

УДК 542.943:541.124-145.15:547.536.214

*Е.В. Потапенко, П.Ю. Андреев, І.П. Ісаєнко, Н.С. Андреева***КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ТОЛУЕНУ ОЗОНОМ В СИСТЕМІ «ОЦТОВИЙ АНГІДРИД–СИЛЬНА КИСЛОТА»****Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля,  
м. Рубіжне, Україна**

Вивчено процес каталітичного окиснення толуену озоном в розчині «оцтовий ангідрид–сильна кислота» в присутності сполук перехідних металів. Показано, що в системі  $Mn(Ac)_2-(CH_3CO)_2O-H_2SO_4$  при 20°C основними продуктами окиснення є бензилацетат та бензилідендіацетат з виходами 39% та 29%, відповідно. В системі  $Co(Ac)_2-(CH_3CO)_2O-HA$  реакція супроводжується переважно утворенням бензилідендіацетату (68,0%), вихід бензилацетату не перевищує 4,0%. Досліджено кінетичні параметри основних стадій каталітичного циклу. Знайдено, що сильні кислоти відіграють визначальну роль в зростанні активності окисдованих форм металу. В умовах активації сильними кислотами реакція метилбензену з  $Me^{3+}$  протікає з високим ступенем перетворення субстрату. Встановлено, що при зростанні концентрації сильних кислот поряд з окисненням толуену стає помітним відновлення  $Me^{3+}$  в реакції з розчинником. З'ясовано, що селективне окиснення толуену в умовах каталізу ініціюється реакцією з окисованою формою металу, яка утворюється в результаті взаємодії озону з каталізатором.

**Ключові слова:** толуен, озон, оцтовий ангідрид, бензилацетат, каталіз, окиснення, ацетат Mn(II).

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2021-137-4-106-111

**Вступ**

На прикладі ряду метилбензенів [1–3] була показана можливість синтезу ароматичних спиртів і альдегідів у вигляді відповідних ацетатів та ацилалів шляхом каталітичного окиснення озоном метильної групи в оцтовому ангідриді в присутності сильних кислот (НА). Однак, подальший розвиток цього напрямку потребує детальних досліджень процесу каталізу, кінетики та механізму основних стадій каталітичного циклу при широкому варіюванні умов реакцій, структури метиларенів, складу та послідовності утворення продуктів реакції. З цієї точки зору, становить інтерес дослідження реакції окиснення толуену озоном в оцтовому ангідриді в присутності сполук перехідних металів (ПМ).

**Експериментальна частина**

Методику проведення каталітичного окиснення толуену наведено в [4].

Для аналізу толуену і проміжних кисневмісних продуктів реакції (окрім бензойної кислоти) аналізували методом газо-рідинної хромато-

графії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 3 м×2 мм, заповненою носієм «Інертон AW-DMCS», з нанесеною на нього нерухомою фазою SE-30 в кількості 5% від маси носія за наступних умов: температура випарника 250°C, температура термостата – за програмою 100–200°C, швидкість газу носія (азот) 1,8 л/год, швидкість водню 18 л/год, швидкість кисню 18 л/год.

Концентрацію озону в газовій фазі, вміст Co(III), Mn(III) та продуктів окиснення пероксидного характеру в реакційній суміші визначали за методиками наведеними в роботі [5].

Ідентифікацію та кількісний аналіз бензойної виконували методом газорідинної хроматографії у вигляді метилового ефіру, на колонці довжиною 1 м, заповненою носієм, який складається з 10% апіезону L на хромосорбі W. Температура випарника 300°C, температура термостата 180°C, швидкість газу носія (азот) 1,8 л/год, швидкість водню 1,8 л/год, швидкість повітря 18 л/год.

Методики визначення констант швидкості взаємодії озону толуеном та ПМ наведено в роботі [6], а окисованої форми каталізатору з субстратом – в роботі [3].

#### Результати та їх обговорення

Попередніми дослідями було встановлено, що в системі  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{HA}$  озон переважно атакує ароматичне кільце толуену з утворенням пероксидів (OZ). Селективність окиснення (S) (вихід продуктів реакції зі збереженою ароматичною структурою) не перевищує 15% (табл. 1).

Введення в оксидат  $\text{Mn}(\text{Ac})_2$  приводить до зміни напрямку реакції в бік утворення продуктів окиснення метильної групи. Максимальна селективність реакції досягається при використанні  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (табл. 1).

При температурі 20°C основними продуктами окиснення є бензилацетат (БА) та бензилідендіацетат (БДА), які накопичуються паралельно. Бензойна кислота (БК) з'являється в системі на більш глибоких стадіях (рис. 1,а).

Для системи  $\text{Co}(\text{Ac})_2-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{HA}$  більш ефективно, враховуючи співвідношення ступеня перетворення ( $\alpha$ ) толуену і селективності процесу, окисація реалізується в присутності  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . На відміну від каталізу ацетатом  $\text{Mn}(\text{II})$ , в присутності  $\text{Co}(\text{Ac})_2$  реакція перебігає з утворенням бензилідендіацетату як основного продукту (рис. 1,б). Вихід бензилацетату не перевищує 4,0% (табл. 1).

Каталітична окисація толуену озonom характеризується переходом  $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+}$  і достат-

ньо швидким встановленням в реакційній масі стаціонарної концентрації окисованої форми металу на рівні 80–85%.

Припинення подачі озону призводить до зупинки витрачання метилбензену і відновленням  $\text{Me}^{3+}$  в  $\text{Me}^{2+}$ . Швидкість витрачання толуену лінійно залежить від концентрації реагуючих речовин (рис. 2):

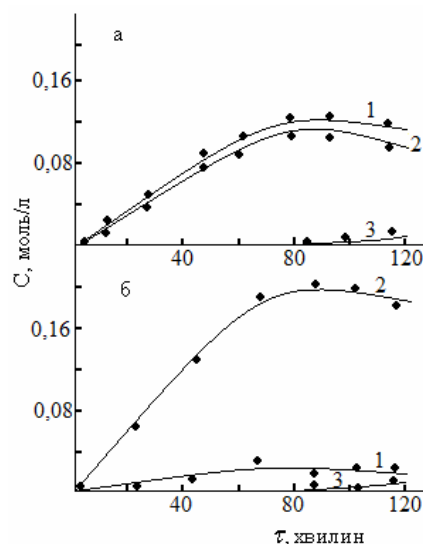


Рис. 1. Кинетичні криві накопичення бензилацетату (1), бензилідендіацетату (2) та бензойної кислоти (3) при окисненні толуену озonom в оцтовому ангідриді при 20°C в присутності: а) 0,14 моль/л  $\text{Mn}(\text{Ac})_2$  та 1,2 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; б) 0,16 моль/л  $\text{Co}(\text{Ac})_2$  та 2,0 моль/л  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .  $[\text{ArCH}_3]=0,3$  моль/л,  $[\text{O}_3]=4 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Таблиця 1  
Окиснення толуену озonom в системі  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{HA}$  при 20°C.  $[\text{ArCH}_3]=0,3$  моль/л,  $[\text{Co}(\text{II})]=0,16$  моль/л,  $[\text{Mn}(\text{II})]=0,14$  моль/л,  $[\text{O}_3]=4 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Час окиснення ( $\tau$ ) 120 хв

ПМ	HA	[HA], моль/л	$\alpha$ , %	Вихід продуктів реакції, моль/л			S, %
				БА	БДА	БК	
–	$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,2	76,8	0,011	0,022	–	13,8
–	$\text{CF}_3\text{COOH}$	2,0	73,6	0,012	0,021	–	14,2
Mn(II)	$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,2	96,4	0,114	0,085	0,011	76,3
Mn(II)	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,8	92,8	0,112	0,086	0,002	71,8
Mn(II)	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,6	88,6	0,095	0,074	–	63,5
Mn(II)	$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,5	85,3	0,112	0,088	0,002	79,1
Mn(II)	$\text{H}_3\text{PO}_4$	1,5	82,4	0,068	0,053	–	49,2
Mn(II)	$\text{HClO}_4$	1,2	87,5	0,086	0,068	–	58,8
Mn(II)	$\text{HClO}_4$	1,6	83,6	0,089	0,066	–	61,7
Mn(II)	$\text{CF}_3\text{COOH}$	2,0	78,3	0,051	0,04	–	38,9
Co(II)	$\text{CF}_3\text{COOH}$	2,0	94,8	0,011	0,194	0,009	75,4
Co(II)	$\text{CF}_3\text{COOH}$	1,5	91,4	0,009	0,181	0,006	71,9
Co(II)	$\text{CF}_3\text{COOH}$	2,5	89,3	0,011	0,196	0,004	78,6
Co(II)	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,1	57,8	0,004	0,112	–	66,7
Co(II)	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,5	23,2	0,003	0,049	–	74,5
Co(II)	$\text{H}_3\text{PO}_4$	1,0	44,6	0,004	0,086	–	67,3

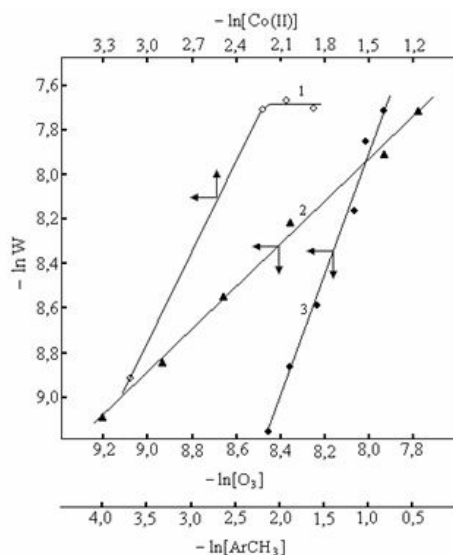


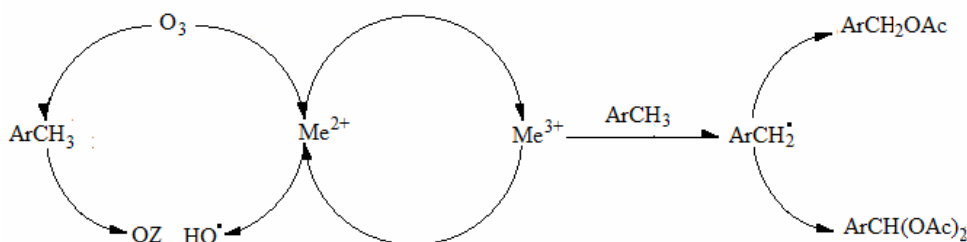
Рис. 2. Залежність початкової швидкості витрачання толуену від концентрації ацетату Co(II) (1), озону (2) та толуену (3) при 20°C

$$W_{\text{ArCH}_3} = k [\text{ArCH}_3] [\text{O}_3] [\text{Me}^{2+}].$$

На підставі отриманих експериментальних результатів і сучасних уявлень про каталіз ознолітичних реакцій в органічних розчинниках [6] можна запропонувати наступну схему взаємодії озону, метилбензену і каталізатору (схема).

В умовах каталізу роль озону полягає в генеруванні окисованої форми металу ( $W_{\text{Me}^{2+}+\text{O}_3} > W_{\text{ArCH}_3+\text{O}_3}$ ) (табл. 2)), яка і здійснює безпосереднє окиснення толуену за метильною групою. При цьому, висока селективність окиснення може бути досягнута лише при умові, що швидкість взаємодії метилбензену з  $\text{Me}^{3+}$  є вищою за швидкість його взаємодії з озonom ( $W_{\text{ArCH}_3+\text{Me}^{3+}} > W_{\text{ArCH}_3+\text{O}_3}$ ).

Детальний аналіз кінетичних параметрів наведених в табл. 2, показав, що окисдаційна активність  $\text{Me}^{3+}$  залежить від наявності в роз-



Схема

чині сильної кислоти, її природи та концентрації. Максимальна швидкість відновлення окисованої форми металу в реакції з толуеном спостерігається в присутності мінеральних кислот і, особливо, сульфатної. Однак, у випадку  $\text{Co}^{3+}$ , активація мінеральними кислотами не є селективною (табл. 3), оскільки  $\text{Co}^{3+}$ , в першу чергу, реагує з оцтовим ангідридом (рис. 2). Вста-

Таблиця 2

Константи швидкості основних стадій каталітичного циклу при 20°C

Реакція	НА	[НА], моль/л	k, л/(моль·с)
$\text{ArCH}_3+\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,5–2,0	0,82
	$\text{HClO}_4$	1,2–1,6	0,78
	$\text{H}_3\text{PO}_4$	1,0–1,5	0,8
	$\text{CF}_3\text{COOH}$	1,5–2,5	0,77
$\text{Mn}^{2+}+\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,8–2,0	15,2
	$\text{HClO}_4$	1,2–1,6	7,3
	$\text{H}_3\text{PO}_4$	1,0–1,5	90,6
	$\text{CF}_3\text{COOH}$	1,5–2,5	163,8
$\text{Co}^{2+}+\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,5–1,5	5,3
	$\text{HClO}_4$	1,2–1,6	12,4
	$\text{H}_3\text{PO}_4$	1,0–1,5	23,6
	$\text{CF}_3\text{COOH}$	1,5–2,5	54,6
$\text{ArCH}_3+\text{Mn}^{3+}$	–	–	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,8	$5,4 \cdot 10^{-3}$
		1,0	$6,3 \cdot 10^{-3}$
		1,2	$7,2 \cdot 10^{-3}$
		2,0	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	$\text{HClO}_4$	1,0	$3,6 \cdot 10^{-3}$
		1,6	$5,2 \cdot 10^{-3}$
	$\text{H}_3\text{PO}_4$	1,0	$7,6 \cdot 10^{-4}$
		1,5	$9,3 \cdot 10^{-4}$
	$\text{CF}_3\text{COOH}$	2,0	$5,1 \cdot 10^{-4}$
		2,5	$6,4 \cdot 10^{-4}$
	$\text{ArCH}_3+\text{Co}^{3+}$	–	–
$\text{CF}_3\text{COOH}$		1,5	$1,9 \cdot 10^{-3}$
		2,0	$3,1 \cdot 10^{-3}$
		2,5	$4,3 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$		0,1	$5,8 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_3\text{PO}_4$		0,5	$4,8 \cdot 10^{-3}$
$\text{ArCH}_2\text{OAc}+\text{Mn}^{3+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,2	$5,3 \cdot 10^{-4}$
$\text{ArCH}_2\text{OAc}+\text{Co}^{3+}$	$\text{CF}_3\text{COOH}$	2,0	$8,4 \cdot 10^{-5}$

Таблиця 3

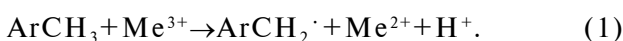
Продукти взаємодії толуену з  $\text{Me}^{3+}$  в оцтовому ангідриді при 20°C.  $[\text{ArCH}_3]=0,1$  моль/л,  $[\text{Me}^{3+}]=0,3$  моль/л

Окисник	НА	[НА], моль/л	Атмосфера	$\tau$ , хв	$\alpha$ , %	Вихід продуктів, %.*		
						БА	БДА	БК
$\text{Mn}^{3+}$	–	–	$\text{N}_2$	240	1,4	92,4	3,2	–
$\text{Mn}^{3+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,2	$\text{N}_2$	90	70,3	88,7	6,3	–
$\text{Mn}^{3+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,2	$\text{O}_2$	90	72,4	45,6	49,4	3,4
$\text{Mn}^{3+}$	$\text{CF}_3\text{COOH}$	2,0	$\text{N}_2$	240	5,2	89,2	6,1	–
$\text{Mn}^{3+}$	$\text{HClO}_4$	1,0	$\text{N}_2$	120	56,8	85,4	9,5	–
$\text{Co}^{3+}$	–	–	$\text{N}_2$	240	3,2	86,3	8,4	–
$\text{Co}^{3+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4^{**}$	0,1	$\text{N}_2$	20	1,4	83,2	12,3	–
$\text{Co}^{3+}$	$\text{H}_3\text{PO}_4^{**}$	0,5	$\text{N}_2$	40	5,1	84,6	11,5	–
$\text{Co}^{3+}$	$\text{CF}_3\text{COOH}$	2,0	$\text{O}_2$	120	74,3	7,6	83,4	3,6
$\text{Co}^{3+}$	$\text{CF}_3\text{COOH}$	2,0	$\text{N}_2$	120	69,2	83,1	10,6	–

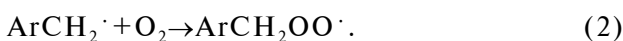
Примітки: \* – Вихід в розрахунок на толуен, що прореагував. \*\* – У цих дослідах  $\text{Co(III)}$  протягом зазначеного часу відновлюється повністю.

новлення цього факту пояснює низьку ефективність використання системи  $\text{Co(Ac)}_2 - (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$  при окисації толуену озonom (табл. 1).

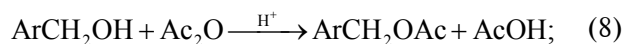
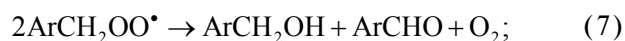
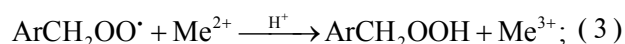
Залежність селективності окиснення від реакційної здатності окисдованих форм каталізатора, дуже близький склад продуктів, що утворюється, як при каталітичному озонуванні толуену, так і при його взаємодії з  $\text{Me}^{3+}$  в атмосфері  $\text{O}_2$  (табл. 3), а також неланцюговий шлях витрачання метилбензену (рис. 2), слугують незаперечними аргументами того, що утворення активних радикалів в процесі каталізу відбувається за наступною реакцією



В умовах дослідів, коли  $[\text{O}_2]/[\text{O}_3] \approx 10^2$ , бензильний радикал реагує переважно з молекулою кисню, а реакцією  $\text{O}_3$  можна знехтувати:



Подальше перетворення пероксидного радикалу в кінцеві продукти може бути реалізовано за рахунок наступних реакцій [7–9]:



Склад продуктів реакції та кінетика їх накопичення (рис. 1) свідчать про різні напрями трансформації  $\text{ArCH}_2\text{OO}\cdot$  в залежності від природи каталізатора.

Так, при каталізі ацетатом  $\text{Mn(II)}$  пероксидний радикал переважно витрачається за маршрутом (7)→(8)→(9). Реакція  $\text{ArCH}_2\text{OO}\cdot$  з відновленою формою металу (реакція (3)), яка відіграє дуже важливу роль при окисненні киснем, в умовах каталітичного озонування втрачає свою значимість, оскільки припинення подачі озону в розвинутий процес призводить до зупинки окиснення і переходу  $\text{Me}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+}$ . Переважне накопичення бензилідендіацетату як основного продукту при каталітичному окисненні метилбензену озonom в присутності ацетату  $\text{Co(II)}$  свідчить про реалізацію маршруту за участю окисдованої форми кобальту (6)→(9).

Слід зазначити, що активність  $\text{Mn}^{3+}$  в реакції з бензилацетатом в розчині  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$  вища за активність  $\text{Co}^{3+}$  в розчині  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} - \text{CF}_3\text{COOH}$  (табл. 2), тому низька концентрація ацетату спирту в продуктах озонування толуену в системі  $\text{Co(III)} - (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} - \text{CF}_3\text{COOH}$  не може бути результатом його окиснення (рис. 3).

#### Висновки

Досліджено процес каталітичного окиснення толуену озonom в розчині оцтового ангідриду в присутності сильних кислот. Встановлено, що ефективність каталітичного окиснення залежить від підбору каталізатора і сильної кислоти: ви-

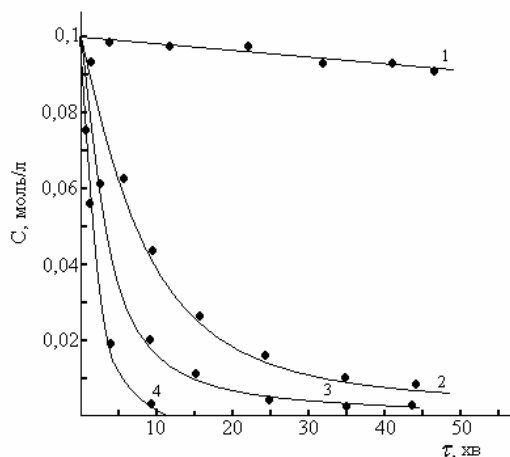


Рис. 3. Кінетика витрачання  $\text{Co(III)}$  в оцтовому ангідриді при  $20^\circ\text{C}$  в присутності сильних кислот:  
 1 –  $[\text{CCl}_3\text{COOH}] = 2,0$  моль/л; 2 –  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,5$  моль/л;  
 3 –  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1$  моль/л; 4 –  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5$  моль/л

сока субстратна селективність ацетату  $\text{Mn(II)}$  проявляється в присутності сульфатної кислоти, а  $\text{Co(II)}$  – при використанні трифтороцтової кислоти. Вивчено склад продуктів каталітичного окиснення толуену і знайдено, що в умовах каталізу ацетатом  $\text{Mn(II)}$  реакція супроводжується утворенням бензилацетату та безилідендіацетату у співвідношенні 1,3:1, а при використанні  $\text{Co(Ac)}_2$  – основним продуктом реакції є безилідендіацетат. На підставі здійснених досліджень запропоновано механізм згідно з яким, каталітичне окиснення метилбензену реалізується в рамках іон-радикального неланцюгового механізму, а роль озону полягає в генеруванні оксидованої форми металу, яка ініціює окиснення за метильною групою.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Седых А.А., Галстян А.Г. Окисление п-крезола озоном в уксусном ангидриде // Журн. прикл. хим. – 2006. – Т.79. – № 1. – С.125-128.
2. Галстян А.Г., Лысак В.В., Галстян Г.А. Кинетика и механизм жидкофазной реакции 2,4-динитротолуола с озоном в присутствии ацетата марганца (II) // Кинетика и катализ. – 2013. – Т.54. – № 6. – С.726-730.
3. Potapenko E.V., Andreev P.Y., Isayenko I.P. Catalytic oxidation of 4-nitrotoluene with ozone in the system «acetic anhydride–trichloroacetic acid» // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2018. – No. 4. – P.43-47.
4. Потепенко Э.В., Андреев П.Ю. Каталитическое окисление толуола озоном в системе уксусная кислота – серная кислота // Журн. прикл. хим. – 2011. – Т.84. – № 6. – С.960-963.
5. Потепенко Э.В., Андреев П.Ю. Каталитическое окисление алкилбензолов озоном в уксусной кислоте в присутствии сильных кислот // Нефтехимия. – 2012. – Т.52. – № 2. – С.1-6.
6. 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. – 272 с.
7. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Галстян А.Г. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном. – Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2009. – 415 с.
8. Эмануэль Н.М., Гал Д. Окисление этилбензола (модельная реакция). – М.: Наука, 1984. – 376 с.
9. Окисление 4-нитротолуола озоном в уксусном ангидриде в присутствии сульфата марганца / Потепенко Э.В., Галстян Г.А., Галстян А.Г., Кудюков Ю.П. // Кинетика и катализ. – 2001. – Т.42. – № 6. – С.872-875.

Надійшла до редакції 03.02.2021

## CATALYTIC OXIDATION OF TOLUENE BY OZONE IN THE SYSTEM «ACETIC ANHYDRIDE–STRONG ACID»

E.V. Potapenko, P.Y. Andreev\*, I.P. Isayenko, N.S. Andreeva  
 Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Institute of Chemical Technology, Rubizhne, Ukraine

\* e-mail: panyaa1979@gmail.com

The process of catalytic oxidation of toluene by ozone in the solution of a mixture «acetic anhydride–a strong acid» has been studied in the presence of compounds of transition metals. It is shown that the main oxidation products in the system  $\text{Mn(Ac)}_2-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$  at  $20^\circ\text{C}$  are benzylacetate and benzylidene diacetate with the yields of 39% and 29%, respectively. In the system  $\text{Co(Ac)}_2-(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}-\text{HA}$ , the reaction is accompanied mainly by the formation of benzylidene diacetate (68.0%) and the yield of benzylacetate does not exceed 4.0%. The kinetic parameters of the main stages of the catalytic cycle were investigated. It was found that strong acids play a decisive role in increasing the activity of oxidized forms of the metal. Under the conditions of activation by strong acids, the reaction of methylbenzene with  $\text{Me}^{3+}$  occurs with a high degree of substrate conversion. It was found that the reduction of  $\text{Me}^{3+}$  in the reaction with the solvent becomes noticeable, along with the oxidation of toluene, with increasing the concentration of strong acids. It was stated that the selective oxidation of toluene under catalysis is initiated by the reaction with an oxidized form of the metal formed by the interaction of ozone with the catalyst.

**Keywords:** toluene; ozone; acetic anhydride; benzylacetate; catalysis; oxidation;  $\text{Mn(II)}$  acetate.

## REFERENCES

1. Sedykh AA, Galstyan AG. Oxidation of p-cresol with ozone in acetic anhydride. *Russ J Appl Chem*. 2006; 79: 123-126. doi: 10.1134/S1070427206010253.
2. Galstyan AG, Lysak VV, Galstyan GA. Kinetics and mechanism of the liquid-phase reaction of 2,4-dinitrotoluene with ozone in the presence of manganese (II) acetate. *Kinet Catal*. 2013; 54: 686-690. doi: 10.1134/S0023158413060050.
3. Potapenko EV, Andreev PY, Isayenko IP. Catalytic oxidation of 4-nitrotoluene with ozone in the system «acetic anhydride–trichloroacetic acid». *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018; (4): 43-47.
4. Potapenko EV, Andreev PY. Catalytic oxidation of toluene by ozone in the acetic acid-sulfuric acid system. *Russ J Appl Chem*. 2011; 84: 984-987. doi: 10.1134/S1070427211060140.
5. Potapenko EV, Andreev PY. Catalytic oxidation of alkylbenzenes with ozone in acetic acid in the presence of strong acids. *Pet Chem*. 2012; 52: 113-118. doi: 10.1134/S0965544112020120.
6. Galstyan GA, Tyupalo NF, Razumovskiy SD. *Ozon i ego reaktsii s aromaticheskimi soedineniyami v zhidkoi faze* [Ozone and its reactions with aromatic compounds in the liquid phase]. Lugansk: VNU im. V. Dalya; 2004. 272 p. (in Russian).
7. Galstyan GA, Tyupalo NF, Galstyan AG. *Zhidkofaznoe kataliticheskoe okislenie aromaticheskikh soedinenii ozonom* [Liquid-phase catalytic oxidation of aromatic compounds with ozone]. Lugansk: VNU im. V. Dalya; 2009. 415 p. (in Russian).
8. Emanuel' NM, Gal D. *Okislenie etilbenzola (model'naya reaktsiya)* [Oxidation of ethylbenzene: a model reaction]. Moscow: Nauka; 1984. 376 p. (in Russian).
9. Potapenko EV, Galstyan GA, Galstyan AG, Kudyukov YuP. Oxidation of 4-nitrotoluene by ozone in acetic anhydride in the presence of manganese sulfate. *Kinet Catal*. 2001; 42: 796-799. doi: 10.1023/A:1013279115798.