

УДК 541.127: 542.943

## КІНЕТИКА І МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЙ РІДИННОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ МЕТИЛБЕНЗЕНІВ ОКСИГЕНВМІСНИМИ ГАЗАМИ

Галстян Г. А., Кулешова Т. С., Галстян А. Г.

## KINETICS AND MECHANISM OF REACTIONS OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF METHYLBENZENES BY OXYGEN-CONTAINING GASES

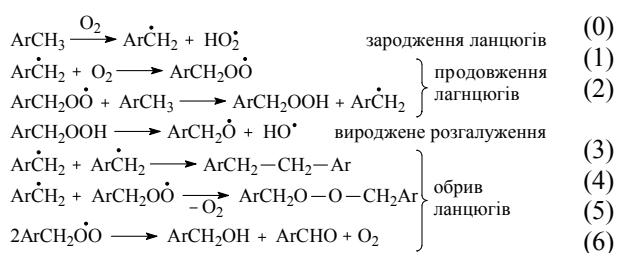
Galstyan G., Kuleshova T., Galstyan A.

Вивчено кінетику і механізм рідиннофазних реакцій метилбензенів з молекулярним киснем і його алотропною модифікацією – озоном. Показано, що реакції протікають переважно за схожими механізмами, за виключенням стадії утворення радикалів: при окисненні киснем навіть при високій температурі процес відбувається досить повільно, в той час, як при озонуванні метилбензенів швидкість утворення радикалів висока навіть в м'яких умовах.

**Ключові слова:** окиснення, озон, метилбензен, ацетатна кислота, озоноліз, каталізатор, перехідні метали

**Постанова проблеми.** Серед широкого спектру рідиннофазних процесів окиснення метилбензенів важливе місце займають реакції окиснення молекулярним киснем [1-3], а в останні роки і його алотропною модифікацією – озоном [4,5]. Саме цими методами, найбільш прямими і дешевими, в нас час одержують такі цінні окисненні сполуки ряду бензену, як ароматичні спирти, альдегіди та карбонові кислоти [2,3].

Процеси окиснення молекулярним киснем у рідкій фазі вивчені досить докладно [1,2,6]. Сьогодні механізм окиснення метилбензенів представляється як радикальна (або як іон-радикальна за умов каталізу) ланцюгова вироджено-розгалужена реакція:

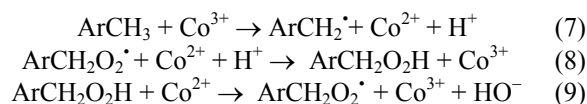


Характерною рисою кінетики цих процесів є аутоприскорення на початку реакції як по вихідній

речовині, так і по продуктах реакції [1]. Наявність індукційного періоду є наслідком низької швидкості зародження ланцюгів за реакцією (0), що призводить до повільного накопичення продуктів, відповідальних за вироджене розгалуження ланцюгів, тобто пероксидних радикалів (1) і гідропероксидів (2), та і реакція (3) протікає досить повільно (для п-ксилену при 110° С  $r_0 = 0,74 \cdot 10^{-9}$  моль/(л·с) [7]; для кумену  $k_0 = 2,7 \cdot 10^{12} \cdot \exp(30400/RT)$ , с<sup>-1</sup> [1]).

Для прискорення процесу окиснення на початку реакції створюють умови, в яких значною мірою підвищується швидкість утворення вільних радикалів за реакцією (0), а звідси і швидкість реакцій (1-3). Як правило, цієї мети досягають введенням в зону реакції малих добавок речовин (ініціаторів), здатних утворювати вільні радикали, підвищенням температури реакції або введенням каталізаторів – солей перехідних металів (в першу чергу кобальту, мангану чи їх суміші) [1]. Але і за умов каталізу бажані швидкості окиснення досягаються лише при високих температурах, коли сумарна швидкість утворення радикалів зростає настільки, що в системі миттєво досягається їх стаціонарна концентрація і зникає характерний період індукції [1].

Прискорююча дія каталізаторів пояснюється протіканням реакцій (7-9) [1]:



Наприклад, при окисненні толуену киснем у розчині ацетатної кислоти при температурі 70° С швидкість утворення вільних радикалів за реакціями (7,8) значно перевищує швидкість ініціювання ланцюгів за умов некаталітичного окиснення (0, 2) (табл. 1).

Таблиця 1

## Кінетичні параметри окиснення толуену в ацетатній кислоті при температурі 70° С

Номер реакції	k, л/(моль · с)	г, моль/(л·с)*
0		$< 10^{-9}$ [7] **
2	1,6 [8]	$1,7 \cdot 10^{-9}$
7	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
8	$6,1 \cdot 10^{-2}$ [8]	$4,9 \cdot 10^{-3}$

\* - швидкість реакцій розраховували як для бімолекулярних реакцій, при розрахунку концентрації пероксидних радикалів застосовували метод стаціонарних концентрацій Боденштейна-Семенова [9].

\*\* - прийнята по даним для п-кселену.

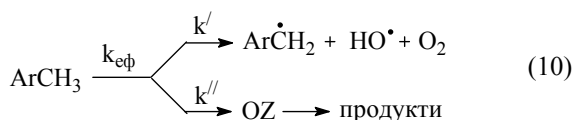
На практиці каталітичне ініціювання процесів окиснення метилбензенів молекулярним киснем ведуть при температурах 100-200° С і надлишковому тиску 0,5-5,0 МПа [2,3]. Жорсткі умови окиснення хоча і забезпечують економічні показники процесів, але створюють певні проблеми щодо забезпечення технологічних показників та апаратурного оформлення процесів. З цього приводу привертає до себе увагу рідиннофазна реакція озону з метилбензенами [4,5,8].

**Мета.** Метою роботи є дослідження кінетики та механізму реакцій окиснення метилбензенів озном у рідкій фазі, та проведення системного аналізу переваг озонування перед окисненням молекулярним киснем.

**Матеріали та результати дослідження.** Кінетичні закономірності реакцій окиснення метилбензенів озном досліджували за методикою, описаною у [4,5]. 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.

Озон, як алотропна модифікація кисню, володіє найбільшим серед окисників окиснювально-відновним потенціалом (2.04В) і тому здатний окиснювати метилбензени з високою швидкістю навіть за нормальних умов (20° С, атмосферний тиск). Втім, проведені дослідження показали, що константи швидкості реакції озону з метилбензенами є ефективними, оскільки враховують атаку озном як за бічним ланцюгом ( $k'$ ), так і за бензеновим кільцем ( $k''$ ) (табл. 2, сх.10).

Тобто озон на відміну від молекулярного кисню здатний до руйнування ароматичної системи з утворенням озонідів [10], які далі перетворюються у відповідні аліфатичні оксигенпохідні речовини [11].



Таблиця 2

## Константи швидкості реакції озону з метилбензенами у розчині ацетатної кислоти при 25° С

Сполука	Початкова концентрація, моль/л		k	k'	k''
	[ArH] <sub>0</sub> · 10 <sup>2</sup>	[O <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> · 10 <sup>4</sup>			
Бензен	4,11-17,28	0,11-0,94	0,13	0,00	0,13
Толуен	1,33-12,10	0,16-1,16	0,80	0,13	0,67
4-Ксилен	0,23-1,28	0,23-1,18	5,10	0,26	4,84
3-Ксилен	0,25-1,26	0,24-1,18	4,10	0,19	3,91
2-Ксилен	0,21-1,11	0,24-1,21	2,80	0,00	2,80
Мезитилен	0,54-1,21	0,33-2,15	45,00	0,00	45,00
Псевдокумен	0,08-0,34	0,33-2,15	27,80	0,00	27,80
4-Нітротолуен	2,43-11,52	0,13-1,41	0,038	0,008	0,030
3-Нітротолуен	2,43-11,52	0,13-1,41	0,035	0,007	0,028
3-Бромтолуен	0,92-6,12	0,15-1,04	0,41	0,11	0,30

Характерно, що у більшості випадків деструктивна дія озону є головним напрямом озонування метилбензенів (табл. 3). Наприклад, основними продуктами озонування толуену у розчині ацетатної кислоти при 30° С є озоніди – продукти руйнування ароматичної системи (83,7%), в значно менших кількостях утворюються на ранніх стадіях як проміжні продукти бензиловий спирт і бензальдегід, і на заключному етапі – бензойна кислота (16%).

Таблиця 3

## Окиснення метилбензенів озном в ацетатній кислоті при температурі 30° С

Сполука	Ступінь перетворення, %	Селективність за, %	
		бічним ланцюгом	бензеновим кільцем
Толуен	17,0	16,0	83,7
4-Ксилен	37,0	5,1	92,3
3-Ксилен	34,2	4,6	92,5
2-Ксилен	100,0	0,0	100,0
Мезителен	100,0	0,0	100,0
Псевдокумен	28,0	0,0	97,3
4-Нітротолуен	59,4	24,2	71,5
2-Нітротолуен	12,0	6,2	89,0
2,4-Динітротолуен	100,0	34,4	65,1
3-Бромтолуен	12,0	26,5	71,0
4-Хлортолуен	12,5	23,1	74,2

Таким чином, в системі озон-метилбензен-ацетатна кислота відбуваються паралельні, конкуруючі між собою реакції озону з ароматичним кільцем і метильною групою. Співвідношення цих напрямів залежить від будови метилбензену, умов проведення реакції і глибини окиснення (табл. 3).

Селективність окиснення за метильною групою знижується за наявності у структурі другої метильної групи – при окисненні 4-ксилену до 5,1%, а 3-ксилену до 4,6%. 2-Ксилен окиснюється озном виключно за ароматичним кільцем. Аналогічно озонуються і поліметилбензени (табл. 3).

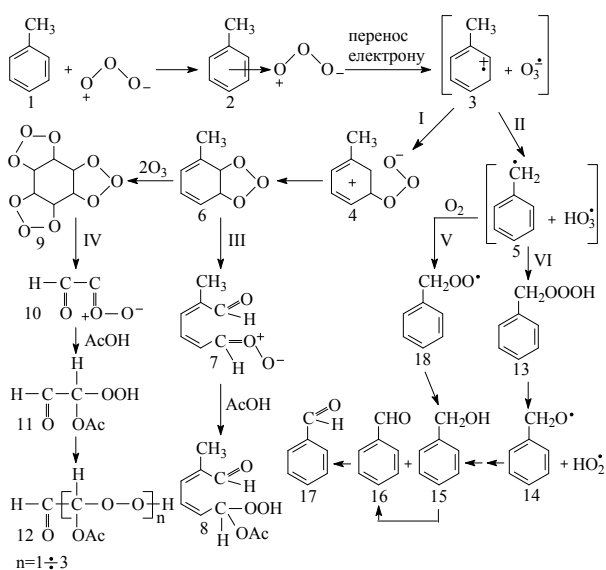
Метилбензени з акцепторними замісниками, або атомами галогенів є більш стійкими до дії озону, в результаті чого їх ефективна константа швидкості реакції з озном знижується, а селективність окис-

нення за метильною групою підвищується (табл. 2, 3).

Наведені вище експериментальні дані свідчать про те, що озон в реакціях окиснення проявляє себе як типова електрофільна частка, яка переважно атакує бензенове кільце при наявності в ньому замісників, що спричиняють гіперкон'югаційний ефект, і в меншій мірі атакує його в присутності акцепторних замісників або атомів галогенів, які проявляють значний -I-ефект.

Наведені вище та літературні дані [12-14] добре описуються наступною схемою 11:

Схема 11



За схемою спочатку утворюється  $\pi$ -комплекс (2) [14], далі з переносом електрону іон-радикальна пара (3), яка трансформується за двома напрямками: за першим – руйнується ароматичне кільце з утворенням пероксидів – мономерних (III) або олігомерних (IV) (механізм Кріге [14]); другий напрям веде до утворення продуктів окиснення за метильною групою.

При низьких температурах ( $\approx -30^\circ\text{C}$ ) радикальна пара (VI) перетворюється у гідротриоксид (7) [15-18], який далі розкладається з утворенням оксо-радикала (8) з подальшим його окисненням до бензойних кислот (11). При високих температурах окиснення відбувається за напрямом (V).

Механізм озонлізу бензенового кільця залежить від хімічної будови метилбензену. Наприклад, толуен озонується за напрямом (IV), а мезителен – за змішаною схемою – напрям III + IV (на моль субстрату витрачається 1,69 моль озону [17]).

Дослідження впливу різних чинників показало, що співвідношення швидкостей реакції за напрямком I і II залежить від температури реакції і більш суттєво – солі кобальту або мангану.

Наприклад, при озонуванні 3,4-динітротолуену у розчині ацетатної кислоти з підвищенням температури з 30 до  $100^\circ\text{C}$  вихід відповідної бензойної кис-

лоти зростає з 34,4 до 42,8 %. В присутності кобальт(II) ацетату значною мірою запобігається руйнування бензенового кільця, в результаті чого підвищується селективність окиснення за метильною групою до 96% (табл. 4).

Зміна механізму реакції відбувається за рахунок протікання двохстадійного окиснення, в межах якого має місце високошвидкісна реакція озону з відновною формою металу з утворенням активної форми  $\text{Co}^{3+}$  (12),



яка приймає участь у реакції (7)

Таблиця 4  
Окиснення метилбензенів озonom в ацетатній кислоті в присутності кобальт(II) ацетату при температурі  $100^\circ\text{C}$ .  $[\text{ArCH}_3]_0 = 0,4$ ;  $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 0,14$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Метилбензен	Кінцевий продукт	Вихід цільового продукту, %
Толуен	Бензойна кислота	71,0
3-Ксилен	3-Толуїлова кислота	74,2
4-Ксилен	Терефталева кислота	73,3
Мезителен	Тримезинова кислота	71,0
3-Нітротолуен	3-Нітробензойна кислота	90,2
4-Нітротолуен	4-Нітробензойна кислота	95,3
3,4-Динітротолуен	3,4-Динітробензойна кислота	96,0

Константа швидкості реакції (12) при  $20^\circ\text{C}$  дорівнює  $9,3 \cdot 10^{-2}$  л/(моль·с), тобто на три порядки перевищує константу швидкості реакції озону з толуеном (табл. 2). В результаті чого озон витрачається майже цілком в реакції (12), і таким чином запобігається руйнування ароматичної системи.

Друга реакція каталізатора (7) нічим не відрізняється від той, яка протікає при окисненні молекулярним киснем. Вже на початковій стадії реакції в системі утворюється висока концентрація активних частинок  $\text{Co}^{3+}$ , за участі яких метилбензен залучається в окиснення за метильною групою (7-9). При досить високих концентраціях каталізатора (табл. 4) швидкість утворення бензильних радикалів (7) суттєво зростає, і як наслідок знижується швидкість деструкції бензенового кільця.

Характерною особливістю реакції озонування метилбензенів за умов некаталітичного і каталітичного окиснення є неланцюговий механізм реакції.

При окисненні толуену за відсутності каталізатора, коли  $k_2 = 1$ ;  $k' = k_{\text{ef}} \cdot 0,16 = 0,8 \cdot 0,16 = 0,13$  л/(моль·с) (0,16 – селективність окиснення за метильною групою в масових долях);  $\tau_2 = k_2 [\text{ArCH}_2\text{O}_2^\bullet][\text{ArCH}_3] = 1 \cdot 0,17 \cdot 10^{-6} \cdot 0,4 = 0,7 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с) (Концентрація пероксидного радикалу оцінювалася, виходячи з умови стаціонарності концентрацій реагуючих речовин:

$$k'' [\text{ArCH}_3]_0 [\text{O}_3]_0 = k_6 [\text{ArCH}_2\text{O}_2^*]^2,$$

$$\text{відкля } [\text{ArCH}_2\text{O}_2^*] = ((k'' [\text{ArCH}_3]_0 [\text{O}_3]_0) / k_6)^{1/2} =$$

$$= ((0,26 \cdot 10^{-4}) / 1,5 \cdot 10^8)^{1/2} = 0,17 \cdot 10^{-6} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}.$$

Звідси довжина ланцюгу  $v = r_2 / r'' = 0,7 \cdot 10^{-7} / 0,26 \cdot 10^{-4} = 2,7 \cdot 10^{-3}$ . В присутності каталізатора  $v = r_8 / r_7$ . Якщо  $r_8 = k_8 [\text{ArCH}_2\text{O}_2^*] [\text{Co}^{2+}]$ , а  $r_7 = k_7 [\text{ArCH}_3] [\text{Co}^{3+}]$  концентрація пероксидного радикалу дорівнює  $[\text{ArCH}_2\text{O}_2^*] = ((0,4 \cdot 0,14 \cdot 10^{-2}) / 1,5 \cdot 10^8)^{1/2} = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}^1$ ;  $r_8 = 610 \cdot 2,9 \cdot 10^{-6} \cdot 0,14 = 2,48 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(л}\cdot\text{с)}$ ;  $r_7 = 0,01 \cdot 0,4 \cdot 0,14 = 5,60 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(л}\cdot\text{с)}$ , тоді  $v = 2,48 \cdot 10^{-4} / 5,60 \cdot 10^{-4} = 0,4$ .

**Висновок.** Незважаючи на схожість механізмів окиснення метилбензенів киснем і озоном, вони мають деякі відмінності: кисень атакує лише метильну групу за радикально-ланцюговим механізмом, а озон реагує за метильною групою і бензеновим кільцем, при цьому перший напрям озонування відбувається за радикально-неланцюговим механізмом, а другий – як іон-радикальна неланцюгова реакція.

Окиснення киснем супроводжується значним індукційним ефектом, для прискорення реакцію каталізують солями перехідних металів при підвищених температурах. Озонування відбувається навіть при низьких температурах, але переважно за бензеновим кільцем, і лише в присутності солей перехідних металів переважає окиснення за метильною групою.

### Література

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. Назимок В. Ф. Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов / В. Ф. Назимок, В. И. Овчинников, В. М. Потехин. – М. : Химия, 1987. – 240 с.
3. Новые нефтехимические процессы и перспективы развития нефтехимии / Под. ред. Калечицы И. В. – М. : Химия, 1970. – 328 с.
4. Галстян Г. А. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе / Г. А. Галстян, Н. Ф. Тюпало, С. Д. Разумовский. – Луганськ : ВУНУ, 2004. – 272 с.
5. Галстян Г. А. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном / Г. А. Галстян, Н. Ф. Тюпало, А. Г. Галстян. – Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2009. – 415 с.
6. Harries C. D. Uber das Ozobenzol / C. D. Harries, V. Waiss // Ber. Dtsch. Chem. Ges. - 1904. -Bd.37. - S. 3431-3439.
7. Кутуев Л. А. Зарождение радикалов при жидкофазном окислении ксилолов / Л. А. Кутуев, Н. Н. Терпиловский // Кинетика и катализ. -1975. – Т.26, № 2. – С. 372.
8. Захаров И.В. Кобальтбромидный катализ окисления органических соединений / И.В.Захаров, Ю.В.Галетий, В.А. Адамян // Кинетика и катализ.– 1988.– Т.29, № 5.– С.1072–1077.
9. Семенов И.Н. Цепные реакции / И.Н. Семенов. – М. : Наука, 1986. – 535 с.

10. Разумовский С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С.Д. Разумовский, Г. Е. Заиков. – М. : Наука, 1974. – 322 с.
11. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds / P.S. Bailey // N-Y, L. Academic Press. - 1982.- V. 2. - 497 p.
12. Pryor W.A. Reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with ozone. Linear free-energy relationships and tests of likely rate-determining steps using simple molecularorbital correlations / W.A.Pryor, G.J. Gleicher, D.F. Church // J.Org.Chem.-1983.-V.48, №23.-P.4198-4202.
13. Авзянова Е. В. Кинетические закономерности превращения комплексов озона с аренами / Е. В. Авзянова, Н. Н. Кабальнова, В. В. Шерешовец // Изв. РАН сер. хим. - 1996.-№2.-С.371-373.
14. Criegee R. Ozone / R. Criegee // Chem. Zeitung. – 1975. – Bd. 99, № 3. – S. 138–141.
15. Pryor W.A. Formation of a charge-transfer complex, its thermal and the mechanism of decomposition of the hydrotrioxide / W.A. Pryor, O.Norio, D.F. Church // J.Am.Chem.Soc. - 1982. - V. 104, №21. - P.5813-5814.
16. Pryor W.A. Relative reactivities of alkylbenzenes and related compounds toward ozone. The mechanism of ozonation of benzylic positions W.A.Pryor, G.J. Gleicher, D.F. Church // J.Org.Chem.-1984.-V.49, №14.-P.2574-2578.
17. Nangia P.S. Thermochemistry and kinetics of Ozonation Reaction / P.S. Nangia, S.W. Benson // J.Am.Chem.Soc.- 1980.-V.102, №9.-P.3105-3115.
18. Nakagawa T. W. The Kinetics of Ozonation of Polyalkylbenzenes / T.W.Nakagawa, L. J. Andrews, R. M. Keefer // J. Amer. Chem. Soc. - 1960. - V.82. - P. 269-276.

### References

1. Emanuel N. M. Tsepnyie reaktsii okisleniya uglevodorodov v zhidkoy faze / N. M. Emanuel, E. T. Denisov, Z. K. Mayzus. – М. : Nauka, 1965. – 375 s.
2. Nazimok V. F. Zhidkofaznoe okislenie alkilaromaticheskikh uglevodorodov / V. F. Nazimok, V. I. Ovchinnikov, V. M. Potehin. – М. : Himiya, 1987. – 240s.
3. Novyie neftehimicheskie protsessyi i perspektivy razvitiya neftehimii / Pod. red. Kalechitsyi I. V. – М. : Himiya, 1970. – 328s.
4. Galstyan G. A. Ozon i ego reaktsii s aromaticeskimi soedineniyami v zhidkoy faze / G. A. Galstyan, N. F. Tyupalo, S. D. Razumovskiy. – Lugansk : VUNU, 2004. – 272 s.
5. Galstyan G. A. Zhidkofaznoe kataliticheskoe okislenie aromaticeskikh soedineniy ozonom / G.A. Galstyan, N.F. Tyupalo, A.G. Galstyan. – Lugansk: VNU im. V. Dalja, 2009. - 415 s.
6. Harries C. D. Uber das Ozobenzol / C. D. Harries, V. Waiss // Ber. Dtsch. Chem. Ges. - 1904. -Bd.37. - S. 3431-3439.
7. Kutuev L. A. Zarozhdenie radikalov pri zhidkofaznom okislenii ksilolov / L. A. Kutuev, N. N. Terpilovskiy // Kinetika i kataliz. -1975. – Т.26, # 2. – С. 372.
8. Zaharov I.V. Kobaltbromidnyy kataliz okisleniya organicheskikh soedineniy / I.V.Zaharov, Yu.V.Galetiy, V.A. Adamyan // Kinetika i kataliz.– 1988.– Т.29, # 5.– С.1072–1077.
9. Semenov I.N. Tsepnyie reaktsii / I.N. Semenov. – М. : Nauka, 1986. – 535s.
10. Razumovskiy S. D. Ozon i ego reaktsii s organiceskimi soedineniyami / S.D. Razumovskiy, G. E. Zaikov. – М. : Nauka, 1974. – 322 s.

11. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds / P.S. Bailey // N-Y, L. Academic Press. - 1982. - V. 2. - 497 s.
12. Pryor W.A. Reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with ozone. Linear free-energy relationships and tests of likely rate-determining steps using simple molecularorbital correlations / W.A.Pryor, G.J. Gleicher, D.F. Church // J.Org.Chem.-1983.-V.48, #23.-P.4198-4202.
13. Avzyanova E. V. Kineticheskie zakonomernosti prevrascheniya kompleksov ozona s arenami / E. V. Avzyanova, N. N. Kabalnova, V. V. Shereshovets // Izv. RAN ser. him. - 1996. - #2.- S.371-373.
14. Criegee R. Ozone / R. Criegee // Chem. Zeitung. – 1975. – Bd. 99, # 3. – S. 138–141.
15. Pryor W.A. Formation of a charge-transfer complex, its thermal and the mechanism of decomposition of the hydrotrioxide / W.A. Pryor, O.Norio, D.F. Church // J.Am.Chem.Soc. - 1982. - V. 104, #21. - P.5813-5814.
16. Pryor W.A. Relative reactivities of alkylbenzenes and related compounds to ward ozone. The mechanism of ozonation of benzylic positions W.A.Pryor, G.J. Gleicher, D.F. Church // J.Org.Chem.-1984.-V.49, #14.-P.2574-2578.
17. Nangia P.S. Thermochemistry and kinetics of Ozonation Reaction / P.S. Nangia, S.W. Benson // J.Am.Chem.Soc.-1980.-V.102, #9.-P.3105-3115.
18. Nakagawa T. W. The Kinetics of Ozonation of Polyalkylbenzenes / T.W.Nakagawa, L. J. Andrews, R. M. Keefer // J. Amer. Chem. Soc. - 1960. - V.82. - P. 269-276.

**Галстян Г.А., Мамец Е.В., Галстян А.Г. Кинетика и механизм реакций жидкофазного окисления метилбензолов кислородсодержащими газами.**

*Изучена кинетика и механизм жидкофазных реакций метилбензолов с молекулярным кислородом и его аллотропной модификацией - озоном. Показано, что реакции протекают преимущественно по схожим механизмам, за исключением стадии образования радикалов: при окислении кислородом даже при высокой*

*температуре процесс происходит достаточно медленно, в то время, как при озонировании метилбензолов скорость образования радикалов высокая даже в мягких условиях.*

**Ключевые слова:** окисление, озон, метилбензол, ацетатная кислота, озонлиз, катализатор, переходные металлы

**Galstyan G., Kuleshova T., Galstyan A. Kinetics and mechanism of liquid-phase oxidation of methylbenzenes by oxygen-containing gases.**

*The kinetics and mechanism of liquid-phase reactions of methylbenzenes with molecular oxygen and its allotropic modification, ozone was studied. It has been shown that the reactions proceed predominantly through similar mechanisms, with the exception of the radical formation stage: during oxidation with oxygen, even at high temperatures, the process is rather slow, while with ozonation of methyl benzenes, the rate of radical formation is high even under mild conditions.*

**Keywords:** oxidation, ozone, methylbenzene, acetate acid, ozonolysis, catalyst, transition metals

**Галстян Генрі Аршавирович** – д.х.н., професор кафедри ХФТ Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля, tov@iht.lg.ua

**Кулшова Тетяна Сергіївна** – аспірант кафедри ХФТ Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля, tov@iht.lg.ua

**Галстян Андрій Генрійович** – д.х.н., професор, декан факультету хімічних наук Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля, aggaalst@gmail.com.

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

Стаття подана 10.12.2018