

ду з окисненням етилбензену є помітною тенденцією до відновлення трьохвалентного кобальту в реакції з розчинником (рис. 3, крива 5).

Підвищення температури також сприяє росту селективності окиснення (табл. 3), однак приводить до збільшення кількості бензойної кислоти в продуктах реакції.

Таким чином, проведені дослідження показали, що ефективність використання ацетату Со(II) при озонуванні етилбензену в оцтовій кислоті значною мірою підвищується в присутності CF_3COOH . У цьому випадку окиснення протікає з селективністю 77.4 % по алкільній групі вже при 20 °С.

РЕЗЮМЕ. Изучена реакция озонирования этилбензена в уксусной кислоте в присутствии ацетата Со(II). Установлено, что добавка CF_3COOH в каталитическую систему в значительной степени повышает активность окисленной формы кобальта в реакции с этилбенzenом. Определены кинетические параметры основных стадий каталитического цикла.

SUMMARY. Studied the reaction of ozonation of ethylbenzene in acetic acid in the presence of acetate Со(II). Found that the addition of CF_3COOH in the catalytic system greatly enhances the activity of the oxidized form of cobalt in the reaction with ethylbenzene. Determined the kinetic parameters of the main steps of the catalytic cycle.

1. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. -Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2004.
2. Галстян Г. А., Галстян Т.М., Соколова С.М. // Кинетика и катализ. -1992. -**35**, № 4. -С. 779—787.
3. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964.
4. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.
5. Мамчур О.В., Галстян Г.А., Потапенко Е.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 9. -С. 63—66.
6. Hanotier J., Hanotier-Bridoux M., de Radzitzky P. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. -1973. -№ 4. -Р. 381.
7. Белецкая И.П., Махоньков Д.И. // Успехи химии. -1981. -**50**, № 6. -С. 1007—1045.

Інститут хімічних технологій при Східноукраїнському національному університеті ім. В. Даля, Рубіжне

Надійшла 20.09.2010

УДК 547.563.13:542.943

А.Г. Галстян

КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ АЦЕТОКСИТОЛУЕНІВ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Вивчено рідкофазне окиснення ацетокситолуенів озonom у присутності солей перехідних металів (СПМ) і їх сумішей з калій бромідом. Показано, що в оцтовій кислоті при температурі 95 °С в присутності кобальт (II) ацетату озон реагує з ацетокситолуенами переважно за метильною групою з утворенням ацетоксибензойних кислот (55—88 %). Як проміжні продукти ідентифіковано бензилові спирти та бензальдегіди, але виділити їх в цих умовах неможливо. Якщо вести процес при 5 °С у розчині оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти і манган (II) ацетату, основними продуктами реакції стають ацетоксибензилацетати (55—63 %) та ацетоксибензилідендіацетати (10—14 %). Введення у систему калій броміду підвищує глибину окиснення з отриманням ацетоксибензилідендіацетатів (63—68 %). Визначено роль кожного компонента окиснювальної системи, запропоновано схему окиснювально-відновного каталізу, яка пояснює утворення відповідних ацетоксибензилових спиртів, альдегідів і ацетоксибензойних кислот.

У попередніх роботах було показано [1, 2], що озонування ацетокситолуенів у рідкій фазі зазвичай перебігає за подвійними зв'язками ароматичного кільця (80—90 %), вихід продуктів окиснення за метильною групою не перевищує 20 %. У розчині оцтової кислоти серед ароматичних продуктів ідентифіковано переважно ацетоксибензойні

кислоти (до 12.5 %), а у розчині оцтового ангідриду — ацетоксибензилацетати (7—14 %) та ацетоксибензилідендіацетати (3—6 %).

З метою підвищення селективності окиснення ацетокситолуенів за метильною групою в даній роботі було досліджено кінетику і склад продуктів реакції ацетокситолуенів з озonom у рідкій фа-

© А.Г. Галстян, 2011

зі в присутності СПМ — типових каталізаторів процесів окиснення метилбензенів [3]. Методика проведення експериментів та аналізів описані у роботі [1].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. При атмосферному тиску і температурі 5 °С окиснення 4-ацетокситолуену озonom у розчині оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти та манган (II) ацетату перебігає, в основному, за метильною групою з переважним утворенням 4-ацетоксибензилацетату (63.2 %), значно менше знайдено 4-ацетоксибензилідендіацетату (14.0 %) (рис. 1). У реакційній масі також ідентифіковано 4-ацетоксибензиловий спирт та 4-ацетоксибензальдегід, концентрація яких у розчині не перевищує 10^{-4} моль·л⁻¹. При вичерпному окисненні субстрату у системі накопичується 4-ацетоксибензойна кислота (рис. 1). Аналогічні результати отримані

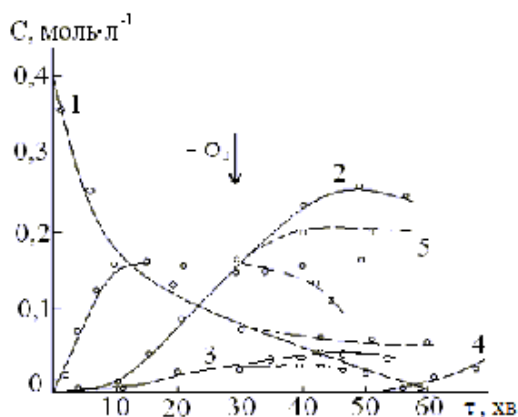


Рис. 1. Кінетика окиснення 4-ацетокситолуену озonom у розчині оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти та манган (II) ацетату при температурі 5 °С. Зміна концентрації 4-ацетокситолуену (1), 4-ацетоксибензилацетату (2), 4-ацетоксибензилідендіацетату (3), 4-ацетоксибензойної кислоти (4); манган (III) ацетату (5); тут та на рис. 3, 4: *C* — концентрація субстрату і продуктів його перетворення, моль·л⁻¹; *τ* — час процесу, хв. $[ArCH_3]_0 = 0.4$, $[Mn^{2+}]_0 = 0.18$, $[H_2SO_4] = 0.8$, $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; об'єм розчину 0.03 л; швидкість газового потоку $8.3 \cdot 10^{-3}$ л·с⁻¹.

при озонуванні 3-ацетокситолуолу (62.8 та 13.5 %). У випадку 2-ізомера селективність окиснення за метильною групою є нижчою, вихід ароматичного спирту та альдегіду дорівнює 55.3 та 10.0 % відповідно, що, вірогідно, пов'язано зі стеричним ефектом замісників.

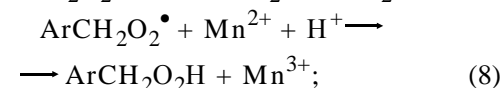
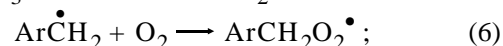
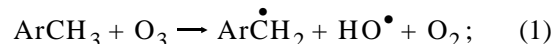
У присутності озону при температурі 5 °С двовалентний манган у середовищі оцтового ангідри-

ду та сульфатної кислоти в перші 10 хв переходить у тривалентний стан, рівноважна концентрація якого у розчині надалі не змінюється (рис. 1). Гальмування реакції до повної витрати субстрату не відбувається. У початковий момент часу 4-ацетоксибензилацетат і 4-ацетоксибензилідендіацетат накопичуються зі швидкістю нижче максимальної (криві 2, 3). Досягнення максимальної швидкості утворення 4-ацетоксибензилацетату і 4-ацетоксибензилідендіацетату збігається за часом з переходом Mn^{2+} у Mn^{3+} . Якщо субстрат вводиться в систему, в якій манган знаходиться в окисненій формі (Mn^{3+}), утворення продуктів реакції відбувається відразу з максимальною швидкістю. Подачу озону необхідно здійснювати безперервно, припинення подачі його в систему призводить до загасання процесу: окиснення 4-ацетокситолуену і накопичення продуктів реакції швидко припиняється, тривалентний манган переходить у двовалентний стан (рис. 1). Витрата озону в умовах дослідів складає 1.15 моль на моль субстрату.

Все це дає підстави вважати, що роль озону в умовах каталітичного окиснення ацетокситолуену, головним чином, полягає в генеруванні активних частинок Mn^{3+} , які, маючи високу субстратну селективність у реакціях окиснення метиларенів за метильною групою [4], залучають молекулу субстрату в процес селективного окиснення.

Для вивченої реакції початкова швидкість окиснення ацетокситолуенів лінійно залежить від концентрації реагентів, має перший порядок за каталізатором, субстратом та озonom (рис. 2).

На підставі експериментальних і літературних даних [4—6] запропоновано схему окиснювально-відновного каталізу реакції в оцтовому ангідриді, яка пояснює отримані кінетичні дані та передбачає озонування ацетокситолуенів за іонно-радикальним неланцюговим механізмом:



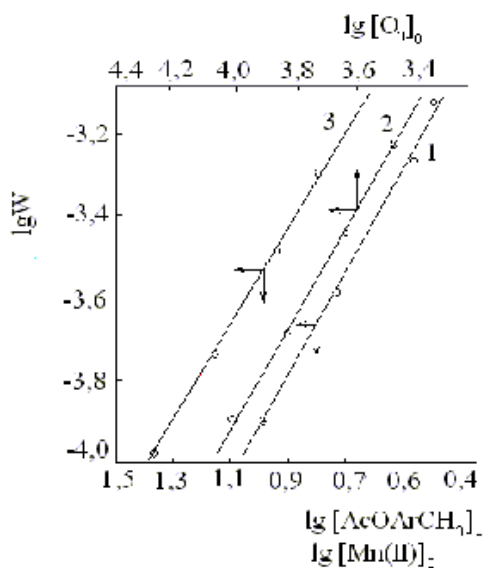
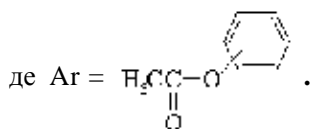
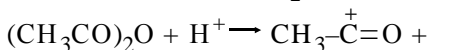
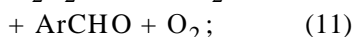
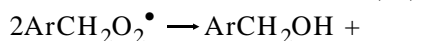
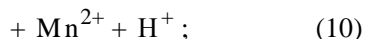
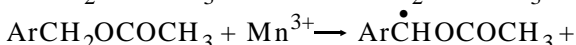
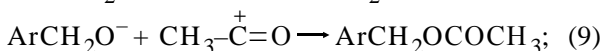


Рис. 2. Залежність швидкості окиснення 2-ацетокситолуену від концентрації субстрату (1); озону (2); манган (II) ацетату (3).



У відсутності манган (II) ацетату при 5 °С окиснення озонм розвивається за неланцюговим механізмом переважно за реакцією (3) з утворенням аліфатичних пероксидних сполук і лише до 20 % ацетокситолуенів окиснюються за метильною групою ((1), (2)) [1, 2]. В умовах каталізу озон, головним чином, витрачається за реакцією (4) з утворенням частинок Mn^{3+} (наприклад, для 3-ацетокситолуену при $[\text{ArCH}_3]_0=0.4$; $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0=0.18$; $[\text{O}_3]_0=4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; $t=5$ °С; $K_3=0.56$; $K_4=10.2$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (табл. 1); $W_3=0.56 \cdot 0.4 \cdot 4 \cdot 10^{-4}=0.9 \cdot 10^{-4}$;

$W_4=10.2 \cdot 0.18 \cdot 4 \cdot 10^{-4}=7.3 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹; $W_4: W_3=8:1$), які залучають молекулу субстрату в окиснення за метильною групою (5) з утворенням ацетоксибензильних радикалів. Концентрація кисню в системі майже у 20 разів вища, ніж озону, тому перебіг реакції (6) сприяє накопиченню ацетоксипероксидних радикалів, які далі рекомбінують (7) з утворенням алкоксильних радикалів [5]. Як сильні окиснювачі [6], вони, вірогідно, реагують з Mn^{2+} (8) з утворенням аніону, який за реакцією з ацилій-катионом (9) перетворюється в ацетоксибензилацетат — більш стійку до дії озону сполуку (табл. 1). Внесок реакції (11), очевидно, незначний, оскільки згідно з експериментальними даними (рис. 1) у системі накопичується переважно ацетоксибензилацетат з виходом 55—63 %, вихід ацетоксибензилідендіацетатів не перевищує 14 %, що не відповідає паралельному утворенню за реакцією (11) спирту та альдегіду. В умовах, коли $t=5$ °С, $[\text{ArCH}_3]_0=0.4$; $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0=0.18$; $[\text{ArCH}_2\text{OO}^\bullet]=10^{-6}$ моль·л⁻¹; $K_8=10.0$ [7]; $K_{11}=10^8$ [9] л·моль⁻¹·с⁻¹; $W_8=1.7 \cdot 10^{-6}$; $W_7=W_{11}=1.6 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ (розрахунок виконано для толуолу). Розраховані швидкості показують, що реакція продовження ланцюгу (8) протікає значно повільніше, ніж реакція ініціювання (4) і реакція рекомбінації радикалів (11),

Т а б л и ц я 1

Константи швидкості реакцій каталітичної схеми при окисненні ацетокситолуенів та їх похідних у присутності сульфатної кислоти та манган (II) ацетату при 5 °С

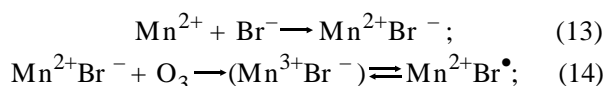
Реакція	Концентрація, моль·л ⁻¹		K, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
	$[\text{ArCH}_3]_0$	$[\text{O}_3]_0 \cdot 10^{-4}$	
2-Ацетокситолуен + O ₃	0.15–0.25	0.3–1.9	0.47
3-Ацетокситолуен + O ₃	0.15–0.25	0.3–1.9	0.56
4-Ацетокситолуен + O ₃	0.15–0.25	0.3–1.9	0.59
2-Ацетоксибензилацетат + O ₃	0.05–0.15	0.5–2.0	0.20
3-Ацетоксибензилацетат + O ₃	0.05–0.15	0.5–2.0	0.23
4-Ацетоксибензилацетат + O ₃	0.05–0.15	0.5–2.0	0.24
2-Ацетоксибензилідендіацетат + O ₃	0.02–0.10	1.5–2.0	0.23
3-Ацетоксибензилідендіацетат + O ₃	0.02–0.10	1.5–2.0	0.26
4-Ацетоксибензилідендіацетат + O ₃	0.02–0.10	1.5–2.0	0.27
Mn(II) + O ₃		0.1–0.5	10.20
Co(II) + O ₃		0.1–0.5	980*

* Константа швидкості визначена при 25 °С у відсутності сульфатної кислоти.

тобто окиснення за метильною групою здійснюється, мабуть, по іонно-радикальному неланцюговому механізму. Формальною ознакою неланцюгової реакції є довжина ланцюга $\nu = W_8/W_{11} \ll 1$. На користь неланцюгового механізму також свідчать наступні факти: селективність окиснення за метильною групою досягає свого максимального значення при порівняних концентраціях субстрату і каталізатора; порядки за реагентами дорівнюють одиниці; припинення подачі озону в зону реакції приводить до повної зупинки процесу з переходом Mn^{3+} у Mn^{2+} .

В умовах каталізу манганбромідним каталізатором [7] у присутності мінеральної кислоти окиснення поглиблюється і зупиняється на стадії утворення відповідних ацетоксибензальдегідів у вигляді ацетоксибензилідендіацетатів. Поглиблення окиснення супроводжується підвищенням селективності процесу за метильною групою. Серед продуктів реакції знайдено ацетоксибензилідендіацетати (63.0—68.0 %), ацетоксибензилацетати (16.5—18.5 %), ацетоксибензилброміди (4.5 %) (табл. 2) і молекулярний бром; 4-ацетоксибензойна кислота з'являється на заключному етапі окиснення (рис. 3).

За запропонованою схемою реакцій (1)—(12) підвищення селективності та глибини окиснення субстрату в присутності манган (II) ацетату і калій броміду пов'язане з утворенням у системі більш активного в реакції з ацетокситолуенами манганбромідного комплексу ((13)—(14)) [7]. Утворення ацетоксибензилідендіацетатів можливе за схемою реакцій (16)—(19):



Т а б л и ц я 2

Окиснення ацетокситолуенів озonom у розчині оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти, манган (II) ацетату та калій броміду (умови див. на рис. 3)

Сполука	Селективність окиснення за метильною групою, %		
	Ацетоксибензилбромід	Ацетоксибензилацетат	Ацетоксибензилідендіацетат
2-Ацетокситолуен	—	16.5	63.0
3-Ацетокситолуен	4.2	18.3	67.7
4-Ацетокситолуен	4.5	18.5	68.0

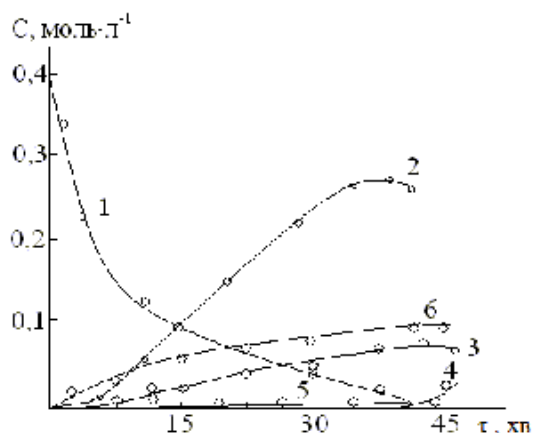
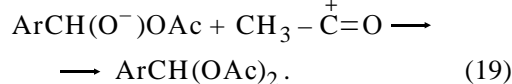
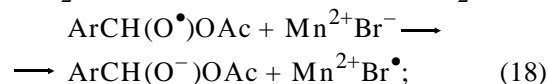
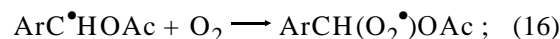
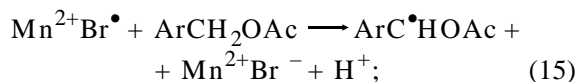
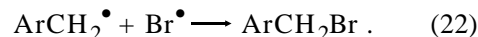
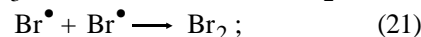
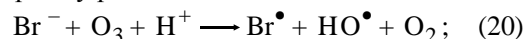


Рис. 3. Кінетика окиснення 3-ацетокситолуену озonom у розчині оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти, манган (II) ацетату та калій броміду при температурі 5 °С. Зміна концентрації 3-ацетокситолуену (1), 3-ацетоксибензилідендіацетату (2), 3-ацетоксибензилацетату (3), 3-ацетоксибензойної кислоти (4); 3-ацетоксибензилброміду (5); манган (III) ацетату (6). $[ArCH_3]_0 = 0.4$, $[Mn^{2+}]_0 = 0.1$, $[H_2SO_4] = 0.8$, $[KBr]_0 = 0.1$, $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль-л⁻¹; об'єм розчину 0.03 л; швидкість газового потоку $8.3 \cdot 10^{-3}$ л-с⁻¹.



Згідно з кінетичними даними, поява в системі ацетоксибензилбромідів (табл.2) та молекулярного бромиду, вірогідно, відповідає перебігу реакцій:



В умовах каталізу манганбромідним каталізатором можливе і подальше поглиблення окиснення з утворенням ацетоксибензойних кислот (рис. 3, крива 4), проте їх вихід в умовах дослідів складає для 2-ацетоксибензойної кислоти 26, 3-ацетоксибензойної — 32, 4-ацетоксибензойної — 38 %. Використання в цих умовах більш активного

каталізатора — кобальт (II) ацетату [3] — веде лише до зниження виходу ароматичних кислот до рівня некаталітичного окиснення [1], оскільки в розчині оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти Co^{3+} миттєво відновлюється, про що свідчить зміна кольору розчину з темно-зеленого до рожевого, характерного для іонів Co^{2+} .

Якщо вести процес у середовищі оцтової кислоти при 95°C у відсутності сульфатної кислоти та в присутності кобальт (II) ацетату, в системі накопичуються 2-ацетоксибензойна кислота з виходом 55, 3-ацетоксибензойна — 82.9 та 4-ацетоксибензойна — 88 %, які, при необхідності, можуть бути легко гідролізовані до відповідних гідроксибензойних кислот. Ароматичні спирти та альдегіди визначаються на ранніх стадіях у межах чутливості приладу ($\sim 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$) (рис. 4). Слід зауважити, що використання в якості каталізатора в цих умовах манган (II) ацетату веде до утворення ацетоксибензойних кислот лише з виходом 32—54 %.

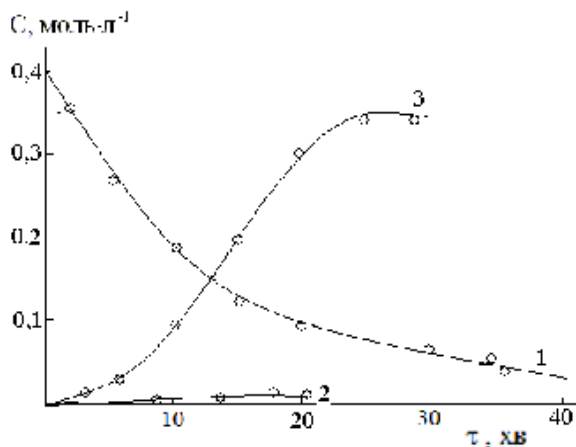
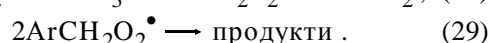
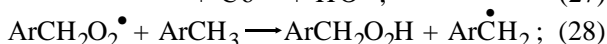
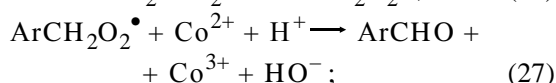
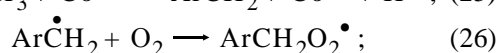
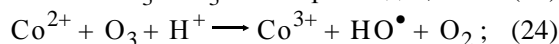
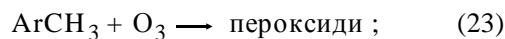


Рис. 4. Кінетика окиснення 4-ацетокситолуену озоном в оцтовій кислоті в присутності кобальт (II) ацетату при температурі 95°C . Зміна концентрації 4-ацетокситолуену (1), 4-ацетоксибензальдегіду (2), 4-ацетоксибензойної кислоти (3). $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0.18$, $[\text{O}_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$; об'єм розчину 0.03 л; швидкість газового потоку $8.3 \cdot 10^{-3}$ л·с $^{-1}$.

Для вивченої реакції початкова швидкість окиснення лінійно залежить від концентрації реагентів, має перший порядок за кобальт (II) ацетатом, ароматичним субстратом і озоном та не залежить від концентрації молекулярного кисню.

Відповідно до літературних [4, 5, 8] та отриманих експериментальних даних запропоновано схему реакцій, яка передбачає іонно-радикальний неланцюговий механізм окиснення ацетокситолуенів:



У температурному інтервалі $25\text{—}95^\circ\text{C}$ за відсутності солі кобальту головним напрямом окиснення є озоноліз ароматичного кільця (реакція (23)). У присутності кобальт (II) ацетату озон витрачається за реакцією (24) з утворенням Co^{3+} (для 4-ацетокситолуену, $T=95^\circ\text{C}$; при $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$, $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 0.18$, $[\text{O}_3]_0 = 4.3 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$, $K_{23} = 56.2$, $K_{24} = 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $W_{23} = 56.2 \cdot 0.4 \cdot 4.3 \cdot 10^{-4} = 9.7 \cdot 10^{-3}$, $W_{24} = 10^4 \cdot 0.18 \cdot 4.3 \cdot 10^{-4} = 0.77$ моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$, тобто $W_{24}/W_{23} = 8 \cdot 10^3$ (табл. 1)). Активні частки Co^{3+} , маючи високу субстратну селективність по метильній групі метилбензенів, залучають молекулу ацетокситолуену до окиснення з утворенням ацетоксибензильного радикалу ((25)). В умовах дослідів при $[\text{O}_2]_0 \gg [\text{O}_3]_0$ утворюється ацетоксипероксидний радикал ((26)), який, імовірно, далі рекомбінує за реакцією ((27)) з утворенням продуктів окиснення зі збереженою ароматичною будовою. На користь такого механізму, як показали оціночні розрахунки, свідчать наступні кінетичні дані.

Швидкість реакції рекомбінації радикалів $\text{ArCH}_2\text{O}_2^\bullet$ ((29)) значно перевищує швидкість реакції імовірного продовження ланцюга (28) (наприклад, для толуену при $[\text{ArCH}_3]_0 = 0.4$, $[\text{ArCH}_2\text{O}_2^\bullet] \approx 10^{-6}$ моль·л $^{-1}$, $K_{29} = 10^8$ [7], $K_{28} = 1.6$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ [7], $W_{29} : W_{28} \approx 156:1$). Враховуючи, що поява в системі активних частинок Co^{3+} , що залучають субстрат до селективного окиснення, зумовлена перебігом реакцій (24) та (27), зупинка процесу окиснення у відсутності озону можлива лише у тому випадку, коли реакція (27) грає другорядну роль, що і відбувається на практиці (для толуену $K_{27} = 600$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ [7], $W_{27} = 600 \cdot 0.18 \cdot 10^{-6} = 1.1 \cdot 10^{-4}$, $W_{24} = 0.77$ моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$, тобто $W_{24} : W_{27} = 7 \cdot 10^3$). Експериментально знайдені порядки за вихідними компонентами дорівнюють одиниці.

Таким чином, показано, що в оцтовій кислоті при температурі 95°C в присутності кобальт (II) ацетату озон реагує з ацетокситолуенами переважно за метильною групою з утворенням ацетоксибен-

зойних кислот (55—88 %). Як проміжні продукти ідентифіковано бензилові спирти та бензальдегіди, але виділити їх в цих умовах неможливо. Якщо вести процес при 5 °С у розчині оцтового ангідриду в присутності сульфатної кислоти і манган (II) ацетату, основними продуктами реакції стають ацетоксибензилацетати (55—63 %) та ацетоксибензилидендіацетати (10—14 %). Введення у систему калій броміду підвищує глибину окиснення з формуванням ацетоксибензальдегідів, які утворюються у вигляді відповідних бензилидендіацетатів (63—68 %).

РЕЗЮМЕ. Изучено жидкофазное окисление ацетокситолуенов озоном в присутствии солей переходных металлов (СПМ) и их смесей с калий бромидом. Показано, что в уксусной кислоте при 95 °С в присутствии кобальт (II) ацетата озон реагирует с ацетокситолуенами преимущественно по метильной группе с образованием ацетоксибензойных кислот (55—88 %). В качестве промежуточных продуктов идентифицированы бензиловые спирты и бензальдегиды, но выделить их в этих условиях невозможно. Если вести процесс при 5 °С в растворе уксусного ангидрида в присутствии сульфатной кислоты и манган (II) ацетата, основными продуктами реакции становятся ацетоксибензилацетаты (55—63 %) и ацетоксибензилидендиацетаты (10—14 %). Введение в систему калий бромиды повышает степень окисления с образованием ацетоксибензилидендиацетатов (63—68 %). Определена роль каждого компонента окислительной системы, предложена схема окислительно-восстановительного катализа, которая объясняет образование соответствующих ацетоксибензиловых спиртов, альдегидов и ацетоксибензойных кислот.

SUMMARY. Studied liquid-phase oxidation acetoxytoluenes with ozone in the presence of transition metal salts (MS) and their mixtures with potassium bromide.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне

Shown that acetic acid at a temperature of 95 °С in the presence of cobalt acetate (II) reacts with ozone acetoxytoluenes mainly by methyl group with formation acetoxybenzoic acids (55—88 %). As intermediate products identified benzyl alcohol and benzaldehyde, but to highlight them in these conditions is impossible. If process at 5 °С in a solution of acetic anhydride in the presence of acid sulphate and manganese acetate (II) the main reaction products are acetoxybenzylacetates (55—63 %) and acetoxybenzylidendiacetates (10—14 %). Introduction of potassium bromide in the system increases the depth of oxidation and basic reaction products are acetoxybenzylidendiacetates (63—68 %). The role of each component of the oxidative system proposed scheme of redox catalysis, which explains the formation acetoxybenzyls alcohols, aldehydes and acetoxybenzoic acids.

1. Галстян А.Г., Седих Г.О., Галстян Г.А. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 6. -С. 104—109.
2. Галстян А.Г., Тарасенко А.И., Шумилова Ю.А. // Журн. прикл. химии. -2008. -81, Вып. 10. -С. 1745—1747.
3. Галстян Г.А. Тюпало Н.Ф., Галстян А.Г. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном. -Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2009.
4. Белецкая И.П., Махоньков Д.И. // Успехи химии. -1981. -50, № 6. -С. 1007—1045.
5. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус Э.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
6. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. -М.: Наука, 1971.
7. Захаров И.В., Гелетий Ю.В. // Нефтехимия. -1978. -18, № 4. -С. 615—621.
8. Разумовский С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями -М.: Наука, 1974.
9. Денисов Е.Т., Мицкевич И.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. -Минск: Наука и техника, 1975.

Надійшла 05.05.2010