

УДК 542.943:541.124-145.15:547.536.214

*Е.В. Потапенко, І.П. Ісаєнко***КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ м-КСИЛЕНУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ****ДЗ «Луганський національний університет імені Тараса Шевченка», м. Полтава, Україна**

В даній роботі досліджено селективне окиснення м-ксилену озonom у рідкій фазі. Встановлено, що при взаємодії озону з м-ксиленом основним напрямом реакції є деструкція ароматичної системи. Показано, що селективне окиснення м-ксилену озonom реалізується при 20°C в системі $Mn(II)-CH_3COOH-H_2SO_4$ з виходом 3-толуїлової кислоти, рівним 75–78%. Як проміжні продукти окиснення утворюються 3-толуїловий спирт і 3-толуїловий альдегід. На більш глибоких стадіях реакції після повного витрачання м-ксилену в системі з'являються продукти окиснення другої метильної групи: 3-карбоксибензальдегід, 3-карбоксибензиловий спирт та ізофталева кислота. Встановлено, що проміжні продукти проявляють більшу стійкість до руйнівної дії O_3 , ніж вихідний м-ксилен. Вихід продуктів окиснення зі збереженою ароматичною системою залежить від природи функціональної групи. Досліджено кінетику основних стадій каталітичного окиснення м-ксилену і проміжних продуктів реакції. Запропоновано механізм каталізу, відповідно до якого роль озону полягає в генеруванні окисованої форми металу, а селективне окиснення відбувається при взаємодії субстрату з $Mn(III)$. Підвищення температури реакції сприяє зростанню селективності процесу, але приводить до збільшення глибини окиснення і, відповідно, концентрації ізофталевої кислоти.

Ключові слова: м-ксилен, озон, каталітичне окиснення, $Mn(II)$ ацетат, оцтова кислота, озоноліз, 3-толуїлова кислота.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-146-1-82-88

Вступ

На сучасному етапі оксидація є ключовою технологією, яка відіграє центральну роль у русі світу до сталої хімічної та енергетичної економіки (9th World Congress on Oxidation Catalysis. Oxidation for a Sustainable Future and Clean Environment). Тому, вдосконалення та розвиток процесів окиснення потребує застосування ефективних оксидативних систем, які б дозволяли проводити реакції в м'яких умовах з високою селективністю та були екологічно безпечними.

Так, в роботах [1–3] показана ефективність використання озону для синтезу оксигеновмісних ароматичних сполук, за рахунок проведення рідиннофазного окиснення алкілбензенів в присутності каталізаторів – сполук перехідних металів [4]. Слід зазначити, що ці процеси реалізовані на прикладі аренів, які містять одну алкілну групу. Однак,

можливість використання каталітичних систем при оксидації озonom, наприклад, диалкілбензенів, в літературі детально не розглядалось [5,6]. Отже, для подальшого розвитку уявлень щодо механізму каталізу озонолітичних реакцій і розробки ефективних методів синтезу оксигеновмісних похідних, актуальним є детальне вивчення реакцій озону з диметилбензами в присутності сполук перехідних металів. З цієї точки зору, становить інтерес дослідження реакції озону з м-ксиленом в присутності ацетату $Mn(II)$ в розчині «оцтова кислота–сульфатна кислота» [7].

Експериментальна частина

Методику проведення каталітичного окиснення м-ксилену наведено в роботі [7].

Концентрацію озону в газовій фазі, вміст $Mn(III)$ та продуктів окиснення пероксидного характеру (OZ) в реакційній суміші визначали за

© Е.В. Потапенко, І.П. Ісаєнко, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

методиками, наведеними в роботі [8]. У випадку визначення пероксидних сполук в присутності окисдованих форм перехідних металів використовувався наступний метод: 1 мл оксидату додавали до 20 мл води і органічну фазу екстрагували 5 мл бензену та аналізували як описано в роботі [8].

Методики визначення констант швидкості взаємодії озону з м-ксиленом, продуктами його окислення ароматичної будови та перехідними металами наведено в роботі [9], а окисдованої форми мангану з субстратом – в роботі [10].

Аналіз м-ксилену, 3-толуїлового спирту (3-ТС) та 3-толуїлового альдегіду (3-ТА) проводили методом газо-рідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 1 м × 2 мм, заповнена носієм – хроматон N-AW, з нанесеною на нього нерухомою фазою трикрезилфосфату в кількості 10% від маси носія при наступних умовах: температура випарника 280°C, температура термостату 240°C, швидкість газу носія (азот) 1,8 л/год, швидкість водню 1,8 л/год, швидкість повітря 18 л/год.

Ідентифікацію та кількісний аналіз 3-толуїлової кислоти (3-ТК), ізофталевої кислот (ІФК), 3-карбоксибензилового спирту (3-КБС) та 3-карбоксибензальдегіду (3-КБА) проводили методом газорідинної хроматографії у вигляді метилових ефірів, на колонці довжиною 1 м, заповненою носієм, який складається з 10% апіезону L на хромосорбі W [11]. Температура випарника 300°C, температура термостату 180°C, швидкість газу носія (азот) 1,8 л/год, швидкість водню 1,8 л/год, швидкість повітря 18 л/год.

Методику метилування надано в роботі [10].

Результати та їх обговорення

Наведені в таблиці 1 результати свідчать, що за відсутності в реакційній суміші ацетату Mn(II) окисація м-ксилену супроводжується руйнуванням ароматичної системи з утворенням продуктів пероксидного характеру (озоноліз) [9]. При каталітичному озонуванні напрям реакції змінюється в бік окиснення метильних груп (селективне окиснення). Реакція перебігає з достатньо високою селективністю вже при температурі 20°C. В цих умовах основним продуктом реакції є 3-толуїлова кислота. Концентрація толуїлового спирту та альдегіду проходить через максимум (рис. 1, криві 3 і 4), що дає можливість вважати ці сполуки проміжними продуктами. На більш глибоких стадіях реакції, після того як повністю прореагував м-ксилен, в системі з'являються продукти окиснення другої метильної групи (3-КБА, 3-КБС та ІФК).

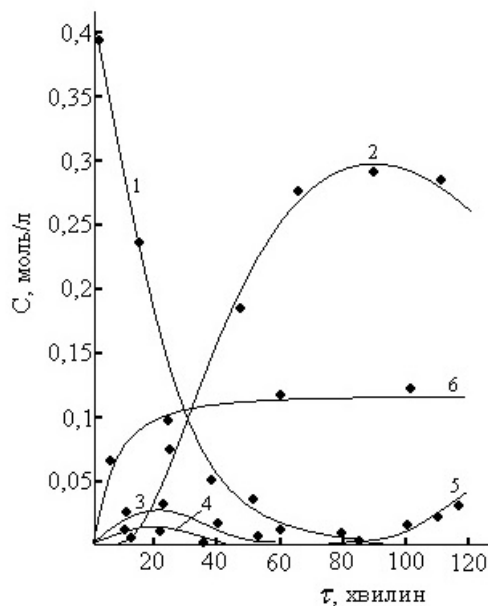


Рис. 1. Кінетичні криві окиснення м-ксилену озonom в системі $\text{Mn(II)}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ при температурі 20°C: 1 – м-ксилен; 2 – 3-ТК; 3 – 3-ТА; 4 – 3-ТС; 5 – ІФК; 6 – Mn(III). $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1,2$ моль/л, $[\text{O}_3]=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Mn(II)}]=0,14$ моль/л

Процес характеризується достатньо швидким переходом $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ та встановленням стаціонарної концентрації Mn^{3+} на рівні 90% від вихідної концентрації ацетату Mn(II) (рис. 1, крива 6). Припинення подачі озону приводить до зупинки окиснення та відновлення окисдованої форми каталізатору. Кількість озону, яка була витрачена в умовах каталітичного окиснення на утворення карбоксильної групи, складає 86% від теоретично необхідного.

При підвищенні температури реакції спостерігається загальне зростання виходу продуктів окиснення зі збереженою ароматичною структурою та швидкості їх накопичення (рис. 2), однак має місце зміна складу продуктів реакції в бік зростання концентрації ізофталевої кислоти (табл. 1).

Широкий спектр проміжних продуктів реакції з різними функціональними групами, які утворюються в процесі окисації м-ксилену викликають необхідність встановити послідовність їх утворення та вплив на селективність процесу на більш глибоких стадіях перетворення субстрату.

З наведених в табл. 2 результатів видно, що проміжні продукти проявляють більшу стійкість до руйнівної дії O_3 , ніж вихідний м-ксилен. Вихід продуктів окиснення зі збереженою ароматичною системою залежить від природи функціональної групи, замісника та знижується в ряду: 3-КБС > 3-ТС > 3-КБА > 3-ТА > 3-ТК.

Використання каталітичної системи Mn(II)–CH₃COOH–H₂SO₄ приводить до зростання селективності процесу (табл. 2), швидкості окисації (рис. 3) та впливає на механізм утворення продуктів реакції.

Так, на прикладі 3-толуїлового спирту показано, що при некаталітичному окисненні альдегід утворюється в незначній кількості, паралельно з карбоною кислотою. В присутності ацетату Mn(II) карбонова кислота з'являється в системі

після накопичення в ній достатньої кількості альдегіду (рис. 3), що вказує на послідовний характер утворення продуктів.

Результати, які наведено в табл. 3, свідчать про суттєве зниження реакційної активності метиларенів при переході від м-ксилену до 3-толуїлової кислоти, що і пояснює швидку першу стадію окиснення м-ксилену до 3-ТК та повільну стадію перетворення 3-ТК в ІФК (рис. 1).

Таблиця 1

**Окиснення м-ксилену в оцтовій кислоті озонופовітряною сумішшю.
[H₃CArCH₃]=0,4 моль/л, [O₃]=4·10⁻⁴ моль/л. Час окиснення 90 хв**

[Mn(II)], моль/л	[H ₂ SO ₄], моль/л	Температура, °С	Ступінь перетворення м-ксилену, %	Вихід продуктів реакції, %		
				3-ТК	ІФК	ОЗ
–	1,2	20	74,6	5,3	–	93,6
0,02	1,2	20	81,4	41,4	–	54,5
0,05	1,2	20	86,2	52,7	0,3	43,8
0,08	1,2	20	91,8	57,3	0,6	39,6
0,1	1,2	20	96,5	65,5	2,1	29,8
0,14	1,2	20	99,4	71,2	3,4	21,6
0,18	1,2	20	100	75,7	3,5	13,2
0,14	0,4	20	86,3	60,8	0,3	30,6
0,14	0,8	20	91,8	68,6	0,8	24,2
0,14	1,6	20	90,6	77,8	1,5	13,8
0,14	1,2	40	100	70,3	10,4	12,4
0,14	1,2	60	100	76,2	14,3	4,2

Таблиця 2

**Вихід продуктів при вичерпному окисненні оксигенвмісних сполук озonom в оцтовій кислоті.
[ArH]=0,1 моль/л, [O₃]=4·10⁻⁴ моль/л**

Сполука	[Mn(II)], моль/л	[H ₂ SO ₄], моль/л	Вихід продуктів реакції, %		
			3-ТК	ІФК	ОЗ
3-ТС	–	1,2	67,4	0,3	30,2
	0,14	–	70,3	0,4	26,8
	0,14	1,2	93,8	1,2	3,1
3-ТА	–	1,2	26,3	0,2	62,6
	0,14	–	28,7	0,2	61,2
	0,14	1,2	91,8	0,9	5,6
3-ТК*	–	1,2	–	22,3	76,3
	0,14	–	–	28,2	69,8
	0,14	1,2	–	82,4	16,3
3-КБС	–	1,2	–	87,8	11,6
	0,14	–	–	89,3	9,2
	0,14	1,2	–	95,6	2,4
3-КБА	–	1,2	–	60,5	32,6
	0,14	–	–	64,8	28,1
	0,14	1,2	–	94,7	3,2

Примітка: * – [3-ТК]=0,3 моль/л.

Таблиця 3

Кінетичні параметри реакцій каталітичного циклу при температурі 20°C. $[H_2SO_4]=1,0$ моль/л

Реакція	k, моль/л	E, кДж/моль	Реакція	k, моль/л	E, кДж/моль
$O_3+Mn(II)$	$1,3 \cdot 10^2$	24,2	$Mn(III)+m$ -ксилен	$4,9 \cdot 10^{-2}$	25,2
O_3+m -ксилен	3,9	27,3			
O_3+3 -ТС	15,1	41,4	$Mn(III)+3$ -ТС	0,34	39,6
O_3+3 -ТА	7,6	52,6	$Mn(III)+3$ -ТА	0,12	50,6
O_3+3 -ТК	$4,1 \cdot 10^{-2}$	51,5	$Mn(III)+3$ -ТК	$9,5 \cdot 10^{-4}$	46,3
O_3+3 -КБС	0,93	49,4	$Mn(III)+3$ -КБС	$2,1 \cdot 10^{-2}$	45,4
O_3+3 -КБА	0,47	45,8	$Mn(III)+3$ -КБА	$3,4 \cdot 10^{-2}$	42,7

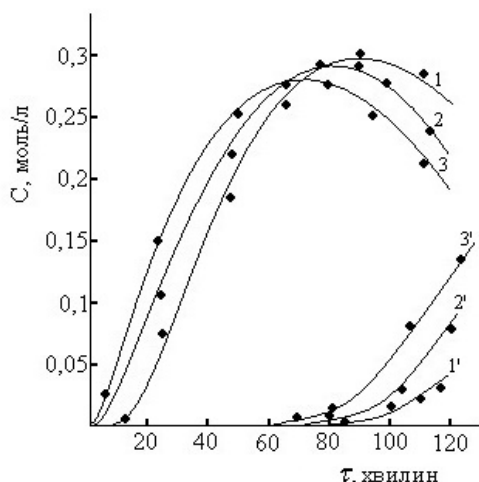


Рис. 2. Кінетика накопичення 3-ТК (1–3) та ІФК (1'–3') при окисненні м-ксилену в системі $Mn(II)-CH_3COOH-H_2SO_4$ при різних температурах: 1, 1' – 20°C; 2, 2' – 40°C; 3, 3' – 60°C. $[H_3CArCH_3]=0,4$ моль/л, $[H_2SO_4]=1,2$ моль/л, $[O_3]=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[Mn(II)]=0,14$ моль/л

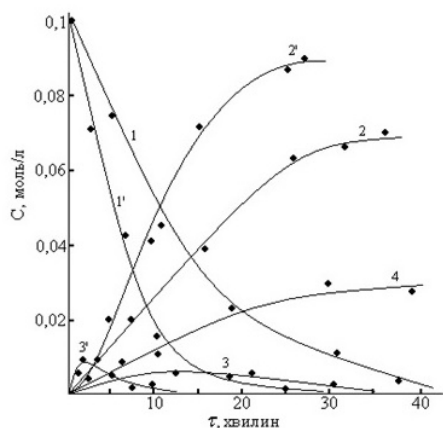
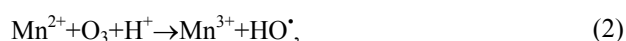
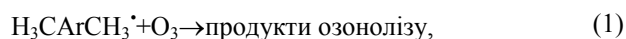


Рис. 3. Кінетичні криві витрачання 3-ТС (1, 1'), накопичення 3-ТК (2, 2'), 3-ТА (3, 3') і ОЗ (4) при озонуванні у відсутності каталізатора (1, 2, 3, 4) та в присутності ацетату $Mn(II)$ (1', 2', 3') в оцтовій кислоті при температурі 20°C. $[Mn(II)]=0,08$ моль/л, $[O_3]=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[H_2SO_4]=1,2$ моль/л

На підставі кінетичних даних (табл. 3), результатів досліджень та існуючих уявлень про механізм каталізу озонолітичних реакцій [12] можна зазначити, що ініціювання селективного окиснення забезпечується за рахунок швидкої взаємодії озону з каталізатором (реакція 2) ($k_2 > k_1$) та наступного відновлення окисованої форми мангану субстратом по реакції (3):

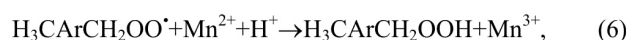


При цьому максимальна селективність реакції досягається в умовах, коли $W_3 > W_1$, тобто при близьких концентраціях арену та каталізатора (табл. 1).

В умовах, коли $[O_2]/[O_3] \approx 10^2$, бензильний радикал переважно реагує з киснем з утворенням пероксидного радикалу:



Можливі шляхи подальшої трансформації $H_3CArCH_2O_2^{\bullet}$: в продукти реакції можна описати в рамках схеми загальновідомих елементарних реакцій [12–14]:



Експериментально було встановлено (рис. 4), що початкова швидкість витрачання м-ксилену лінійно залежить від концентрації субстрату, каталізатора та озону, тобто його окиснення здійснюється неланцюговим шляхом і ймовірність реалізації реакції (5) дуже низька.

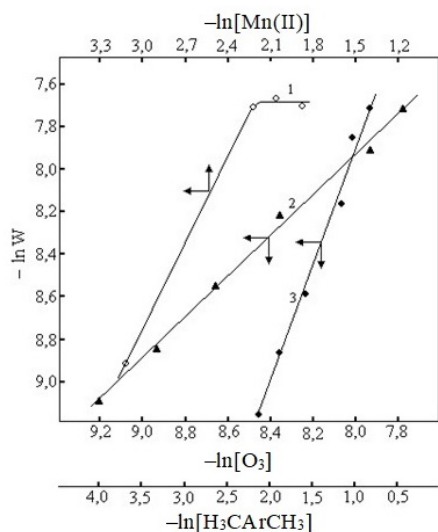


Рис. 4. Залежність початкової швидкості окиснення м-ксилену від концентрації ацетату Mn(II) (1), озону (2) та п-толуїлової кислоти (3) при температурі 20°C

Перебіг реакцій (6–7), які відіграють дуже важливу роль при окисненні киснем [14], в умовах каталітичного озонування втрачає свою значимість, оскільки, по-перше, припинення подачі озону в розвинутий процес приводить до зупинки окиснення і переходу $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$, а по-друге, при наявності цих реакцій витрати озону на утворення карбоксильної групи повинні бути набагато меншими за теоретично необхідні. Кількість витраченого озону на рівні 86% від теорії, що спостерігається при окисненні м-ксилену, є результатом здатності ароматичних альдегідів, які утворюються в процесі реакції, окисуватися за ланцюговим механізмом [15].

Враховуючі динаміку накопичення 3-ТС та

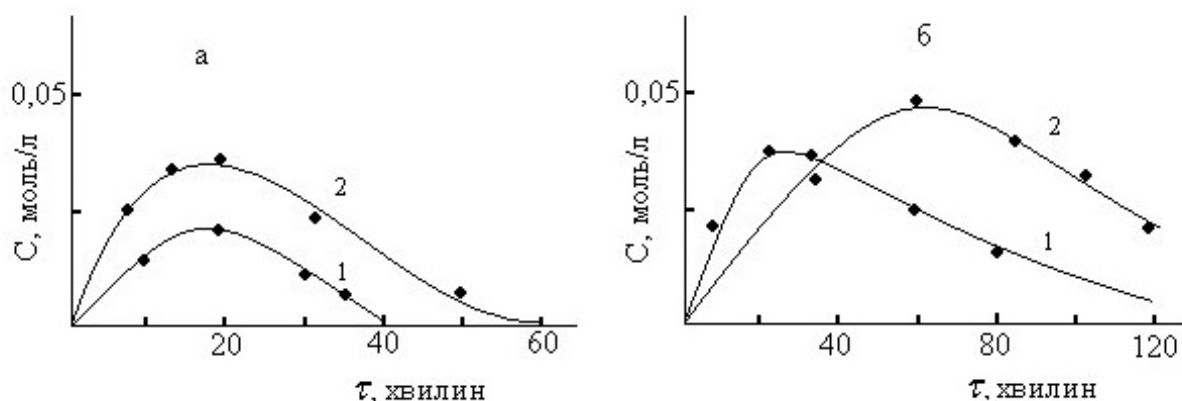
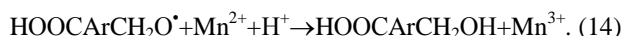


Рис. 5. Кінетичні криві накопичення відповідних ароматичних спиртів (1) та альдегідів (2) при каталітичному озонуванні при 20°C:

а) м-ксилену; б) 3-ТК. $[ArCH_3]=0,4$ моль/л, $[Mn(II)]=0,14$ моль/л, $[O_3]=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[H_2SO_4]=1,2$ моль/л

3-ТА (рис. 5,а) на перших етапах окиснення та кінетичні характеристики їх взаємодії з окисниками (табл. 3), найбільш ймовірним маршрутом витрачання $H_3CArCH_2OO^\bullet$ є реакція (11).

На більш глибоких стадіях реакції, при окисненні 3-толуїлової кислоти, має місце зміна послідовності утворення ароматичних спиртів та альдегідів (рис. 5,б), тобто спостерігається послідовне утворення продуктів: 3-ТК \rightarrow 3-КБС \rightarrow 3-КБА. При цьому з високою ймовірністю реалізуються реакції (12–14) [8]:



Висновки

Детально досліджено процес окиснення м-ксилену в системі $Mn(II) - CH_3COOH - H_2SO_4$. Показано, що ефективність каталітичної системи спостерігається вже при 20°C. Окиснення перебігає в дві стадії. На першій швидкій стадії відбувається окиснення м-ксилену до 3-толуїлової кислоти, а на другій повільній стадії – окиснення другої метильної групи і накопичення ізофталевої кислоти. Встановлено склад проміжних продуктів реакції та послідовність їх утворення. Досліджено кінетичні параметри основних стадій каталітичного циклу окисації м-ксилену та продуктів його окиснення. На підставі експериментальних даних запропоновано механізм реакції відповідно до якого, роль озону полягає в генеруванні окисованої форми каталізатору, а безпосередня окисація субстрату реалізується при його взаємодії з Mn^{3+} .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Galstyan A., Galstyan G., Timoshyna L. Research of the process of liquid phase selective oxidation of 4-aminotoluene with ozone // *Chem. Chem. Technol.* – 2018. – Vol.12. – No. 3. – P.341-345.

2. Galstyan A., Skorokhod E., Galstyan G. Oxidation of 4-bromethylbenzene by ozone in acetic acid // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2018. – Vol.5. – No. 6(95). – P.44-50.

3. Андреев П.Ю. Реакции бензо- и дибензопроизводных пятичленных ароматических гетероциклов с озоном в жидкой фазе // *Нефтехимия.* – 2015. – Т.55. – № 4. – С.347-352.

4. Physico-chemical properties of PbO₂-anodes doped with Sn⁴⁺ and complex ions / Shmychkova O., Luk'yanenko T., Amadelli R., Velichenko A. // *J. Electroanal. Chem.* – 2014. – Vol.717-718. – P.196-201.

5. *p*-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone / Pan H., Li S., Shu M., Ye Y., Cui Q., Zhixiang Z. // *ScienceAsia.* – 2018. – Vol.44. – P.212-217.

6. Hwang K.C., Sagadevan A., Kundu P. The sustainable room temperature conversion of *p*-xylene to terephthalic acid using ozone and UV irradiation // *Green Chem.* – 2019. – Vol.21. – P.6082-6088.

7. Потапенко 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.

8. Потапенко Э.В., Андреев П.Ю. Каталитическое окисление алкилбензолов озоном в уксусной кислоте в присутствии сильных кислот // *Нефтехимия.* – 2012. – Т.52. – № 2. – С.1-6.

9. 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.

10. Potapenko E.V., Andreev P.Y., Pogorelova I.P. Effect of strong acids on the activity of acetate Mn(III) in reactions with alkyl benzenes in acetic acid // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2016. – No. 4. – P.13-18.

11. Azabrendanes. I. Synthesis, structure and spectral parameters of N-(arylsulfonyl)-exo-2-hydroxy-4-azatricyclo[4.2.1.0^{3,7}]nonanes / Kasyan L.I., Sereda S.V., Potekhin K.A., Kasyan A.O. // *Heteroat. Chem.* – 1997. – Vol.8. – No. 2. – P.177-184.

12. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Галстян А.Г. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном. – Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2009. – 415 с.

13. Galstyan A. Marshalok H., Galstyan G. Utlenianie p-toluidyny ozonem w fazie cieklej // *Przemysl. Chem.* – 2018. – Vol.97. – No. 3. – P.393-397.

14. Матиенко Л.И., Мосолова Л.А., Заиков Г.Е. Селективное каталитическое окисление углеводородов. Новые перспективы // *Успехи хим.* – 2009. – Т.78. – № 3. – С.227-247.

15. Потапенко Э.В., Андреев П.Ю. Окисление бензильного спирта и бензальдегида озоном в уксусной кислоте // *Журн. прикл. хим.* – 2010. – Т.83. – № 7. – С.1137-141.

Надійшла до редакції 20.09.2022

КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ *m*-КСИЛЕНУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Е.В. Потапенко, І.П. Ісаєнко

В даній роботі досліджено селективне окиснення *m*-ксилену озоном у рідкій фазі. Встановлено, що при взаємодії озону з *m*-ксиленом основним напрямом реакції є деструкція ароматичної системи. Показано, що селективне окиснення *m*-ксилену озоном реалізується при 20°C в системі Mn(II)–CH₃COOH–H₂SO₄ з виходом 3-толуїлової кислоти, рівним 75–78%. Як проміжні продукти окиснення утворюються 3-толуїловий спирт і 3-толуїловий альдегід. На більш глибоких стадіях реакції після повного витрачання *m*-ксилену в системі з'являються продукти окиснення другої метильної групи: 3-карбоксібензальдегід, 3-карбоксібензиловий спирт та ізофталева кислота. Встановлено, що проміжні продукти проявляють більшу стійкість до руйнівної дії O₃, ніж вихідний *m*-ксилен. Вихід продуктів окиснення зі збереженою ароматичною системою залежить від природи функціональної групи. Досліджено кінетику основних стадій каталітичного окиснення *m*-ксилену і проміжних продуктів реакції. Запропоновано механізм каталізу, відповідно до якого роль озону полягає в генеруванні окисованої форми металу, а селективне окиснення відбувається при взаємодії субстрату з Mn(III). Підвищення температури реакції сприяє зростанню селективності процесу, але приводить до збільшення глибини окиснення і, відповідно, концентрації ізофталевої кислоти.

Ключові слова: *m*-ксилен, озон, каталітичне окиснення, Mn(II) ацетат, оцтова кислота, озоноліз, 3-толуїлова кислота.

CATALYTIC OXIDATION OF *m*-XYLENE BY OZONE IN THE LIQUID PHASE

E.V. Potapenko*, I.P. Isaenko

Luhansk Taras Shevchenko National University, Poltava, Ukraine

*e-mail: potapenko.eduard@gmail.com

This work reports the selective oxidation of *m*-xylene by ozone in the liquid phase. It is established that the main direction of the reaction is the destruction of the aromatic system when ozone interacts with *m*-xylene. It is shown that the selective oxidation of *m*-xylene by ozone occurs at the temperature of 20°C in the system Mn(II)–CH₃COOH–H₂SO₄ with the yield of 3-toluic acid equal to 75–78%. 3-toluyl alcohol and 3-toluyl aldehyde are formed as intermediate oxidation products. At the deeper stages of the reaction, after complete consumption of *m*-xylene, the following oxidation products of the second methyl group appear in the system: 3-carboxybenzaldehyde, 3-carboxybenzyl alcohol, and isophthalic acid. It is found that the intermediate products are more resistant to the destructive action of O₃ than the original *m*-xylene. The yield of oxidation products with a preserved aromatic system depends on the nature of the functional group. The kinetics of the main stages of the catalytic oxidation of *m*-xylene and intermediate reaction products is studied. A mechanism of catalysis is proposed, according to which

the role of ozone is to generate an oxidized form of the metal, and selective oxidation occurs when the substrate interacts with Mn(III). An increase in the reaction temperature contributes to an increase in the selectivity of the process. Still, it leads to an increase in the depth of oxidation and, accordingly, the concentration of isophthalic acid.

Keywords: m-xylene; ozone; catalytic oxidation; Mn(II) acetate; acetic acid; ozonolysis; 3-toluic acid.

REFERENCES

1. Galstyan A, Galstyan G, Timoshyna L. Research of the process of liquid phase selective oxidation of 4-aminotoluene with ozone. *Chem Chem Technol.* 2018; 12(3): 341-345. doi: 10.23939/chcht12.03.341.
2. Galstyan A, Skorokhod E, Galstyan G. Oxidation of 4-bromethylbenzene by ozone in acetic acid. *East Eur J Enterprise Technol.* 2018; 5(95): 44-50. doi: 10.15587/1729-4061.2018.143207.
3. Andreev PY. Reactions of benzo and dibenzo derivatives of five-membered aromatic heterocycles with ozone in the liquid phase. *Pet Chem.* 2015; 55: 497-502. doi: 10.1134/S0965544115020036.
4. Shmychkova O, Luk'yanenko T, Amadelli R, Velichenko A. Physico-chemical properties of PbO₂-anodes doped with Sn⁴⁺ and complex ions. *J Electroanal Chem.* 2014; 717-718: 196-201. doi: 10.1016/j.jelechem.2014.01.029.
5. Pan H, Li S, Shu M, Ye Y, Cui Q, Zhixiang Z. p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone. *ScienceAsia.* 2018; 44: 212-217. doi: 10.2306/SCIENCEASIA1513-1874.2018.44.212.
6. Hwang KC, Sagadevan A, Kundu P. The sustainable room temperature conversion of p-xylene to terephthalic acid using ozone and UV irradiation. *Green Chem.* 2019; 21: 6082-6088. doi: 10.1039/C9GC02095K.
7. 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.
8. 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.
9. 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 Dal'ya; 2004. 272 p. (in Russian).
10. Potapenko EV, Andreev PY, Pogorelova IP. Effect of strong acids on the activity of acetate Mn(III) in reactions with alkyl benzenes in acetic acid. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2016; (4): 13-18.
11. Kasyan LI, Sereda SV, Potekhin KA, Kasyan AO. Azabrendanes. I. Synthesis, structure and spectral parameters of N-(arylsulfonyl)-exo-2-hydroxy-4-azatricyclo[4.2.1.0^{3,7}]nonanes. *Heteroat Chem.* 1997; 8: 177-184. doi: 10.1002/(SICI)1098-1071(1997)8:2<177::AID-HC10>3.0.CO;2-O.
12. Matienko LI, Mosolova LA, Zaikov GE. Selective catalytic oxidation of hydrocarbons. New prospects. *Russ Chem Rev.* 2009; 78: 211-233. doi: 10.1070/RC2009v078n03ABEH003919.
13. Galstyan A, Marshalok H, Galstyan G. Utlenianie p-toluidiny ozonem w fazie ciekłej [Oxidation of p-toluidine with ozone in the liquid phase]. *Przemysl Chem.* 2018; 97(3): 393-397. (in Polish). doi: 10.15199/62.2018.3.10.
14. 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. Dal'ya; 2009. 415 p. (in Russian).
15. Potapenko EV, Andreev PY. Oxidation of benzyl alcohol and benzaldehyde with ozone in acetic acid. *Russ J Appl Chem.* 2010; 83: 1243-1247. doi: 10.1134/S1070427210070141.