

УДК 661.715.7:661.715.1

*А.Г. Галстян***КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ 4-НІТРО- $\alpha$ -ФЕНІЛЕТАНОЛУ ОЗОНОМ У РОЗЧИНІ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ****Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ, Україна**

Вперше здійснено дослідження кінетичних особливостей реакції 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу (проміжного продукту окиснення 4-нітроетилбензену) з озоном. З'ясовано шляхи його перетворення у 4-нітроацетофенон. Показано, що на відміну від реакції озонування етилбензену, коли переважає атака за бензеновим кільцем, 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанол окислюється озоном лише за бічним ланцюгом з утворенням 4-нітроацетофенону з виходом 98%. Введення в окисну систему манган(II) ацетату не впливає на селективність окиснення за бічним ланцюгом, вихід 4-нітроацетофенону залишається на рівні 98%, проте швидкість окиснення зростає майже втричі. Для з'ясування цього факту була досліджена кінетика реакції спирту з манган(IV) ацетатом в середовищі оцтової кислоти при температурі 283 К. Показано, що в атмосфері азоту продуктом окиснення є 4-нітроацетофенон. При ступені перетворення 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу 15% на моль перетвореного субстрату витрачається приблизно один моль Mn(IV). В температурному інтервалі 283–343 К концентрація Mn(IV) у системі на початку швидко знижується, а потім реакція гальмується. Ступінь відновлення мангану, за яким гальмується реакція, перш за все, залежить від температури процесу: чим вища температура, тим вищий ступінь перетворення мангану. Швидкість відновлення Mn(IV) залежить від його вихідної концентрації і концентрації спирту у першому ступені, а також обернено пропорційна концентрації Mn(II). В процесі окиснення 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу озоном при температурі 283 К, яка є оптимальною, варіювання концентрації реагентів і каталізатора у вивчених умовах не впливає на селективність окиснення за 4-нітроацетофеноном, але помітно відбивається на швидкості реакції, яка пропорційна концентрації озону у першому ступені, а концентраціям металу і субстрату у ступені 0,5. Швидкість окиснення спирту залежить від температури, а саме, з її підвищенням з 283 до 303 К вона зростає вдвічі, при цьому окиснення супроводжується зниженням селективності окиснення за 4-нітроацетофеноном з 98% до 92%, що пов'язано зі збільшенням швидкості подальшого окиснення кетону.

**Ключові слова:** окиснення, озон, 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанол, 4-нітроацетофенон, кінетика, оцтова кислота, манган(II) ацетат.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2023-151-6-53-58

**Вступ**

4-Нітроацетофенон (продукт окиснення 4-нітроетилбензолу) широко використовується в синтезі хлорамфеніколу – природного антибіотика широкого спектра дії, що має бактеріостатичну дію, порушуючи синтез білків у бактеріальних клітинах [1]. У промисловості 4-нітроацетофенон синтезують окисненням 4-нітроетил-

бензолу або мінеральними окисниками, що відбувається з утворенням токсичних стічних вод, або молекулярним киснем, що потребує підвищених температур та надлишкового тиску [2,3].

В літературі описано процеси окиснення аренів озоном до відповідних кисневмісних похідних, які характеризуються екологічною чистотою, кімнатними температурами та атмосфер-

© А.Г. Галстян, 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/>).

ним тиском [4–7]. Так у роботах [6,7] показано, що при озонуванні етилбензену та його похідних основними продуктами окиснення є відповідні ацетофенони і  $\alpha$ -фенілетанолацетати, а проміжним продуктом є відповідний  $\alpha$ -фенілетанол. У зв'язку з цим у даній роботі на прикладі 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу здійснено дослідження кінетичних особливостей реакції окиснення проміжного продукту озonom з метою з'ясування шляхів його перетворення у 4-нітроацетофенон.

#### Експериментальна частина

Як розчинник використовували льодяну оцтову кислоту фірми «Sigma-Aldrich»; як вихідну сировину – 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанол, як каталізатор – манган(II) ацетат кваліфікації «х.ч.» фірми «Sigma-Aldrich».

Скляний реактор у вигляді колонки з перфорованим дном для диспергування газу термостатували при певній температурі, завантажували 10 мл льодяної оцтової кислоти, 0,4 моль·л<sup>-1</sup> (0,67 г) 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу і певну кількість каталізатора – манган(II) ацетату і крізь одержаний розчин пропускали озонвмісний газ. Окиснення контролювали за допомогою метода газової хроматографії на хроматографі ЛХМ-8МД II з полум'яно-іонізаційним детектором. Довжина колонки – 3 м, носій – «ІНЕРТОН-Супер» (0,16–0,2 мм), нерухома фаза – «FFAP» у кількості 5% від маси носія. Умови хроматографування: температура випарника – 503–533 К; швидкість повітря – 18 л·год<sup>-1</sup>, газу-носія (азот) – 1,8 л·год<sup>-1</sup>; швидкість водню – 1,8 л·год<sup>-1</sup>. Хроматографування відбувалося при температурах від 363 до 453 К за програмою, крок – 10°C за хвилину. Кількісний розрахунок хроматограм проводили за методом внутрішнього стандарту. Як внутрішній стандарт використовували 4-нітрохлорбензен.

Для безперервного контролю поточної концентрації озону в газовій фазі використовували спектрофотометричний метод. У вимірювальну камеру спектрофотометра «СФ-46 ЛОМО» було вмонтовано тefлонову проточну кювету з кварцовими вікнами, що дозволяло вимірювати оптичну густину газу на УФ-ділянці.

Для визначення концентрації окисненої форми металу використовували йодометричне титрування. До 1 мл реакційної маси додавали 10 мл 5%-вого розчину калій йодиду, підкислювали 3 мл 0,1 М розчином сульфатної кислоти, помішували у темне місце і витримували протягом 15 хв. Після витримання аналізований розчин титрували 0,05 М розчином натрій тіосульфату. Концентрацію Mn(IV) обчислювали за формулою:

$$[\text{Mn(IV)}] = V_t M_t / 2, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1},$$

де  $V_t$  – об'єм тіосульфату, витраченого на титрування розчину йоду, мл;  $M_t$  – молярність тіосульфату, г-екв·л<sup>-1</sup>.

Розрахована відносна помилка вимірів не перевищувала 8–10%.

#### Результати та їх обговорення

При температурі 283 К 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанол у розчині оцтової кислоти молекулярним киснем не окиснюється (рис. 1). Не окиснюється він в цих умовах і в присутності манган(II) ацетату, який широко використовується при окисненні алкілбензенів та їх кисневмісних похідних. Залучення до системи озону навіть у відсутності каталізатора сприяє швидкому окисненню спирту (рис. 1).

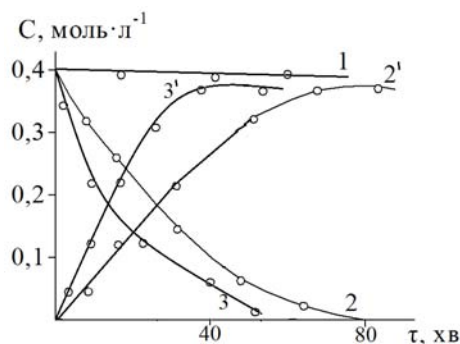
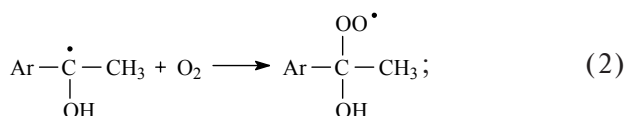
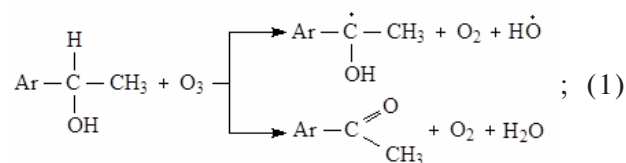
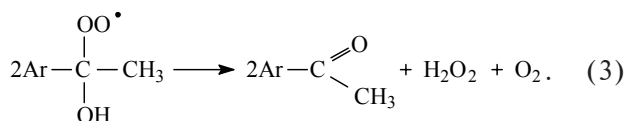


Рис. 1. Кінетика окиснення 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу озонповітряною сумішшю в оцтовій кислоті: витрата 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу (1, 2, 3); накопичення 4-нітроацетофенону (2', 3') при 283 К;  $[\text{O}_3]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>;  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,04$  моль·л<sup>-1</sup>,  $\omega = 30$  л·год<sup>-1</sup>,  $V_p$  (об'єм реакційної маси) = 10 мл. 1 – окиснення спирту молекулярним киснем; 2, 2' – окиснення спирту озonom; 3, 3' – каталітичне окиснення спирту озonom

Характерно, що на відміну від реакції озонування етилбензену, коли переважає атака за бензеновим кільцем [6], 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанол окиснюється озonom лише за бічним ланцюгом з утворенням 4-нітроацетофенону:

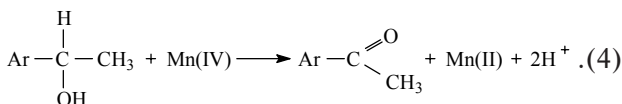




Окиснення стає можливим за причини високого редокс-потенціалу озону (2,04 для  $\text{O}_3$  проти 1,86 мВ для  $\text{O}_2$ ). Утворений за реакцією (1) радикал далі в атмосфері, де переважає кисень, перетворюється у відповідний ацетофенон [6].

Введення в окисну систему манган(II) ацетату не впливає на селективність окиснення за бічним ланцюгом, вихід 4-нітроацетофенону залишається на рівні 98%, проте суттєво прискорює швидкість окиснення. Так, при співвідношенні  $[\text{спирт}]:[\text{Mn}(\text{OAc})_2]=1:0,1$  швидкість окиснення спирту і накопичення ацетофенону зростають майже втричі (рис. 1).

Для уточнення ролі каталізатора [8] при озонуванні 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу була досліджена реакція спирту з манган(IV) ацетатом в середовищі оцтової кислоти при температурі 283 К. Було показано, що в атмосфері азоту продуктом окиснення є 4-нітроацетофенон. При ступені перетворення 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу 15% на моль перетвореного субстрату витрачається приблизно один моль  $\text{Mn}(\text{IV})$ , що відповідає наступній схемі перетворення:



Кінетичні особливості реакції (4) наведено на рис. 2, з якого видно, що у температурному інтервалі 283–343 К концентрація  $\text{Mn}(\text{IV})$  у системі (а, отже, і концентрація спирту) на початку швидко знижується, а потім реакція гальмується. Ступінь відновлення мангану, за яким гальмується реакція, перш за все, залежить від температури процесу: чим вища температура, тим вищий ступінь перетворення мангану. Наприклад, при температурі 288 К окиснення спирту зупиняється при ступені перетворення  $\text{Mn}(\text{IV})$  20%, а при температурі 343 К – 65%. Дослідження, за якими в певний момент часу в систему вводили манган(II) ацетат, свідчать про те, що реакція відновлення  $\text{Mn}(\text{IV})$ , тобто окиснення 4-нітро- $\alpha$ -фенілацетату (4), гальмується появою у системі  $\text{Mn}(\text{II})$ .

Швидкість відновлення  $\text{Mn}(\text{IV})$  залежить від його вихідної концентрації і концентрації спирту у першому ступені, а також зворотно пропорційно до концентрації  $\text{Mn}(\text{II})$ :

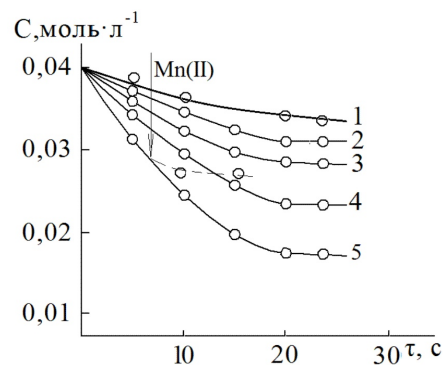


Рис. 2. Кінетичні криві витрати  $\text{Mn}(\text{IV})$  в реакції з 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолом в оцтовій кислоті при температурах: 283 (1), 288 (2), 303 (3), 323 (4), 343 К (5).  $[\text{Mn}(\text{IV})]_0=0,04$  моль-л<sup>-1</sup>;  $[\text{ArCH}(\text{OH})\text{CH}_3]_0=0,4$  моль-л<sup>-1</sup>

$$[\text{Mn}^{4+}] = [\text{Mn}^{4+}]_0 \times \left( \frac{K[\text{Ar}_0\text{H}]_0 \tau + [\text{Mn}^{4+}] - [\text{Mn}^{4+}]_0}{[\text{Mn}^{2+}]_0} \right). \quad (5)$$

За даними рис. 2 були розраховані константи швидкості реакції 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу з  $\text{Mn}(\text{IV})$  в температурному інтервалі 283–343 К, а також кінетичні параметри цих реакцій (табл. 1).

Розрахунки констант швидкості реакції 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу з  $\text{Mn}(\text{IV})$  при різних температурах виконували як для реакцій загального другого порядку з використанням початкових ділянок кінетичних кривих витрати мангану (рис. 2) [9].

З даних табл. 1 випливає, що прискорення реакції окиснення 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу в присутності  $\text{Mn}(\text{II})$  пов'язано з більш високою швидкістю залучення в окиснення спирту за реакцією з  $\text{Mn}(\text{IV})$ , а відсутність за умов дослідів гальмування реакції окиснення  $\text{Mn}(\text{II})$  – відсутністю в системі відновної форми мангану за рахунок його швидкого окиснення озоном до  $\text{Mn}(\text{IV})$ .

Результати досліджень макрокінетики процесу окиснення 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу наведено у табл. 2, з якої видно, що при температурі 283 К, яка є оптимальною, варіювання концентрації реагентів і каталізатора за досліджених умов суттєво не впливає на селективність окиснення за 4-нітроацетофеноном, але помітно відбивається на швидкості реакції, яка пропорційна концентрації озону у першому ступені, а концентраціям металу і субстрату у ступені 0,5, і описується наступним рівнянням (рис. 3):

Таблиця 1

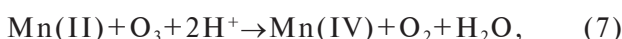
Кінетичні параметри реакцій каталітичного циклу окиснення 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу.  $[\text{ArOH}]_0=0,4$  моль·л<sup>-1</sup>;  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]=0,04$  моль·л<sup>-1</sup>;  $[\text{O}_3]=5,2 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>

Сполука	$k^*$ , л·(моль·с) <sup>-1</sup>	$r_0$ , моль·(л·с) <sup>-1</sup>	T, К	E, кДж·моль <sup>-1</sup>	A, л·(моль·с) <sup>-1</sup>
Mn(II)+O <sub>3</sub>	$1,9 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^{-2}$	283	42,2	$1,1 \cdot 10^{12}$
ArOH+O <sub>3</sub>	0,8	$0,5 \cdot 10^{-4}$	283	83,3	$0,2 \cdot 10^2$
ArOH+Mn(IV)	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	283	19,2	$1,01 \cdot 10^2$
	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	288		
	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	303		
	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$12,8 \cdot 10^{-4}$	323		
	$12,0 \cdot 10^{-2}$	$19,2 \cdot 10^{-4}$	343		

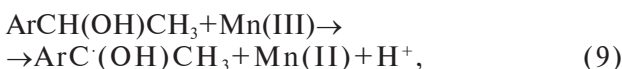
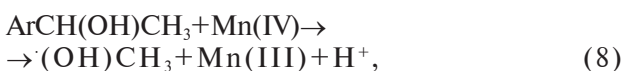
Примітка: \* – ефективні константи швидкості.

$$r_0 = k_{\text{еф}} [\text{O}_3]_0 [\text{ArOH}]^{0,5} [\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0^{0,5}. \quad (6)$$

З рис. 4 знайдено, що на окиснення 1 моль спирту необхідно 0,5 моль озону. Таке співвідношення за реагентами задовільно узгоджується з наступною схемою утворення Mn(IV):



та схемами відновлення Mn(IV) до Mn(II):



або з сумарною схемою окиснення, отриманою з рівнянь (6), (7) та (8):

$$r_0 = k_{\text{еф}} [\text{O}_3]_0 [\text{ArOH}]^{0,5} [\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0^{0,5}. \quad (10)$$

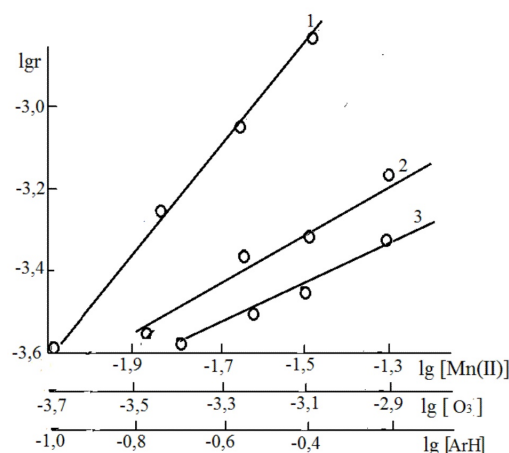


Рис. 3. Залежність швидкості окиснення 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу від концентрації озону (1), манган(II) ацетату (2) та субстрату (3).  $[\text{ArOH}]_0=0,4$  моль·л<sup>-1</sup>;  $[\text{Mn(II)}]_0=0,04$  моль·л<sup>-1</sup>;  $[\text{O}_3]=5,2 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>; T=283 К

Таблиця 2

Макрокінетичні дані окиснення 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу озонотеплітною сумішшю при різних температурах

T, К	Концентрація, моль·л <sup>-1</sup>			$r \cdot 10^{-4}$ , моль·(л·с) <sup>-1</sup>	Вихід 4-нітроацетофенону, %
	4-нітро- $\alpha$ -фенілетанол	O <sub>3</sub> ·10 <sup>-4</sup>	Mn(OAc) <sub>2</sub>		
283	0,1	5,2	0,04	2,78	96,0
283	0,2	5,2	0,04	3,70	98,0
283	0,4	5,2	0,04	5,10	98,0
283	0,8	5,2	0,04	6,60	98,0
283	0,4	2,0	0,04	2,95	98,0
283	0,4	3,5	0,04	3,90	98,0
283	0,4	6,7	0,04	8,70	98,0
283	0,4	5,2	0,01	2,20	98,0
283	0,4	5,2	0,02	2,90	98,0
283	0,4	5,2	0,08	8,30	98,0
288	0,4	5,2	0,04	5,80	96,2
303	0,4	5,2	0,04	8,33	94,1
323	0,4	5,2	0,04	10,25	92,0

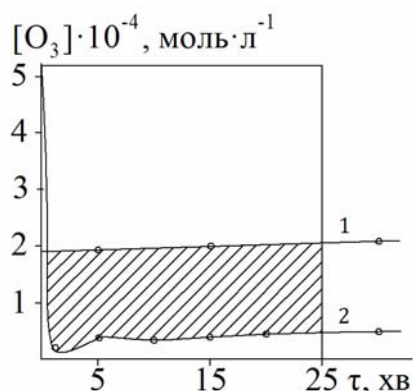


Рис. 4. Озонограма поглинання озону в реакції з 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолом у розчині оцтової кислоти: 1 – крива поглинання озону ацетатним розчином Mn(IV); 2 – крива поглинання озону 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолом та ацетатним розчином Mn(IV). Час 25 хв, температура 283 К

Швидкість окиснення спирту залежить від температури, а саме, з підвищенням температури з 283 до 303 К вона зростає вдвічі, при цьому окиснення супроводжується зниженням селективності окиснення за 4-нітроацетофеноном з 98% до 92%, що пов'язано з прискоренням швидкості подальшого окиснення кетона.

#### Висновки

Встановлено, що на відміну від реакції озонування етилбензену, коли переважає атака за бензеновим кільцем, 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанол окиснюється озonom лише за бічним ланцюгом з утворенням 4-нітроацетофенону з виходом 98%.

Показано, що при температурі 283 К наявність у системі манган(II) ацетату майже не впливає на селективність окиснення за 4-нітроацетофеноном, яка як і за умов некаталітичного озонування, досягає 98%, проте суттєво прискорює швидкість окиснення.

Вивчено кінетичні особливості реакції 4-нітро- $\alpha$ -фенілетанолу з Mn(IV). В температурному інтервалі 283–343 К концентрація каталізатора у системі на початку швидко знижується, а потім реакція гальмується. Ступінь відновлення мангану, за яким гальмується реакція, перш за все, залежить від температури процесу: чим вища температура, тим вищий ступінь перетворення мангану. Швидкість відновлення Mn(IV) залежить від його вихідної концентрації і концентрації спирту у першому ступені, а також обернено пропорційна концентрації Mn(II).

Показано, що при температурі 283 К, яка є оптимальною, варіювання концентрації реагентів

і каталізатора у вивчених умовах суттєво не впливає на селективність окиснення за 4-нітроацетофеноном, але помітно відбивається на швидкості реакції, яка пропорційна концентрації озону у першому ступені, а концентраціям металу і субстрату у ступені 0,5.

Швидкість окиснення спирту залежить від температури, а саме, з її підвищенням з 283 до 303 К, вона зростає вдвічі, при цьому окиснення супроводжується зниженням селективності окиснення за 4-нітроацетофеноном з 98% до 92%, що пов'язано з прискоренням швидкості подальшого окиснення кетону.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Tevyashova A.N.* Recent trends in synthesis of chloramphenicol new derivatives // *Antibiotics*. – 2021. – Vol.10. – No. 5. – Art. No. 370.
2. *Oxidation of 4-nitroethylbenzene to 4-nitroacetophenone* / Zhao W.B., She Y.B., Wang P., Li L.S., Zhang Y.H. // *J. Beijing Univ. Technol.* – 2012. – Vol.38. – P.773-778.
3. *Oxidation of alkylaromatics to aromatic ketones catalyzed by metalloporphyrins under the special temperature control method* / Pan W., Yuanbin S., Haiyan F., Wenbo Z., Meng W. // *Can. J. Chem.* – 2014. – Vol.92. – P.1059-1065.
4. *p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone* / Pan H., Li S., Shu M., Ye Y., Cui Q., Zhao Z. // *Science Asia*. – 2018. – Vol.44. – P.212-217.
5. *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.
6. *Кулешова Т.С., Галстян А.Г.* Рідиннофазне озонування етилбензену // *Питання хімії та хім. технол.* – 2019. – № 3. – С.17-21.
7. *Каталітичне окиснення 4-нітроетилбензену озonom в оцтовій кислоті* / Галстян А.Г., Баула О.П., Бушуєв А.С., Галстян Г.А. // *Питання хімії та хім. технол.* – 2022. – № 2. – С.38-42.
8. *Потапенко Е.В., Ісаєнко І.П.* Каталітичне окиснення м-ксилолу озonom у рідкій фазі // *Питання хімії та хім. технол.* – 2023. – № 1. – С.82-88.
9. *Steinfeld J.I., Francisco J.S., Hase W.L.* Chemical kinetics and dynamics (2nd edition). – Pearson, 1998. – 528 p.

Надійшла до редакції 25.07.2023

**CATALYTIC OXIDATION OF 4-NITRO- $\alpha$ -PHENYLETHANOL BY OZONE IN ACETIC ACID SOLUTION***A. Galstyan*

National University of Bioresources and Nature Management of Ukraine, Kyiv, Ukraine

e-mail: aggaalst@nubip.edu.ua

For the first time, a systematic study of kinetic features of the reaction of 4-nitro- $\alpha$ -phenylethanol (an intermediate product of oxidation of 4-nitroethylbenzene) with ozone was conducted. The results of the work showed the ways to transform 4-nitro- $\alpha$ -phenylethanol into 4-nitroacetophenone. It was shown that unlike the reaction of ethylbenzene ozonation when the attack by benzene ring prevails, 4-nitro- $\alpha$ -phenylethanol was oxidized by ozone only by the lateral chain with the formation of 4-nitroacetophenone with the yield of 98%. The presence of manganese (II) acetate did not affect the selectivity of oxidation by the lateral chain and the yield of 4-nitroacetophenone remained 98%, however the oxidation rate increased almost three times. To find out this fact, the kinetics of the reaction of alcohol with manganese (IV) acetate in acetic acid was studied at the temperature of 283 K. It was shown that 4-nitroacetophenone is the reaction product in the atmosphere of nitrogen. At the conversion of 4-nitro- $\alpha$ -phenylethanol of 15% per mole of the converted substrate, it was consumed about one mole of Mn (IV). In the temperature range of 283–343 K, the concentration of Mn(IV) in the system at the reaction beginning was rapidly reduced, and then the reaction was inhibited. The degree of recovery of manganese, which inhibited the reaction, depended primarily on the temperature: the higher is the temperature, the higher is the degree of manganese transformation. The rate of Mn(IV) recovery was influenced by its initial concentration and the concentration of alcohol in the first stage, whereas it was inversely proportional to the concentration of Mn(II). In the process of oxidation of 4-nitro- $\alpha$ -phenylethanol by ozone at a temperature of 283 K, which is optimal, the variation of the concentrations of reagents and catalyst under studied conditions did not affect the selectivity of oxidation with respect of 4-nitroacetophenone, but was markedly reflected at the reaction rate. The reaction rate was proportional to the concentration of ozone raised to the first power and the concentrations of metal and substrate raised to the power of 0.5. The rate of oxidation of alcohol depended on the temperature: it increases twice with an increase in the temperature from 283 K to 303 K, oxidation being accompanied by a decrease in the oxidation selectivity with respect of 4-nitroacetophenone from 98% to 92%, which is associated with the acceleration of the rate of further oxidation of ketone.

**Keywords:** oxidation; ozone; 4-nitro- $\alpha$ -phenylethanol; 4-nitroacetophenone; kinetics; acetic acid; manganese(II) acetate.

**REFERENCES**

1. Tevyashova AN. Recent trends in synthesis of chloramphenicol new derivatives. *Antibiotics*. 2021 10(4): 370. doi: 10.3390/antibiotics10040370.
2. Zhao WB, She YB, Wang P, Li LS, Zhang YH. Oxidation of 4-nitroethylbenzene to 4-nitroacetophenone. *J Beijing Univ Technol*. 2012; 38: 773-778.
3. Pan W, Yuanbin S, Haiyan F, Wenbo Z, Meng W. Oxidation of alkylaromatics to aromatic ketones catalyzed by metalloporphyrins under the special temperature control method. *Can J Chem*. 2014; 92(11): 1059-1065. doi: 10.1139/cjc-2014-0167.
4. Pan H, Li S, Shu M, Ye Y, Cui Q, Zhao Z. p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone. *ScienceAsia*, 2018; 44: 212-217. doi: 10.2306/scienceasia1513-1874.2018.44.212.
5. 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.
6. Kulyeshova TS, Galstyan AG. Ridynnofazne ozonuvannya etylbenzenu [Liquid-phase ozonation of ethylbenzene]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019; (3): 17-21. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2019-124-3-17-21.
7. Galstyan A, Baula O, Bushuyev A, Galstyan G. Katalitychne oksynennya 4-nitroethylbenzenu ozonom v otstovii kysloti [Catalytic oxidation of 4-nitroethylbenzene by ozone in acetic acid]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2022; (2): 38-42. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2022-141-2-38-42.
8. Potapenko EV, Isaenko IP. Katalitychne oksynennia m-ksylolu ozonom u ridkii fazi [Catalytic oxidation of m-xylene by ozone in the liquid phase]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2023; (1): 82-88. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2023-146-1-82-88.
9. Steinfeld JI, Francisco JS, Hase WL. *Chemical kinetics and dynamics* (2nd edition). Pearson; 1999. 518 p.