

УДК 542.943:541.124-145.15:547.536.214

*Е.В. Потапенко, І.П. Ісаєнко***ОКИСНЕННЯ МЕТИЛБЕНЗЕНІВ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ В ПРИСУТНОСТІ МАНГАН(ІІ)БРОМІДНОГО КАТАЛІЗАТОРА****ДЗ «Луганський національний університет імені Тараса Шевченка», м. Полтава, Україна**

В даній роботі досліджено проблему селективної окисдації метилбензенів озonom в рідкій фазі. Встановлено, що озонування метилбензенів в оцтовій кислоті в присутності ацетату Mn(II) та NaBr є малоефективним: реакція супроводжується переважною деструкцією ароматичної системи. Показано, що використання системи «CH₃COOH–H₂SO₄» дозволяє скеровувати процес в бік окиснення метильної групи. В цих умовах спостерігається суттєве зростання швидкості та селективності процесу. Знайдено, що характерною рисою манган(ІІ)бромідного каталізу є відсутність помітної кількості ароматичних спиртів серед продуктів окиснення метилбензенів. Процес перебігає через стадію утворення альдегідів в якості проміжних продуктів реакції. Досліджено основні стадії каталітичного циклу. Встановлено кінетичні параметри взаємодії O₃ з манган(ІІ)бромідним каталізатором та Mn³⁺ з метиларенами в присутності броміду натрію. Запропоновано механізм каталізу, відповідно до якого озон реагує з комплексом Mn(II)Br[–], а селективне окиснення відбувається при взаємодії субстрату з Mn²⁺Br[–]. Знайдено, що максимальна селективність окисдації досягається при співвідношенні складників каталізатора [Br[–]]/[Mn²⁺]=1,1.

Ключові слова: озон, окисдація, каталіз, метилбензен, ацетат Mn(II), бромід натрію, оцтова кислота.

DOI: 10.32434/0321-4095-2025-158-1-86-93**Вступ**

Розвиток процесів окисдації алкіларенів озonom залежить від здатності керувати швидкістю та селективністю реакцій [1,2]. Гомогенний каталіз сполуками перехідних металів має важливе значення в запобіганні деструктивній дії озону та дозволяє спрямувати реакцію в бік функціоналізації алкільної групи з утворенням оксигенвмісних сполук [3,4]. Автори досліджень [5,6] відмічають наявність синергетичного ефекту при спільному використанні бромідів лужних металів і сполук перехідних металів, який позитивно впливає на кінетичні параметри та селективність озонолітичних реакцій в оцтовій кислоті. З іншого боку, каталітична активність перехідних металів сильніше проявляється при озонуванні алкіла-

ренів в системі «оцтова кислота–сильна кислота» [3]. Наразі використання металобромідного каталізатора в системі «оцтова кислота–сильна кислота» у літературі практично не обговорювалося [7].

Отже, для розробки нових селективних методів синтезу кисеньвмісних сполук актуальне значення мають дослідження кінетики і механізму реакцій озону з метилбензенами в системі «CH₃COOH–H₂SO₄» у присутності манган(ІІ)-бромідного каталізатору.

Методика експерименту

Окиснення метилбензенів проводили в скляному герметичному термостатованому реакторі, забезпеченому швидкохідною турбінною мішалкою і барботером діаметром 3 мм. При пра-

© Е.В. Потапенко, І.П. Ісаєнко, 2025



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/>).

Е.В. Potapenko, І.Р. Isayenko

цюючій мішалці в реактор завантажували розраховану кількість розчинника та реагентів і подавали озонופовітряну суміш. При швидкості обертання мішалки $29,2 \text{ c}^{-1}$ і швидкості подачі озонופовітряної суміші $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ л/с}$ окиснення перебігало в кінетичній ділянці.

Концентрацію озону на виході з реактора в газовій фазі визначали спектрофотометрично за поглинанням в інтервалі 254–259 нм, концентрацію Mn(III) в реакційній суміші визначали за методикою, яку наведено в [8].

Методики визначення констант швидкостей взаємодії озону з компонентами каталітичної системи наведено в роботі [3].

Ідентифікацію та кількісний аналіз бензойних і фталевих кислот, метилбензенів та альдегідів, які містять карбоксильні групи, проводили методом газорідинної хроматографії у вигляді метилових ефірів на колонці довжиною $1 \times 2 \text{ мм}$, заповненою носієм – хромосорб W, з нанесеною на нього нерухомою фазою апіезону L в кількості 10% від маси носія.

Для контролю за поточною концентрацією толуену, нітротолуенів та кисеньвмісних продуктів їх окиснення використовувалася колонка довжиною $3 \times 2 \text{ мм}$, заповнена носієм – «Інертон AW-DMCS», з нанесеною на нього нерухомою фазою SE-30 в кількості 5% від маси носія.

Методику метилування наведено у роботі [8].

Результати та їх обговорення

Попередньо на прикладі толуену та його нітропохідних було встановлено, що при окисдації метилбензенів озonom в оцтовій кислоті використання як ацетату Mn(II), так і використання суміші ацетату Mn(II) та NaBr є малоефективним. Незважаючи на те, що з перших хвилин озонування в системі накопичується окисдована форма каталізатора (розчин набуває коричневого кольору), реакція протікає з дуже низькою селективністю. За цих умов добавка броміду практично не впливає на вихід карбонових кислот (табл. 1).

Зовсім по-іншому реалізується окиснення метилбензенів озonom у присутності манган(II)-бромідного каталізатора в системі « $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ ». Порівняно з каталізом ацетатом Mn(II), добавка NaBr приводить до суттєвого зростання швидкості та селективності реакції (рис. 1), а у випадку ізомерних ксиленів, і до зростання глибини окиснення (кінцевим продуктом реакції є фталева кислота) (табл. 1). При цьому візуально утворення окисдової форми каталізатора можна помітити лише після того, як прореагує практично весь субстрат (відбувається зміна кольору розчину). Припинення подачі озону призводить

Таблиця 1
Вихід ароматичних карбонових кислот при вичерпному окисненні метилбензенів озonom в оцтовій кислоті.
[ArCH₃]=0,4 моль/л, [O₃]= $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л

[H ₂ SO ₄], моль/л	[Mn(II)], моль/л	[NaBr], моль/л	Вихід, %	
			t=20 ⁰ C	t=60 ⁰ C
толуен				
—	0,14	—	19,2	24,6
1,2	0,14	—	70,6	82,5
—	0,1	0,11	20,3	24,2
1,2	0,1	0,11	82,4	94,3
4-нітротолуен				
—	0,14	—	31,2	36,8
1,2	0,14	—	79,2	91,2
—	0,1	0,11	30,8	38,5
1,2	0,1	0,11	88,2	96,5
3-нітротолуен				
—	0,14	—	25,5	31,3
1,2	0,14	—	76,7	88,6
—	0,1	0,11	26,4	33,8
1,2	0,1	0,11	87,5	96,1
2-нітротолуен				
—	0,14	—	21,3	29,6
1,2	0,14	—	60,3	75,8
1,2	0,1	0,11	69,6	81,4
3,4-динітротолуен				
—	0,14	—	37,3	54,2
1,2	0,14	—	81,5	91,3
—	0,1	0,11	38,1	52,8
1,2	0,1	0,11	89,3	96,7
м-ксилен				
1,2	0,14	—	71,2/3,4*	70,2/12,1*
1,2	0,1	0,11	79,5**	90,8**
п-ксилен				
1,2	0,14	—	70,6/4,5*	74,5/13,4*
1,2	0,1	0,11	80,2**	92,6**
о-ксилен				
1,2	0,14	—	51,3/1,6*	60,8/8,5*
1,2	0,1	0,11	61,8**	74,2**

Примітки: * – наведено кількість толуїлової/фталевої кислот; ** – наведено кількість фталевої кислоти.

до зупинки окиснення.

Характерною рисою манган(II)бромідного каталізу є відсутність помітної кількості ароматичних спиртів серед продуктів окиснення метилбензенів. Процес перебігає через стадію утворення альдегідів в якості проміжних продуктів реакції (рис. 2). В реакційній суміші присутні сліди бензилбромідів.

Для з'ясування механізму селективної дії манган(II)бромідного каталізатора важливим етапом є дослідження кінетичних характеристик ос-

новних стадій каталітичного циклу.

Реакція озону з каталізатором

В процесі досліджень були встановлено наступні закономірності:

– при озонуванні системи «CH₃COOH–H₂SO₄–Mn(II)–NaBr» оксидат з перших хвилин реакції набуває коричневого кольору;

– подача озону в систему «CH₃COOH–H₂SO₄–Mn(II)» приводить до швидкої зміни кольору розчину з прозорого на темно-бузковий. Швидкість витрачання озону (рівняння (1)) лінійно залежить від концентрації реагуючих речовин (рис. 3);

– у процесі окисації системи «CH₃COOH–H₂SO₄–NaBr» озоном колір реакційної суміші залишався прозорим. Кінетика реакції підпорядковується бімолекулярному закону (рівняння (2)) і має перший порядок по кожній з реагуючих сполук (рис. 3).

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k[Mn^{2+}][O_3], \quad (1)$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k[Br^-][O_3] \quad (2)$$

Враховуючи існуючі уявлення [5–7,9,10] щодо взаємодії озону з компонентами каталізатора, можна запропонувати наступну схему витрачання озону:

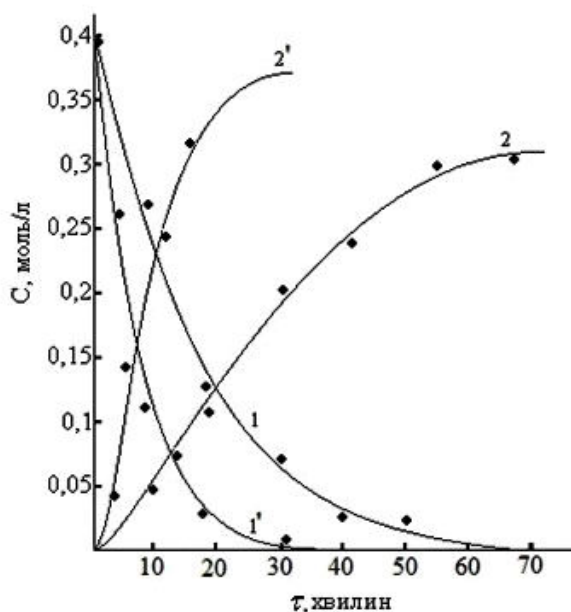
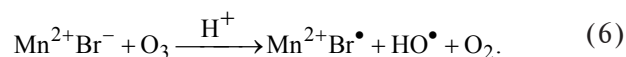
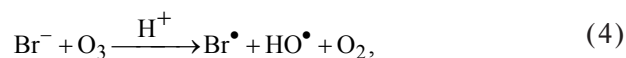
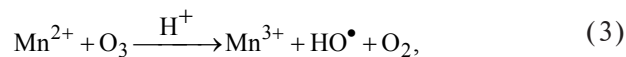


Рис. 1. Кінетичні криві витрачання толуену (1, 1') та накопичення бензойної кислоти (2, 2') при озонуванні в системі «CH₃COOH–H₂SO₄» при 60°C за присутності: 0,14 моль/л ацетату Mn(II) (1, 2); 0,10 моль/л ацетату Mn(II) та 0,11 моль/л NaBr (1', 2'). [O₃]=4·10⁻⁴ моль/л, [H₂SO₄]=1,2 моль/л

ну:



Отримані закономірності і аналіз кінетичних параметрів реакцій (3) та (4) (табл. 2) вказують на високу вірогідність взаємодії озону не з індивідуальними сполуками Mn(II) або Br⁻, а з комплексом Mn(II)Br⁻ (реакція (6)), можливість утворення якого розглядалося в роботах [5–7,11,12].

В іншому випадку озон мав би реагувати з іонами броміду (реакція (4)) (оскільки k₍₄₎ на порядок вище k₍₃₎), і зміна кольору розчину мала б

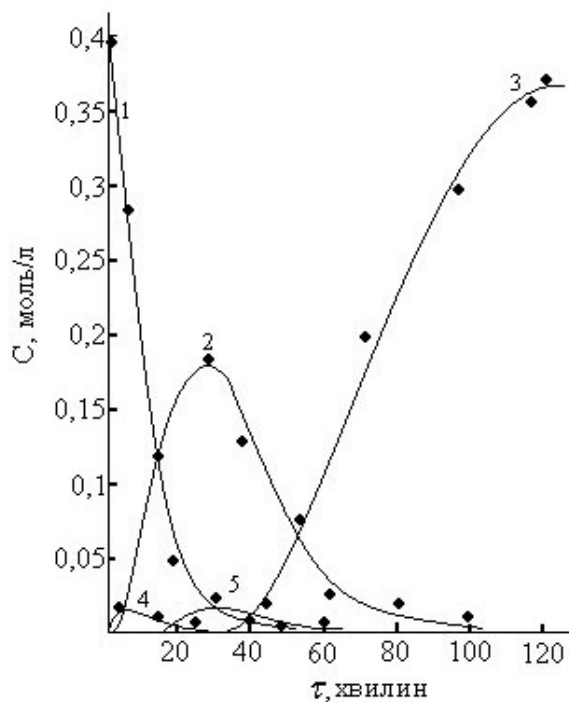


Рис. 2. Окиснення м-ксилену озonom в оцтовій кислоті за присутності ацетату Mn(II), броміду натрію і сульфатної кислоти при 60°C. [H₃CArCH₃]=0,4 моль/л, [H₂SO₄]=1,2 моль/л, [O₃]=4·10⁻⁴ моль/л, [Mn(II)]=0,11 моль/л, [NaBr]= 0,1 моль/л. 1 – м-ксилол; 2 – м-толуїлова кислота; 3 – терефталєва кислота; 4 – м-толуїловий альдегід; 5 – м-карбоксибензальдегід

Таблиця 2
Швидкість поглинання озону в реакції з компонентами метал(II)бромідного каталізатора при 20°C в системі «CH₃COOH–H₂SO₄». [H₂SO₄]=1,2 моль/л

Концентрація реагуючих сполук $\times 10^4$, моль/л			W_{O_3} , моль/(л·с)	k_{O_3} , л/(моль·с)
[O ₃]	[Mn(II)]	[NaBr]		
4,00	1,20	–	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^2$
4,00	–	1,30	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^3$
4,00	1,20	1,30	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^2$
4,00	1,40	1,50	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^2$
4,00	1,10	1,20	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^2$
4,00	0,90	1,00	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^2$
4,00	0,65	0,70	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^2$

місце лише після того, як прореагувала б значна частина Br[–]. Однак, на практиці колір оксидату змінюється з перших секунд подачі O₃.

Отже, виходячи з припущень, що ацетат Mn(II) утворює з NaBr комплекс (реакція (5)), було досліджено вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість поглинання O₃ при взаємодії з Mn(II)Br[–]. Отримані результати показали, що реакція перебігає за бімолекулярним законом і має перший порядок за іоном і Mn(II)Br[–]

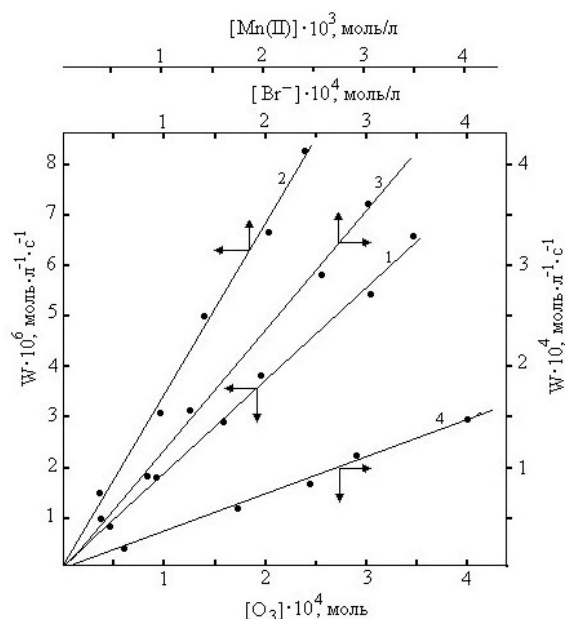


Рис. 3. Залежність початкової швидкості витрачання озону в оцтовій кислоті при 20°C в реакції з Mn(II): від [O₃] ([Mn(II)]=1,5·10^{–3} моль/л) (1) та від Mn(II) ([O₃]=2,5·10^{–5} моль/л) (2); залежність початкової швидкості витрачання озону в реакції з Br[–] в оцтовій кислоті при 20°C: від [O₃] ([Br[–]]=1,3·10^{–4} моль/л) (3) та від [Br[–]] ([O₃]=4·10^{–4} моль/л) (4). [H₂SO₄]=1,2 моль/л

(рис. 4, рівняння (7)). Значення константи швидкості наведено в табл. 2.

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k[O_3][Mn^{2+}Br^-] \quad (7)$$

Реакція окисованої форми мангану з метилбензенами за присутності NaBr

Основними продуктами окиснення метилбензенів в системі «CH₃COOH–H₂SO₄» окисованою формою металу в присутності бромід-іонів в атмосфері N₂ є відповідні ароматичні бензилброміди, в значно меншій кількості накопичуються ацетати спиртів, спирти та альдегіди (табл. 3). В атмосфері O₂ реакція супроводжується переважним утворенням карбонільних сполук (табл. 3).

Початкова швидкість витрачання метиларенів лінійно залежить від концентрації реагуючих речовин (рис. 5):

$$-\frac{d[ArCH_3]}{dt} = k[ArCH_3][Mn^{3+}][Br^-] \quad (8)$$

Утворення бензилбромідів при взаємодії метиларенів з Mn³⁺ за присутності броміду натрію в атмосфері N₂ може бути реалізовано в рамках наступних реакцій [5–7,12,13]:

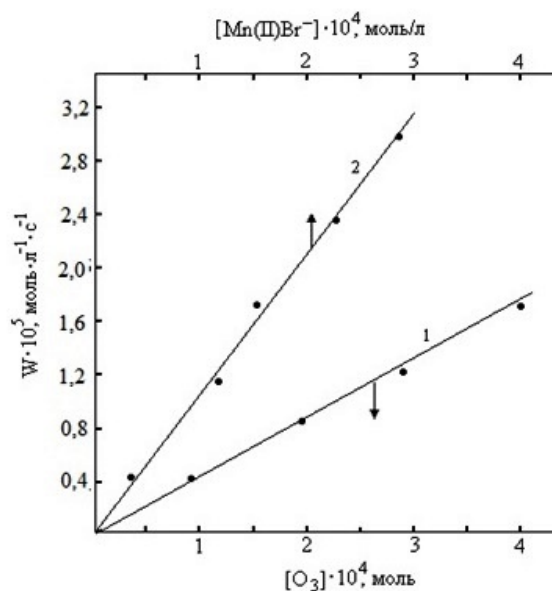
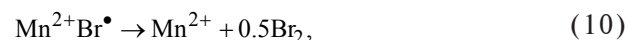
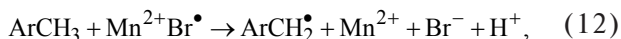
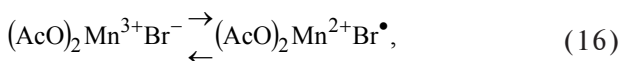
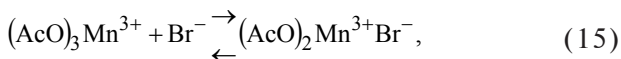


Рис. 4. Залежність початкової швидкості витрачання озону в реакції з Mn(II)Br[–] в оцтовій кислоті при 20°C в присутності H₂SO₄: від [O₃] при [Mn(II)Br[–]]=1,5·10^{–4} моль/л (1) та від [Mn(II)Br[–]] при [O₃]=4·10^{–4} моль/л (2)



Для з'ясування механізму впливу іонів бромиду на швидкість процесу слід детально розглянути наведені реакції. Аналіз кінетичних кривих, наведених на рис. 6, свідчить, що окисація метилбензенів за рахунок реакції (11) є мало ймовірною через низьку активність іонів Mn^{3+} порівняно з їх реакційною здатністю в присутності броміду.

Передбачається [13,14], що окисненню іонів бромиду передують швидкий обмін лігандів AcO^- на Br^- (реакція (15)) з подальшим перетинанням електрону у внутрішній координаційній сфері іона металу (утворення манган(II)бромідного радикалу) (реакція (16)). Вихід з неї атому бромиду веде до утворення молекули Br_2 (реакції (17) і (18)).



Для визначення можливості реалізації бромидування метилбензену (реакція (14)) на прикладі толуену було досліджено його взаємодію з молекулярним бромом в системі « $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ » при 20°C. Для більш повного моделювання умов бромидування, що існують в процесі окиснення, реакція проводилась зі штучною сумішшю, яка містила Br_2 (0,07 моль/л), бромід натрію (0,12 моль/л), Mn(II) (0,1 моль/л) та толуен (0,1 моль/л). Результати досліджень показали, що впродовж 30 хвилин реагує лише близько 1% субстрату.

Отже, виконаний аналіз вказує на те, що окиснення метиларенів проходить за механізмом, в якому ключову роль відіграє манган(II)бромідний радикал (реакції (9)–(11)). Відсутність помітної кількості молекулярного бромиду в продуктах окиснення є підтвердженням домінування реакції $\text{Mn}^{2+}\text{Br}^\bullet$ з субстратом над його розпадом на Mn^{2+} та Br_2 .

На підставі здійснених досліджень було розраховано константи швидкості (k_{12}) реакції взаємодії метилбензенів з окисованою формою мангану в присутності бромід-іону (табл. 4). При цьому допускалося, що, по-перше, субстрат витрачається в реакції з $\text{Mn}^{2+}\text{Br}^\bullet$; по-друге, на утворення металобромідного радикала витрачається 100% Mn^{3+} .

В атмосфері O_2 кінетичні параметри реакції не змінюються, що вказує на відсутність впливу кисню на стадію, яка визначає швидкість процесу. Утворення карбонільних сполук забезпечує-

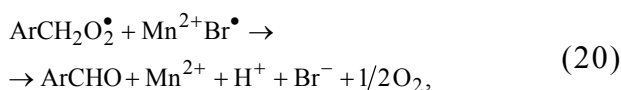
Таблиця 3

Окиснення алкіларенів окисованою формою металу в оцтовій кислоті в атмосфері N_2 в присутності NaBr при 20°C. $[\text{ArCH}_3]=0,1$ моль/л, $[\text{Mn(III)}]=0,25$ моль/л, $[\text{Br}^-]=0,27$ моль/л

Атмосфера	Час окиснення, хв	Ступінь перетворення, %	Вихід продуктів* (в розрахунку на метиларен, що прореагував), %				
			I	II	III	IV	V
толуен							
N ₂	30	74,8	88,7	5,6	0,3	0,8	–
O ₂	30	75,1	–	0,2	8,5	73,8	12,3
4-нітротолуен							
N ₂	45	71,8	94,2	3,4	0,3	0,3	–
3-нітротолуен							
N ₂	45	69,7	93,9	3,2	0,2	0,2	–
O ₂	45	70,8	–	0,4	7,4	72,4	13,2
п-ксилен							
N ₂	30	75,2	92,6	2,9	0,6	0,8	–
O ₂	30	76,5	–	0,3	8,6	74,2	11,8

Примітка: * – I – метил бромід; II – ацетат спирту; III – спирт; IV – альдегід; V – кислота.

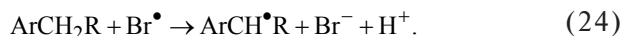
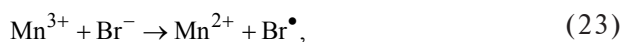
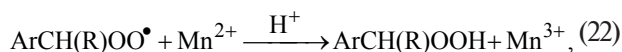
ся протіканням реакцій за участю пероксидного радикала:



Механізм каталітичної оксидації озоном

Детальне дослідження основних стадій каталітичного циклу вказує на те, що висока ефективність сполук ацетату Mn(II) в присутності NaBr при озонуванні метилбензенів у системі « $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ » пов'язана з утворенням комплексу $\text{Mn}^{2+}\text{Br}^\bullet$ (реакції (5)–(6)), який здатний залучати субстрат до окиснення з більш високою швидкістю ніж Me^{3+} (табл. 3).

З іншого боку, не можливо не звернути увагу на ряд досліджень [14,15], що присвячені використанню метал(II)бромідного каталізатора при окисненні алкілбензенів молекулярним киснем і в яких акцентується увага на реалізацію авто-окиснення через стадію утворення бром-радикала:



На відміну від окиснення O_2 , озон сам по собі здатен з високою швидкістю утворювати $\text{Br}^\bullet$ в реакції з бромід-іоном (реакція (4)), однак за відсутності іонів металу озонування переважно супроводжується руйнуванням ароматичної системи (табл. 4). Отже, цей факт можна розглядати як додатковий аргумент на користь теорії ініціювання селективного окиснення за участю манганбромідного радикалу.

Необхідний надлишок NaBr ($[\text{Br}^-]/[\text{Mn}^{2+}]=1,1$) у вихідній суміші забезпечує компенсацію можливих втрат за рахунок винесення молекулярного броду (реакція (10)) із зони реакції або його участі в утворенні ароматичних алкілбромідів (реакції (13)–(14)).

Зниження селективності окиснення при високій концентрації броміду (табл. 5) може бути пов'язано із утворенням комплексів з високим вмістом броду, які на відміну від монобромідів мають низьку реакційну здатність [11].

Висновки

В результаті здійснених досліджень встановлено, що використання броміду натрію при оксидації метиларенів в системі « $\text{Mn(II)}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ » значною мірою підвищує швидкість та селективність реакції, а у

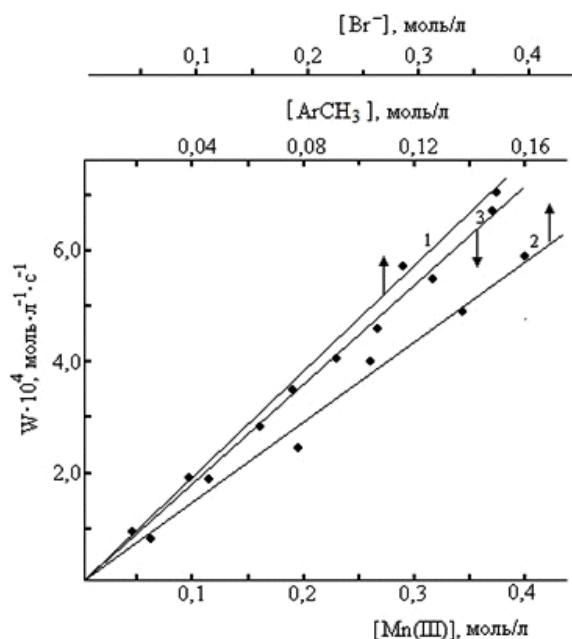


Рис. 5. Залежність початкової швидкості витрачання толуену в реакції з Mn(III) за присутності NaBr та 1,2 моль/л H_2SO_4 в оцтовій кислоті при 20°C від $[\text{ArCH}_3]$ при $[\text{Mn(III)}]=0,25$ моль/л та $[\text{Br}^-]=0,27$ моль/л (1); від $[\text{Br}^-]$ при $[\text{Mn(III)}]=0,25$ моль/л та $[\text{ArCH}_3]=0,1$ моль/л (2); від $[\text{Mn(III)}]$ при $[\text{Br}^-]=0,27$ моль/л та $[\text{ArCH}_3]=0,1$ моль/л (3)

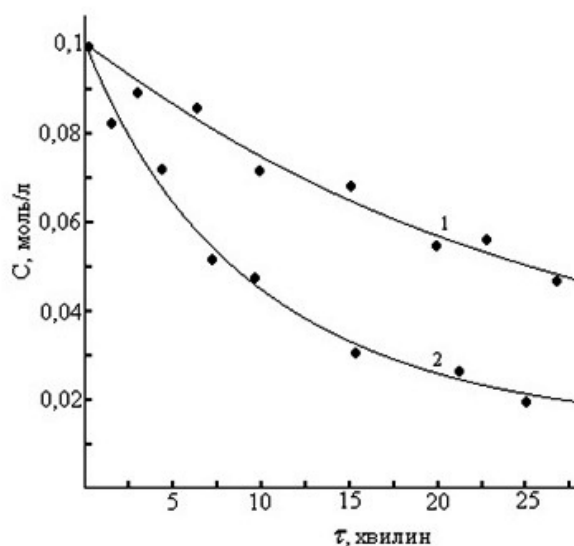


Рис. 6. Кінетичні криві витрачання толуену при взаємодії з Mn^{3+} ($[\text{Mn(III)}]=0,25$ моль/л) (1) та з Mn^{3+} за присутності NaBr ($[\text{Mn(III)}]=0,25$ моль/л; $[\text{Br}^-]=0,27$ моль/л) (2) в системі « $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ » при 20°C в атмосфері N_2

Таблиця 4

Кінетичні параметри реакції окисації метилбензенів при 20°C у системі «CH₃COOH–H₂SO₄»

k ₁₁ , л/(моль·с) [8]	k ₁₂ , л/(моль·с)	k ₁₁ , л/(моль·с) [8]	k ₁₂ , л/(моль·с)
толуен		п-ксилен	
7,2·10 ⁻³	1,9·10 ⁻²	5,6·10 ⁻²	0,62
4-нітротолуен		м-ксилен	
8,7·10 ⁻⁴	6,5·10 ⁻³	4,9·10 ⁻²	0,53
2-нітротолуен		о-ксилен	
4,3·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻³	2,9·10 ⁻²	0,26

Таблиця 5

Окиснення м-ксилену в оцтовій кислоті озоном при 60°C. [H₃CArCH₃]=0,4 моль/л, [H₂SO₄]=1,2 моль/л, [O₃]=4·10⁻⁴ моль/л

[Mn(II)], моль/л	[NaBr], моль/л	Вихід терефталевої кислоти, %
–	0,11	16,5
0,1	0,03	73,6
0,1	0,07	81,4
0,1	0,11	90,8
0,1	0,15	85,2
0,14	0,11	83,4
0,7	0,11	70,6

випадку ізомерних ксиленів – глибину окиснення. Встановлено склад проміжних продуктів реакції і послідовність їх утворення. Досліджено кінетичні параметри основних стадій каталітичного окиснення метилбензенів озоном. Запропоновано механізм каталізу, відповідно до якого висока каталітична активність Mn(II) в присутності NaBr пов'язана з утворенням в процесі озонування манган(II)бромідного радикалу (Mn²⁺Br[•]), здатного реагувати з метильною групою аренів з більш високою швидкістю ніж Mn³⁺. Максимальна селективність окисації досягається при співвідношенні складників манган(II)бромідного каталізатора [Br⁻]/[Mn²⁺]=1,1.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Oxidation studies of isomeric lutidins under liquid phase ozonation conditions* / Korchuganova O., Andreev P., Potapenko E., Isaenko I., Luque R. // *Sustain. Chem. Pharm.* – 2023. – Vol.33. – Art. No. 101043.
2. *Nawrocki J., Kasprzyk-Hordern B.* The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2010. – Vol.99. – P.27-42.
3. *Insights into product selectivity of alkylbenzenes oxidation by ozone in acetic acid* / Korchuganova O., Potapenko E., Isaenko I., Afonina I., Luque R. // *J. Organomet. Chem.* – 2024. – Vol.1013. – Art. No. 123145.
4. *Andreev P.Y., Galstyan A.G., Galstyan G.A.* Oxidation of 2,4-dinitrotoluene with ozone in acetic acid in the presence of transition metal salts // *Pet. Chem.* – 2005. – Vol.45. – No. 5. – P.319-322.
5. *Galstyan A., Marshalok H., Galstyan G.* Badanie procesu utleniania 4-acetoksytoluenu ozonem w fazie ciekłej // *Przemysl Chemiczny.* – 2016. – Vol.95. – No. 4. – P.828-833.
6. *Kinetics and products of 4-aminotoluene oxidation by ozone in the liquid phase* / Bushuyev A., Keremet M., Galstyan A., Galstyan T. // *Chem. Chem. Technol.* – 2015. – Vol.9. – No. 1. – P.43-49.
7. *Utlenianie alkilobenzenuw ozonem w fazie ciekłej* / Galstyan A. Marshalok H., Galstyan G., Marshalok O. // *Przemysl Chemiczny.* – 2018. – Vol.97. – No. 11. – P.1934-1937.
8. *Потапенко Е.В., Андреев П.Ю., Погорелова І.П.* Вплив сильних кислот на активність ацетату Mn(III) в реакціях з алкілбензенами в оцтовій кислоті // *Питання хімії та хім. технол.* – 2016. – № 4. – С.13-18.
9. *Gunten U.* Ozonation of drinking water: part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine // *Water Res.* – 2003. – Vol.37. – P.1469-1487.
10. *Потапенко Е.В., Ісаєнко І.П.* Каталітичне окиснення м-ксилену озоном в рідкій фазі // *Питання хімії та хім. технол.* – 2023. – № 1. – С.82-88.
11. *Partenheimer W.* The structure of metal/bromide catalysts in acetic acid/water mixtures and its significance in autoxidation // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2001. – Vol.174. – No. 1-2. – P.29-33.
12. *Chen Y., Fulton J.L., Partenheimer W.* The structure of the homogeneous oxidation catalyst, Mn(II)(Br⁻)_x, in supercritical water: an X-ray absorption fine-structure study // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol.127. – No. 40. – P.14085-14093.
13. *Schlosserova J., Hronec M., Vesely V.* Kinetic investigation of the oxidation of bromide ions by cobalt(III). Part 2. The influence of pyridine and hydrocarbon on the reaction in acetic acid solvent // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1986. – Vol.82. – No. 1. – P.1405-1411.
14. *Kamiya Y.* Catalysis by cobalt and bromide ions in the autoxidation of alkylbenzenes in acetic acid // *J. Catal.* – 1974. – Vol.33. – No. 3. – P.480-485.
15. *Partenheimer W.* The influence of pH in metal/bromide catalyzed homogeneous aerobic autoxidation. Part 2. Precipitation of metals by aromatic acids // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2014. – Vol.481. – P.190-195.

Надійшла до редакції 24.06.2024

OXIDATION OF METHYLBENZENES BY OZONE IN THE LIQUID PHASE IN THE PRESENCE OF A MANGANESE(II) BROMIDE CATALYST*E.V. Potapenko* *, *I.P. Isayenko*

Lugansk Taras Shevchenko National University, Poltava, Ukraine

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

In this study, the selective oxidation of methylbenzenes by ozone in the liquid phase was investigated. It was established that the ozonation of methylbenzenes in acetic acid in the presence of Mn(II) acetate and NaBr is ineffective, as the reaction predominantly leads to the destruction of the aromatic system. The use of the «CH₃COOH–H₂SO₄» system is shown to direct the process towards the oxidation of the methyl group, significantly increasing the rate and selectivity of the process. A notable feature of manganese(II) bromide catalysis is the absence of substantial amounts of aromatic alcohols among the oxidation products of methylbenzenes. The process proceeds through the formation of aldehydes as intermediate reaction products. The main stages of the catalytic cycle were examined, and the kinetic parameters of the interaction between O₃ and the manganese(II) bromide catalyst, as well as between Mn³⁺ and methylarenes in the presence of sodium bromide, were established. A catalytic mechanism is proposed, wherein ozone reacts with the Mn(II)Br[–] complex, and selective oxidation occurs through the interaction of the substrate with Mn²⁺Br[–]. The maximum oxidation selectivity is achieved at a catalyst component ratio of [Br[–]]/[Mn²⁺]=1.1.

Keywords: ozone; oxidation; catalysis; methylbenzene; Mn(II) acetate; sodium bromide; acetic acid.

REFERENCES

1. Korchuganova O, Andreev P, Potapenko E, Isaenko I, Luque R. Oxidation studies of isomeric lutidins under liquid phase ozonation conditions. *Sustain Chem Pharm*. 2023; 33: 101043. doi: 10.1016/j.scp.2023.101043.
2. Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Appl Catal B Environ*. 2010; 99: 27-42. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.06.033.
3. Korchuganova, O, Potapenko E, Isayenko I, Afonina I, Luque R. Insights into product selectivity of alkylbenzenes oxidation by ozone in acetic acid. *J Organomet Chem*. 2024; 1013: 123145. doi: 10.1016/j.jorganchem.2024.123145.
4. Andreev PY, Galstyan AG, Galstyan GA. Oxidation of 2,4-dinitrotoluene with ozone in acetic acid in the presence of transition metal salts. *Pet Chem*. 2005; 45(5): 319-322.
5. Galstyan A, Marshalok H, Galstyan G. Badanie procesu utleniania 4-acetoksytoluenu ozonem w fazie ciekłej [Study on liquid-phase oxidation of 4-acetoxytoluene with ozone]. *Przemysł Chemiczny*. 2016; 95(4): 828-833. (in Polish). doi: 10.15199/62.2016.4.23.
6. Bushuyev A, Keremet M, Galstyan A, Galstyan T. Kinetics and products of 4-aminotoluene oxidization by ozone in the liquid phase. *Chem Chem Technol*. 2015; 9(1): 43-49. doi: 10.23939/chcht09.01.043.
7. Galstyan A, Marshalok H, Galstyan G, Marshalok O. Utlenianie alkilobenzenu ozonem w fazie ciekłej [Oxidation of alkylbenzenes with ozone in liquid phase]. *Przemysł Chemiczny*. 2018; 97(11): 1934-1937. (in Polish). doi: 10.15199/62.2018.11.24.
8. Potapenko EV, Andreev PY, Pogorelova IP. Effect of strong acids on the activity of acetate Mn(III) in reactions with alkylbenzenes in acetic acid. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2016; (4): 13-18.
9. Gunten U. Ozonation of drinking water: part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Res*. 2003; 37: 1469-1487. doi: 10.1016/S0043-1354(02)00458-X.
10. Potapenko EV, Isaenko IP. Catalytic oxidation of m-xylene by ozone in the liquid phase. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2023; (1): 82-88. doi: 10.32434/0321-4095-2023-146-1-82-88.
11. Partenheimer W. The structure of metal/bromide catalysts in acetic acid/water mixtures and its significance in autooxidation. *J Mol Catal A Chem*. 2001; 174: 29-33. doi: 10.1016/S1381-1169(01)00169-8.
12. Chen Y, Fulton JL, Partenheimer W. The structure of the homogeneous oxidation catalyst, Mn(II)(Br[–])_x, in supercritical water: an X-ray absorption fine-structure study. *J Am Chem Soc*. 2005; 127(40): 14085-14093. doi: 10.1021/ja053421v.
13. Schlosserova J, Hronec M, Vesely V. Kinetic investigation of the oxidation of bromide ions by cobalt(III). Part 2. – The influence of pyridine and hydrocarbon on the reaction in acetic acid solvent. *J Chem Soc Faraday Trans*. 1986; 82: 1405-1411. doi: 10.1039/F19868201405.
14. Kamiya Y. Catalysis by cobalt and bromide ions in the autooxidation of alkylbenzenes in acetic acid. *J Catal*. 1974; 33: 480-485. doi: 10.1016/0021-9517(74)90294-2.
15. Partenheimer W. The influence of pH in metal/bromide catalyzed homogeneous aerobic autooxidation. Part 2. Precipitation of metals by aromatic acids. *Appl Catal A Gen*. 2014; 481: 190-195. doi: 10.1016/j.apcata.2013.11.038.