

УДК 661.715.7:661.715.1

*А.Г. Галстян, С.В. Сидорук***ВПЛИВ КАТАЛІЗАТОРА НА РЕАКЦІЮ ОЗОНУВАННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ТА ЙОГО ЗАМІЩЕНИХ У РІДКІЙ ФАЗІ****Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ, Україна**

В роботі досліджено каталітичне рідиннофазне окиснення етилбензену озonom у розчині льодяної оцтової кислоти за м'яких температурних умов (288–328 К) у присутності солей перехідних металів. Особливу увагу приділено впливу природи металу-каталізатора, його концентрації, температури процесу та електронної природи замісників у бензеновому кільці на селективність і швидкість окиснення. Показано, що у відсутності каталізатора озонування етилбензену приводить до утворення ацетофенону з обмеженим виходом (до 34%) через конкуренцію між реакціями по бічному ланцюгу та озонолітичним руйнуванням ароматичного ядра. Введення солей перехідних металів, зокрема манган(II) ацетату, істотно підвищує селективність процесу, спрямовуючи реакцію переважно за етильною групою з максимальним виходом ацетофенону до 76% при концентрації каталізатора 0,1 моль·л⁻¹. З'ясовано, що ключовим чинником високої селективності є переважна взаємодія озону з Mn²⁺ з утворенням Mn⁴⁺, який ініціює радикальні реакції окиснення за бічним ланцюгом. Кінетичні оцінки продемонстрували, що швидкість окиснення Mn²⁺ озonom на кілька порядків вища, ніж швидкість прямого озонування субстрату, що забезпечує контрольований і вибірковий процес. Механізм реакції описано як іон-радикальний, з ініціацією через стадії Mn²⁺→Mn⁴⁺→бензильний радикал. Подальше перетворення включає утворення пероксидного радикалу, який здебільшого рекомбінує, а не продовжує радикальний ланцюг. Це підтверджено як розрахунками, так і експериментальними даними, що вказують на переважання неланцюгового механізму. Додатково досліджено вплив електронної природи замісників у пара-положенні бензенового кільця. Введення дезактивуючих груп (–Br, –NO₂) сприяє подальшому підвищенню селективності за рахунок інгібування озонолізу ароматичного ядра. Так, для 4-нітроетилбензену вихід відповідного ацетофенону сягав 95,6%.

Ключові слова: етилбензен, озонування, каталітичне окиснення, манган(II) ацетат, ацетофенон, радикальний механізм, пероксидні радикали.

DOI: 10.32434/0321-4095-2026-165-2-15-21

Вступ

У попередній роботі [1] було встановлено, що в реакції з озonom етилбензен переважно окиснюється за бензеновим кільцем з утворенням озонідів. Серед продуктів зберігання ароматичної

структури було ідентифіковано ацетофенон, вихід якого не перевищував 34%. Введення дезактивуючих замісників у пара-положення ароматичного кільця етилбензену, зокрема бром (–Br) та нітрогрупи (–NO₂), приводило до

© А.Г. Галстян, С.В. Сидорук, 2026



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/>).

Effect of a catalyst on the ozonation of ethylbenzene and its substituted derivatives in the liquid phase

зростання селективності окиснення за бічним алкільним ланцюгом до 48% та 57%, відповідно. Основними продуктами в обох випадках були відповідні ацетофенони.

З метою підвищення селективності реакції окиснення озonom було проаналізовано літературні джерела [2–4], присвячені застосуванню каталітичних систем на основі солей перехідних металів, зокрема кобальту(II) та мангану(II), у реакціях рідиннофазного озонування метилбензенів. Встановлено, що використання солей Co^{2+} та Mn^{2+} в оцтовокислому середовищі, зокрема в розчині льодяної оцтової кислоти, сприяє активації озону, що, у свою чергу, змінює напрямок і селективність процесу окиснення. За таких умов реакція окиснення метилбензенів відбувається переважно за бічним метильним фрагментом із утворенням відповідних альдегідів, кетонів або карбонових кислот залежно від умов реакції. Крім того, каталіз у рідкій фазі дозволяє суттєво знизити утворення побічних продуктів, що виникають внаслідок неконтрольованої атаки озону на бензенове кільце.

У зв'язку з цим, у даній роботі досліджено вплив каталізаторів на основі солей перехідних металів на реакцію рідиннофазного озонування етилбензену та його заміщених, з метою підвищення селективності окиснення за бічним ланцюгом і вивчення механізмів цього процесу.

Методика експерименту

Для проведення досліджень використовували льодяну оцтову кислоту аналітичної чистоти (виробник Sigma-Aldrich), а також органічні сполуки високої чистоти: етилбензен, ацетофенон, 4-брометилбензен, 4-бромацетофенон, 4-нітроетилбензен та 4-нітроацетофенон (усі від компанії Acros Organics). У ролі каталізаторів застосовували ацетати мангану(II) та кобальту(II), кваліфікації «хімічно чистий» (Sigma-Aldrich).

Озонування проводили у лабораторній скляній колонці об'ємом 30 мл з перфорованим розподільником газу. Реакційну суміш, що складалася з 20 мл льодяної оцтової кислоти, стехіометрично визначеної кількості субстрату (етилбензену або його заміщених похідних) та розрахованої кількості каталізатора і термостатували при температурі 288–313 К. Через реакційну суміш пропускали озono-повітряну суміш із вмістом озону 1,2 об.% зі швидкістю 40 л·год⁻¹. Протягом реакції середня ступінь поглинання озону становила близько 89,5%.

Через 2,5 години реакції відбирали зразки для подальшого аналізу методом газової хроматографії. При виявленні повного споживання вихідної речовини (відсутність субстрату в хрома-

тограмі) подачу озono-повітряної суміші припиняли. Такий підхід дозволяв точно контролювати хід реакції та уникати надмірного окиснення продуктів.

Концентрацію озону в газовій фазі визначали спектрофотометричним методом за інтенсивністю поглинання в ультрафіолетовій ділянці спектра (діапазон 254–290 нм), відповідно до методики, описаної в роботі [1]. Спектрофотометричний контроль дозволяв здійснювати точний моніторинг концентрації озону в режимі реального часу під час проведення реакції.

Ідентифікацію компонентів реакційної суміші та їх кількісне визначення у рідкій фазі здійснювали методом газової хроматографії. Аналітична методика, включаючи умови розділення, тип колонки, детектор та калібрувальні характеристики, наведена в попередній роботі [1].

Для визначення ступеня окиснення каталітичної системи, зокрема зміни валентного стану іонів перехідних металів у розчині, використовували йодометричний метод. Цей підхід забезпечує надійне кількісне визначення окисдованих форм металів, зокрема Mn(III) та Co(III), які можуть утворюватися в умовах озонування.

Кінетичні параметри взаємодії озону з досліджуваними органічними сполуками, зокрема константи швидкості реакції, визначали за методом конкурентного окиснення, згідно з яким у реакційній суміші одночасно присутні: досліджувана органічна сполука (наприклад, етилбензен), стандартна речовина, для якої вже відома константа швидкості реакції з озonom, озон як окисник. Озон вступає в реакцію з обома субстратами одночасно, і вони «конкурують» за нього. Співвідношення продуктів, що утворюються з кожної сполуки, залежить від констант швидкості їх реакції з озonom. На підставі рівняння (1) можливо обчислити константу швидкості для нової речовини, знаючи константу стандарту і визначивши співвідношення продуктів у реакційній суміші (наприклад, за допомогою газової хроматографії).

$$k_{\text{досл}}/k_{\text{ст}} = [\text{P}_{\text{досл}}]/[\text{P}_{\text{ст}}], \quad (1)$$

де $k_{\text{досл}}$ – шукане значення константи; $k_{\text{ст}}$ – відома константа для стандартної речовини; $[\text{P}_{\text{досл}}]$, $[\text{P}_{\text{ст}}]$ – концентрації відповідних продуктів реакції.

Результати та обговорення

У роботі [5] було показано, що при температурі 288 К окиснення етилбензену молекулярним киснем у розчині льодяної оцтової кислоти практично не відбувається. Натомість за наяв-

ності озону реакція проходить інтенсивно: повне споживання етилбензену при дії озono-повітряної суміші в дослідних умовах досягається вже через 2,5 години. Аналіз складу продуктів окиснення свідчить про існування двох конкурентних напрямів реакції – за бічним етильним ланцюгом та по бензеновому кільцю, що характерно для озонолітичного механізму. Основним продуктом окиснення за етильною групою є ацетофенон, вихід якого не перевищує 34%, що вказує на обмежену селективність процесу в некаталітичних умовах.

Введення до реакційної системи каталізатора – солей перехідних металів – істотно змінює характер озонування. У присутності катіонів перехідних металів спостерігається пригнічення деструктивного окиснення ароматичного ядра та зростання селективності реакції за бічним ланцюгом. Незалежно від природи металу, що входить до складу каталізатора, головним продуктом реакції залишається ацетофенон. Як видно з табл. 1, швидкість окиснення етилбензену та вихід ацетофенону корелюють із редокс-потенціалом відповідної пари Me^{n+}/Me^{n+1} , який досягає максимального значення у кобальту.

Однак у випадку використання ацетату кобальту(II) спостерігається нижча, ніж очікувалося, селективність за ацетофеноном. Це можна пояснити тим, що високий редокс-потенціал пари Co^{2+}/Co^{3+} не лише прискорює початкове окиснення етилбензену, а й створює умови для подальшої трансформації вже утвореного ацетофенону.

Таким чином, серед досліджених солей перехідних металів найбільш ефективним каталізатором озонування етилбензену виявився манган(II) ацетат. У відсутності озону, при барботуванні повітря через реакційний розчин за участю $Mn(OAc)_2$ протягом однієї години, практично не спостерігається зменшення концентрації етилбензену. Це

свідчить про відсутність каталізу реакції молекулярним киснем у таких умовах: каталізатор зберігається у відновленій формі, а продукти окиснення з бічного ланцюга не утворюються. Отже, каталіз проявляється лише у присутності озону як сильного окисника. Причому, селективність окиснення зростає з підвищенням концентрації манган(II) ацетату і досягає максимуму при концентрації каталізатора $0,1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ (табл. 2).

В оптимальних умовах за наявності озону вже при температурі 288 К реакція розвивається з високою швидкістю: повне споживання субстрату досягається за 50 хвилин. Аналіз складу продуктів вказує на переважання реакцій за бічним ланцюгом при збереженні ароматичного ядра (табл. 2). Основним продуктом окиснення є ацетофенон із виходом 76,0%, що є найвищим серед усіх досліджених систем. Другим за вмістом продуктом є ацетат метилфенілкарбінолу (9,7%), що утворюється внаслідок подальшого перетворення проміжного спирту. Як проміжні продукти реакції були ідентифіковані також слідові кількості метилфенілкарбінолу та бензальдегіду, що підтверджує ступінчастий характер механізму окиснення з формуванням стабільних оксигенвмісних сполук. Слід зауважити, що підвищення температури реакції негативно впливає на селективність утворення ацетофенону, оскільки підвищується швидкість його окиснення і в системі починає накопичуватись бензойна кислота (табл. 3).

Введення дезактивуючих замісників у пароположення бензенового кільця етилбензену істотно впливає на перебіг реакції озонування, зокрема на її селективність. Так, при заміщенні атома водню на атом бромів селективність окиснення за бічним ланцюгом суттєво зростає, а вихід відповідного ацетофенону досягає 90,5% (табл. 4). Ще вищу селективність спостерігають у випадку

Таблиця 1

Вплив природи каталізатора на селективність окиснення етилбензену озonom у розчині льодяної оцтової кислоти при 288 К. $[ArCH_2CH_3]_0=0,4$; $[Me(OAc)_n]_0=0,1$; $[O_3]_0=5,2\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$

| Каталізатор | $\varphi_{\text{ox/red}}(Me^{n+1}/Me^{n+})$ | Вихід ацетофенону, % |
|-------------|---|----------------------|
| – | – | 34,0 |
| $Co(OAc)_2$ | 1,808 | 43,0 |
| $Mn(OAc)_2$ | 1,509 | 76,0 |
| $Fe(OAc)_2$ | 0,99 | 34,8 |
| $Pd(OAc)_2$ | 0,77 | 34,5 |
| $Cr(OAc)_2$ | 0,74 | 34,0 |

Таблиця 2

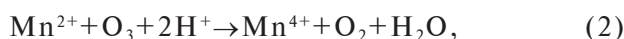
Вплив концентрації каталізатора—манган(II) ацетату на селективність окиснення етилбензену озonom у розчині льодяної оцтової кислоти при 288 К. $[ArCH_2CH_3]_0=0,4$; $[O_3]_0=5,2\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$

| $[Mn(OAc)_2]_0$ | Вихід ацетофенону, % | Вихід ацетату метилфенілкарбінолу, % |
|-----------------|----------------------|--------------------------------------|
| – | 34,0 | – |
| 0,02 | 41,2 | 3,3 |
| 0,04 | 48,1 | 4,5 |
| 0,06 | 57,2 | 7,1 |
| 0,08 | 65,4 | 8,6 |
| 0,10 | 76,0 | 9,7 |
| 0,12 | 75,5 | 10,0 |

4-нітроетилбензену: вихід 4-нітроацетофенону сягає 95,6% (табл. 4).

Подібне зростання селективності цілком узгоджується з сучасними уявленнями про електронну природу замісників і їхній вплив на реакційну здатність ароматичних систем [6]. Дезактивуючі групи, зокрема $-\text{Br}$ та $-\text{NO}_2$, за рахунок індуктивного й мезомерного ефектів зменшують електронну густину на бензеновому кільці, ускладнюючи його електрофільне озонування [7]. Унаслідок цього окиснення переважно відбувається за бічним етильним фрагментом, що і призводить до підвищеної селективності утворення відповідних ацетофенонів. Таким чином, електронна природа замісника в ароматичному кільці є ключовим фактором, що визначає регіоселективність процесу озонування етилбензену та його заміщених (табл. 4).

На підставі отриманих експериментальних та літературних даних [2–4, 7, 8] пропонується наступна схема каталітичного окиснення етилбензену та його заміщених озonom з утворенням α -фенілетильних радикалів в реакціях з окисною формою металу:



Запропонована схема реакцій (2)–(4) свідчить, що окиснення Mn^{2+} озonom в умовах проведених дослідів відбувається переважно за двоелектронним механізмом з утворенням Mn^{4+} (2). Отриманий Mn^{4+} вступає в реакцію з етилбензеном, де

реалізується механізм одноелектронного внутрішньоядерного переносу електрона від субстрату до Mn^{4+} з утворенням Mn^{3+} та катіонрадикалу (3). Останній зазнає подальшої дегідратування з утворенням бензильного радикалу. Аналогічним чином Mn^{3+} може відновлюватися до Mn^{2+} (4). Як показали досліди, за наявності каталізатора – манган(II) ацетату у концентрації $0,1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ – окиснення відбувається виключно за бічним ланцюгом (табл. 4). Це можна пояснити тим, що в умовах каталізу озон взаємодіє насамперед не із субстратом, а з Mn^{2+} , утворюючи Mn^{4+} , який і є активним чинником ініціації окиснення етильної групи. Дійсно, розрахункова швидкість прямої взаємодії озону з етилбензеном (r_{0z}) становить $r_{0z} = k_{0z} \cdot [\text{ArH}] \cdot [\text{O}_3] = 0,44 \cdot 0,416 \cdot 10^{-3} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Водночас швидкість окиснення Mn^{2+} озonom значно вища: $r_2 = k \cdot [\text{Mn}(\text{II})] \cdot [\text{O}_3] = 1875 \cdot 0,1 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} = 0,3 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Отже, в реакційній системі озон значно швидше реагує з Mn^{2+} , ніж із субстратом. Утворений Mn^{4+} , у свою чергу, ініціює радикальний процес окиснення за бічним ланцюгом (3), (4).

Селективність процесу, тобто переважне окиснення саме етильної групи, значною мірою визначається співвідношенням швидкостей реакцій субстрату з озonom та з Mn^{4+} . Згідно з табл. 5, константа швидкості озонлізу бензенового кільця приблизно у 40 разів вища, ніж відповідна константа для реакції з $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Таким чином, висока селективність спостерігається лише за умови достатньо високої концентрації Mn^{2+} , що підтверджується як розрахунками: $r_{0z} = 0,910 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$; $r_{3-4} = k \cdot [\text{Mn}] \cdot [\text{ArCH}_2\text{CH}_3] = 0,015 \cdot 0,1 \cdot 0,4 = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ так і експериментальними даними (табл. 4). Отже, каталіз манган(II) ацета-

Таблиця 3

Вплив температури на селективність окиснення етилбензену озonom у розчині льодяної оцтової кислоти.

$[\text{ArCH}_2\text{CH}_3]_0 = 0,4$; $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,1$; $[\text{O}_3]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$

| T, K | Вихід ацетофенону, % | Вихід ацетату метилфенілкарбінолу, % | Вихід бензойної кислоти, % |
|------|----------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| 288 | 76,0 | 9,7 | – |
| 298 | 70,2 | 9,6 | 5,2 |
| 308 | 64,5 | 8,2 | 12,9 |
| 318 | 56,8 | 7,1 | 21,0 |
| 328 | 45,7 | 6,0 | 33,2 |

Таблиця 4

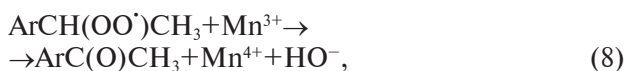
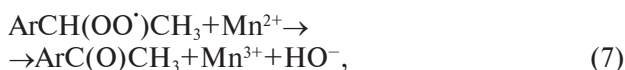
Окиснення етилбензену та його заміщених озonom у розчині льодяної оцтової кислоти при 288 K. $[\text{ArH}]_0 = 0,4$;

$[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,1$; $[\text{O}_3]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$

| Сполука | Вихід ацетофенону, % | Вихід ацетату метилфенілкарбінолу, % |
|-------------------|----------------------|--------------------------------------|
| етилбензен | 76,0 | 9,7 |
| 4-брометилбензен | 90,5 | 2,6 |
| 4-нітроетилбензен | 95,6 | – |

том забезпечує ефективне та селективне окиснення етильного фрагмента в умовах рідиннофазного озонування.

В атмосфері озонкисневої суміші активний радикал, що утворюється внаслідок реакцій ініціювання (3) та (4), швидко реагує з молекулярним киснем за реакцією (5), утворюючи пероксидний радикал. Швидкість цієї реакції характеризується високою константою ($k_5 \approx 10^8$ л·(моль·с)⁻¹ [9]), що свідчить про її майже миттєвий характер у межах радикального механізму. Далі пероксидний радикал може: вступати в реакції продовження ланцюгу (6)–(8), або рекомбінувати з утворенням стабільних продуктів за реакціями (9)–(11).



Виходячи з припущення про стаціонарність концентрацій активних радикалів у системі та враховуючи, що саме реакції ініціювання (3), (4) є лімітуючими у селективному окисненні етилбензену, можна записати умову рівноваги $r_{3-4} = r_{11}$. З цієї умови визначається стаціонарна концентрація пероксидного радикалу:

$$[\text{ArCH}(\text{OO}^{\cdot})\text{CH}_3] = (1,9 \cdot 10^{-4} / 1,9 \cdot 10^7)^{0,5} = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1},$$

Таблиця 5

Швидкості реакцій каталітичного циклу окиснення етилбензену озonom і манган(II) ацетатом.

$$[\text{ArH}]_0 = 0,4; [\text{O}_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}; T = 288 \text{ K}$$

| Реакція | $k_{\text{эф}}$, л·(моль·с) ⁻¹ | $r_0 \cdot 10^4$, моль·(л·с) ⁻¹ |
|---|---|--|
| $\text{O}_3 + \text{ArCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow$ | 0,44 | 2,900 |
| $\text{Mn}^{2+} + \text{O}_3 \rightarrow$ | 1875 | 3000 |
| $\text{Mn}^{4+} + \text{ArCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow$ | 0,015 | 6,000 |

при цьому швидкість реакцій продовження ланцюгу (7), (8) дорівнює: $r_{7+8} \approx 20 \cdot 3 \cdot 10^{-6} \cdot 0,04 = 2,4 \cdot 10^{-6}$ моль·(л·с)⁻¹; швидкість рекомбінації пероксидних радикалів: $r_{9-11} \approx 1,9 \cdot 10^7 \cdot (3 \cdot 10^{-6})^2 = 1,7 \cdot 10^{-4}$ моль·(л·с)⁻¹; співвідношення швидкостей: $r_{9-11} / r_{7-8} = 1,7 \cdot 10^{-4} / 2,4 \cdot 10^{-6} = 71$.

Отже, за дослідних умов пероксидні радикали виявляються малореакційноспроможними щодо участі в реакціях продовження ланцюгу, натомість вони переважно рекомбінують. Це вказує на переважання іон-радикального неланцюгового механізму, в якому реакції продовження (6)–(8) не є визначальними для загального перебігу процесу.

Таким чином, основний шлях каталітичного циклу окиснення етилбензену та його заміщених включає наступні стадії: активація реагентів (2), ініціювання радикалів (3), (4), утворення пероксидного радикалу (5), рекомбінація з утворенням продуктів реакції (9)–(11). Цей механізм узгоджується з експериментальними даними щодо низької ефективності радикального ланцюгового продовження та високої ймовірності рекомбінації активних частинок у системі.

Висновки

1. Окиснення етилбензену озonom у рідиннофазних умовах є ефективним і селективним методом перетворення, що відбувається вже при температурі 288 К. У відсутності каталізатора процес характеризується низькою селективністю, з переважним утворенням ацетофенону (до 34%) та значним внеском реакції озонулізу бензенового кільця.

2. Введення солей перехідних металів, зокрема $\text{Mn}(\text{OAc})_2$, суттєво впливає на перебіг процесу, спрямовуючи окиснення переважно за бічним етильним ланцюгом. У присутності Mn^{2+} вихід ацетофенону досягає 76%, що майже вдвічі перевищує результат у некаталітичних умовах. Встановлено кореляцію між виходом цільового продукту та редокс-потенціалом каталітичної пари $\text{Me}^{n+} / \text{Me}^{n+1}$. Дослідження впливу концентрації каталізатора показало, що оптимальне значення $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]$ становить 0,1 моль·л⁻¹. Подальше збільшення концентрації не дає приросту селективності, що свідчить про досягнення насичення активних центрів у системі. Встановлено, що озонування без каталізатора або лише з киснем є неефективним. Mn^{2+} каталізує процес виключно в присутності озону, при цьому основним шляхом ініціації є окиснення Mn^{2+} до Mn^{4+} , який далі ініціює радикальні реакції окиснення етилбензену.

3. Аналіз механізму свідчить про неланцюгову іон-радикальну природу процесу, де основними реакціями є активація Mn^{2+} (2), ініціювання бензильного радикалу (3), (4), утворення пероксидного радикалу (5) та його подальша рекомбінація (9)–(11). Реакції продовження ланцюга (6)–(8) мають незначний внесок через малу концентрацію активних радикалів.

4. Вивчення впливу структури субстрату показало, що введення дезактивуючих замісників у пара-положення бензенового ядра ($-Br$, $-NO_2$) значно підвищує селективність окиснення за бічним ланцюгом (до 95,6%), що узгоджується з електронною природою замісників, які знижують реакційну здатність ароматичного кільця до озонування.

5. Отримані результати не лише підтверджують ефективність Mn^{2+} , як каталізатора в умовах озонування, але й відкривають перспективи для керування селективністю процесу через варіацію структури субстрату та умов реакції. Це дозволяє розглядати дану систему як модельну для глибшого розуміння механізмів селективного рідиннофазного окиснення алкіларенів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Study on the liquid phase reaction of ozone with ethylbenzene and its derivatives* / Galstyan A., Vashkurak Y., Reutskyy V., Starchevskyy V., Burda A. // *Chem. Chem. Technol.* – 2024. – Vol.18. – No. 4. – P.510-516.
2. *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.
3. *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.
4. *Hwang K.Ch., Sagadevan A., Sustainable 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.
5. *Katalityczne utlenianie w fazie ciekłej etylobenzenu ozonem w lodowatym kwasie octowym* / Galstyan A., Marshalok O., Galstyan G., Marshalok H. // *Przemysl Chemiczny.* – 2020. – Vol.99. – No. 2. – P.308-312.
6. *Hansch C., Leo A., Taft R.W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters* // *Chem. Rev.* – 1991. – Vol.91. – No. 2. – P.165-195.
7. *Галстян Г.А., Тюпало М.Ф., Галстян А.Г. Рідиннофазне каталітичне окиснення ароматичних сполук озonom.* – Луганськ: Видавництво СНУ ім. В. Даля, 2009. – 415 с.
8. *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.
9. *Pryor W.A., Gleicher G.J., Church D.F. Relative reactivities of alkylbenzenes and related compounds to ward ozone. The mechanism of ozonation of benzylic positions* // *J. Org. Chem.* – 1984. – Vol.49. – No. 14. – P.2574-2578.

Надійшла до редакції 01.09.2025

Надійшла після виправлення 01.10.2025

Прийнята до публікації 20.02.2026

Опублікована 28.04.2026

EFFECT OF A CATALYST ON THE OZONATION OF ETHYLBENZENE AND ITS SUBSTITUTED DERIVATIVES IN THE LIQUID PHASE

A. Galstyan *, S. Sydoruk

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

* e-mail: aggaalst@gmail.com

This study investigates the catalytic liquid-phase ozonation of ethylbenzene in glacial acetic acid under mild temperature conditions (288–328 K) in the presence of transition metal salts. Particular attention is paid to the influence of the nature of the metal catalyst, its concentration, reaction temperature, and the electronic nature of substituents in the benzene ring on the selectivity and rate of oxidation. It is shown that in the absence of a catalyst, ozonation of ethylbenzene leads to limited acetophenone formation (up to 34%) due to competition between side-chain oxidation and ozonolytic degradation of the aromatic ring. The introduction of transition metal salts, particularly manganese(II) acetate, significantly enhances the selectivity of the process, directing the reaction predominantly toward oxidation of the ethyl group, with a maximum acetophenone yield of 76% at a catalyst concentration of 0.1 mol·L⁻¹. It was found that a key factor in achieving high selectivity is the preferential reaction of ozone with Mn^{2+} , forming Mn^{4+} , which initiates radical oxidation of the side chain. Kinetic analysis showed that the rate of Mn^{2+} oxidation by ozone is several orders of magnitude greater than that of direct substrate ozonation, enabling a controlled and selective process. The reaction mechanism is described as ionic-radical in nature, initiated via $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+} \rightarrow$ benzyl radical transformations. Subsequent transformations involve the formation of a peroxide radical, which primarily undergoes recombination rather than chain propagation. This is supported by both kinetic calculations and experimental data, indicating the predominance of a non-chain mechanism. Additionally, the influence of substituent electronic effects in the para position of the aromatic ring was examined. The introduction of deactivating substituents ($-Br$, $-NO_2$) further increases selectivity by suppressing ozonolysis of the aromatic system. For instance, the yield of 4-nitroacetophenone from 4-nitroethylbenzene reached 95.6%.

Keywords: ethylbenzene; ozonation; catalytic oxidation; manganese(II) acetate; acetophenone; radical mechanism; peroxide radicals.

REFERENCES

1. Galstyan A, Vashkurak Y, Reutskyy V, Starchevskyy V, Burda A. Study on the liquid phase reaction of ozone with ethylbenzene and its derivatives. *Chem Chem Technol.* 2024; 18(4): 510-516. doi: 10.23939/chcht18.04.510.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Galstyan A, Marshalok O, Galstyan G, Marshalok H. Katalityczne utlenianie w fazie ciekłej etylobenzenu ozonem w lodowatym kwasie octowym [Liquid-phase catalytic oxidation of ethylbenzene with ozone in glacial acetic acid]. *Przem Chem.* 2020; 99(2): 308-312. (in Polish). doi: 10.15199/62.2020.2.23.
6. Hansch C, Leo A, Taft RW. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chem Rev.* 1991; 91(2): 165-195. doi: 10.1021/cr00002a004.
7. Halstian HA, Tiupalo MF, Halstian AH. *Ridynnofazne katalityczne oksyennia aromatychnykh spoluk ozonom* [Liquid-phase catalytic oxidation of aromatic compounds with ozone]. Luhansk: SNU im. V. Dalia; 2009. 415 p. (in Ukrainian).
8. 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.
9. Pryor WA, Gleicher GJ, Church DF. Relative reactivities of alkylbenzenes and related compounds toward ozone. The mechanism of ozonation of benzylic positions. *J Org Chem.* 1984; 49(14): 2574-2578. doi: 10.1021/jo00188a012.