinnofaznogo okisnennya gidroksitoluoliv ozonopovityranoyu sumishshyu / O.I. Tarasenko, A.G. Galstyan, I.A.Chalish // Ukrayinskiy himichniy zhurnal. – 2010. – Т.76, #2. – S. 92-95.
11. Galstyan A.G. Oderzhannya hinoniv okisnenniyam areniv ozonovanimi spolukami perehidnih metaliv / A.G. Galstyan, V.P.Shapkin, V.V. Denisov // Visnik SNU im. V.Dalya. - 2012. – #.15,Ch.2. – S. 19-25.
12. Gillespie R.J. Reactions of acetic anhydride / R.J. Gillespie // J. Am. Chem. Soc. – 1950. – V.39. – P. 2997 – 3003.

Галстян А.Г. Селективное окисление метилбензолов озоном в жидкой фазе.

Исследовано селективное окисление метилбензолов озоном в уксусном ангидриде. Показано, что в присутствии соли марганца и минеральной кислоты окисление озоном при температуре 293К протекает преимущественно по боковой цепи с образованием соответствующих бензиловых спиртов в виде бензилацетатов с выходом 42-65%. Определены константы скоростей элементарных реакций каталитического процесса, определена роль минеральной кислоты в окислительной системе. Предложен механизм реакций, который объясняет полученные экспериментальные данные.

Ключевые слова: катализатор, окисление, озон, метилбензол, уксусный ангидрид, серная кислота, озонлиз.

Galstyan A. G. The selectivity oxidation of methylbenzenes by ozone in the liquid phase.

The research selectivity oxidation of methylbenzenes with ozone in acetic anhydride has been studied. It was shown that in the presence of a manganese salt and mineral acid, ozone oxidation at temperature of 293 K proceeds predominantly along the side chain to form the corresponding benzyl alcohols in the form of benzyl acetates with a yield of 42-65%. The rate constants of the elementary reactions of the catalytic process are determined, the role of the mineral acid in the oxidizing system is determined. A reaction mechanism is proposed that explains the experimental data obtained.

Keywords: catalyst, oxidation, ozone, methylbenzene, acetic anhydride, sulfuric acid, ozonolysis.

Галстян Андрій Генрійович – д.х.н., професор, декан факультету хімічних наук Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля, gaalst@mail.ru.

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

Стаття подана 28.03.2017