УДК 661.715.7:661.715.1

А.Г. Галстян, С.В. Сидорук

ОЗОНОЛІТИЧНИЙ СИНТЕЗ 2-НІТРОБЕНЗИЛОВОГО СПИРТУ – НАПІВПРОДУКТУ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ, Україна

Досліджено окиснення 2-нітротолуену озоном в оцтовому ангідриді та знайдено, що реакція протікає за двома напрямками: переважно за ароматичним кільцем з утворенням озонідів – аліфатичних продуктів пероксидного характеру і, меншою мірою, за метильною групою до відповідної бензойної кислоти. Введення в систему озон–2-нітротолуен–оцтовий ангідрид добавок сульфатної кислоти не впливає на співвідношення цих напрямків, але дозволяє зупинити окиснення на стадії утворення спирту і альдегіду у вигляді відповідних 2-нітробензилацетату та 2-нітробензилідендіацетату. Показано, що при озонуванні 2-нітротолуену в присутності сполук мангану(II) та сульфатної кислоти основним напрямком процесу стає окиснення за метильною групою з переважним утворенням 2-нітробензилацетату (42%). Встановлено роль каталізатора, як генератора окисненої форми металу, що є ініціатором селективного окиснення субстрату за метильною групою. Встановлено, що добавка сульфатної кислоти не тільки прискорює реакцію ацилювання ароматичних спирту і альдегіду, що утворюються в ході окиснення, але й сприяє збільшенню швидкості витрачання окисненої форми каталізатора за реакцією з субстратом, що дає можливість проводити процес в м'яких умовах. Запропоновано нові теоретичні уявлення щодо реакції озону з 2-нітротолуеном у рідкій фазі в присутності стоп-реагенту та на їх підставі сформульовано принципи регулювання селективністю та глибиною окиснення шляхом цілеспрямованого підбору умов реакцій, каталізаторів і розчинників. Розроблено новий метод синтезу 2-нітробензилового спирту, який характеризується значною вибірковістю, зменшенням шкідливих відходів і можливістю проведення реакцій в м'яких умовах. Досягнуті результати можуть бути підставою для подальшого розвитку практичного використання озону в реакціях окиснення метилбензенів.

Ключові слова: окиснення, озоноліз, каталізатор, манган(II) сульфат, 2-нітротолуен, 2-нітробензилацетат, 2-нітробензиловий спирт, кінетика.

DOI: 10.32434/0321-4095-2025-159-2-52-57

Вступ

2-Нітробензиловий спирт – продукт окиснення 2-нітротолуену застосовується, як напівпродукт у синтезі біологічно активних речовин, наприклад, трамадолу гідрохлориду – опіоїдного анальгетику, що широко використовується для лікування помірного та сильного болю [1]. Прямим окисненням 2-нітробензиловий спирт синтезувати неможливо, оскільки окиснення 2-нітротолуену призводить до утворення 2-нітробензальдегіду або відповідної бензойної кислоти [2]. Одержати 2-нітробензиловий спирт можливо лише шляхом подальшого відновлення 2-нітробензальдегіду за допомогою каталізаторів таких, як паладій на вугіллі (Pd/C) в присутності водню [2].

У роботах [3–5] показана можливість використання озону для прямого окиснення аренів до

відповідних кисеньвмісних похідних. Ці процеси є екологічно чистими і перебігають у м'яких умовах (атмосферний тиск, температура 293–363 K). Так, було описано метод озонування 2-нітротолуену до 2-нітробензойної кислоти [6], але зупинити реакцію на стадії утворення 2-нітробензилового спирту або 2-нітробензальдегіду за цих умов неможливо за їх високої реакційної здатності в реакціях з озоном.

У зв'язку з цим у даній роботі здійснено комплексне дослідження кінетики і механізму реакції окиснення 2-нітротолуену озоном з метою розробки нового озонолітичного методу синтезу 2-нітробензилового спирту.

Методика експерименту

Як розчинник застосовували оцтовий ангідрид (Puriss. p.a., ACS Reagent, Reag. ISO, Reag. Ph. Eur., ≥99% (GC)) фірми «Fluka»; як вихідну сировину – 2-нітротолуен та як каталізатори – манган(II) ацетат і сульфатну кислоту кваліфікації «х.ч.» фірми «Sigma-Aldrich».

Окиснення 2-нітротолуену проводили в скляній колонці з перфорованим дном для диспергування озоновмісного газу (типу «Шотт»). У колонку завантажували 10 мл оцтового ангідриду, 0,31 моль/л 2-нітротолуену та розраховані кількості сульфатної кислоти і манган(II) сульфату, колонку термостатували при певній температурі. Після розчинення інгредієнтів у систему подавали озоновмісний газ (зі швидкістю $8{,}3\cdot10^{-3}$ л/с, що містив приблизно 10^{-4} моль/л озону). Окиснення вели до повного зникнення 2-нітротолуену. Контроль процесу здійснювали методом газової хроматографії на хроматографі ЛХМ-80 з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці 2 м, діаметром 4 мм, заповненою носієм хроматон N-AW, з нанесеною на нього нерухомою фазою SE-30 у кількості 5% від ваги носія. Температура випарника 523 K, температура термостата 453 K. Швидкість газу-носія (азот) 1,8 л/год, водню 1,8 л/год, повітря 18 л/год.

Пробу реакційної маси у кількості 1 мл розбавляли 1 мл води і додавали 1 мл сірчаного етеру, що містив 0,8 моль/л нітробензену (внутрішній стандарт). Одержану суміш збовтували, потім з органічного шару відбирали пробу в кількості 1мкл і вводили в хроматограф. Для аналізу 2-нітробензойної кислоти з реакційної маси відбирали пробу в кількості 1 мл, випарювали до зникнення слідів розчинника на водяній бані, охолоджували до 293 K обробляли 15% розчином діазометану у діетиловому етері до стабільного жовтого забарвлення. 2-Нітробензойна кислота при цьому переходила у свій метиловий етер. Одержану суміш вводили у хроматограф. Кількісний розрахунок хроматограм проводили методом внутрішнього стандарту з урахуванням відносних коефіцієнтів поправки компонентів суміші.

Для визначення концентрації озону в газовій фазі був використаний газоаналізатор, конструкція якого аналогічна описаної у роботі [7].

Результати та їх обговорення

При озонуванні 2-нітротолуену в оцтовому ангідриді основним продуктом реакції, як і у випадку окиснення в льодяній оцтовій кислоті [6], є озоніди – аліфатичні продукти пероксидного характеру та 2-нітробензойна кислота. У незначних кількостях ідентифіковано 2-нітробензилацетат та 2-нітробензилідендіацетат (табл. 1).

Склад продуктів окиснення 2-нітротолуену змінюється за наявності у розчині сульфатної кислоти (табл. 1). Присутність мінеральної кислоти практично не впливає на співвідношення одержаних пероксидів і продуктів окиснення за метильною групою, але підвищує вихід спирту та альдегіду за рахунок каталізу їх перетворення в стійкіші до дії озону ацетатну та ацилальну форми (табл. 1 і 2). Проте, і в цих умовах вихід 2-нітробензилового спирту не перевищує 7,2%, а 2-нітробензойна кислота взагалі відсутня у реакційній масі (табл. 1).

Реакції утворення ацильованих спирту та

Таблиця 1

Озонування 2-нітротолуену в оцтовому ангідриді при 293K. $[O_3]=4\cdot10^{-4}$ моль/л, $[ArCH_3]=0{,}31$ моль/л, $V_{розчину}=0{,}05$ л

$[H_2SO_4]$, моль/л	Ступінь перетворення, %	Продукти окиснення за метильною групою, %			Пероксиди, %
		2-нітробензил-ацетат	2-нітробензиліденді-ацетат	2-нітробензойна кислота	
1,27	93	7,2	3,5	–	87,5
0	93	0,65	2,25	6,3	88,4

альдегіду описуються кінетичним рівнянням третього порядку (k_1=15,4·10^{-2} л^2/моль^2·с, k_2=8,5·10^{-2} л^2/моль^2·с):

$$ArCH_2OH+A_2O+H^+\rightarrow ArCH_2OAc+AcOH, \quad (1)$$

$$ArCHO+A_2O+H^+\rightarrow ArCH(OAc)_2. \quad (2)$$

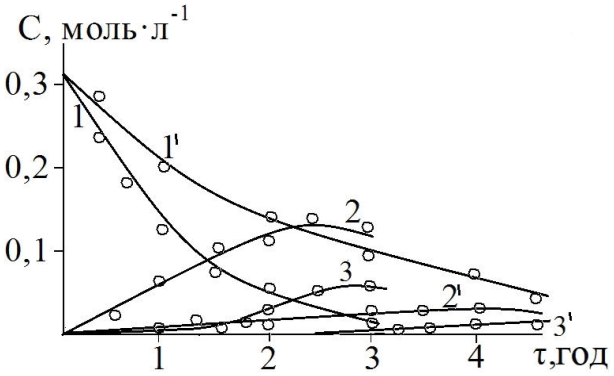
Селективне озонування метилбензенів за метильною групою можливе в присутності каталізаторів – солей перехідних металів [8]. Як такі каталізатори були досліджені солі мангану та кобальту. Вибір цих металів визначався двома факторами: швидкістю взаємодії з озоном (табл. 3) та величиною редокс-потенціалу пари Me^{n+1}/Me^{n+} (Mn^{3+}/Mn^{2+}=1,51 В; Co^{3+}/Co^{2+}=1,81 В [8]).

При окисненні 2-нітротолуену озоном в оцтовому ангідриді в присутності манган(II) ацетату та сульфатної кислоти доля озонолізу значно знижується, і реакція перебігає переважно за метильною групою з утворенням 2-нітробензилацетату (рис.).

2-Нітробензилідендіацетат з'являється в системі лише після накопичування значної кількості 2-нітробензилацнтату, що вказує на послідовний характер їх утворення (рис.). 2-Нітробензойна кислота в окисній системи не ідентифікована.

Незважаючи на більш високий редокс-потенціал пари Co^{3+}/Co^{2+}, озонування в присутності Co(II) супроводжується надто низькою швидкістю витрачання 2-нітротолуену (рис.). Це пов'язано з тим, що за наявності сульфатної кислоти Co(III), який утворюється в ході окиснення, в першу чергу відновлюється в реакції з розчинником, внаслідок чого знижується сумарна швидкість окиснення субстрату в реакціях з Co(III) та озоном. У зв'язку з цим подальші дослідження проводились в присутності сполук мангану.

У процесі каталітичного окиснення 2-нітротолуену озоном манган переважно знаходиться у тривалентному стані, який здатен залучати субстрат в напрямку окиснення метильної групи. Для з'ясування механізму каталізу була вивчена



Кінетичні криві витрачання 2-нітротолуену (1, 1') та накопичення 2-нітробензилацетату (2, 2') і 2-нітробензилідендіацетату (3, 3') при 293K в присутності: 1, 2, 3 – $[MnSO_4]$=0,14 моль/л; 1', 2', 3' – $[Co(Ac)_2]$=0,14 моль/л. $[ArCH_3]$=0,31 моль/л; $[O_3]$=4·10^{-4} моль/л; $[H_2SO_4]$=1,27 моль/л

кінетика окиснення 2-нітротолуену Mn(III) в оцтовому ангідриді за присутності сульфатної кислоти. Як виявилося, характерною особливістю окиснення є гальмування реакції відновленою формою металу (Mn(II)). Швидкість реакції залежить від концентрації окисника та субстрату в першому ступені та обернено-пропорційна відновленій формі металу – Mn(II), що відповідає наступному кінетичному рівнянню:

$$-\frac{d[Mn^{3+}]}{dt}=\frac{k[Mn^{3+}][ArCH_3]}{[Mn^{2+}]}. \quad (3)$$

Одержаний вираз узгоджується з механізмом, який включає перенесення електрону з π-електронної системи субстрату на атом металу, з утворенням катіон-радикалу [8].

Вивчення взаємодії Mn(II) з озоном виявило ряд наступних закономірностей:

– при відсутності сульфатної кислоти Mn(II) з перших хвилин переходить у Mn(IV), який при гідролізі випадає в осад у вигляді MnO_2. Домішка мінеральної кислоти до розчину Mn(IV)

Таблиця 2

Константи швидкості реакції озону з 2-нітротолуеном й продуктами його окиснення при температурі 293 K

Сполуки	$[ArH]_0\cdot10^2$, моль/л	$[O_3]_0\cdot10^4$, моль/л	$k_{еф}\cdot10^2$, л/моль·с
2-нітротолуен	5,3÷27,1	0,23÷0,46	5,2±0,3
2-нітробензиловий спирт	2,6÷14,2	1,9÷4,0	320±8,0
2-нітробензальдегід	3,8÷21,9	2,1÷4,8	37,5±0,5
2-нітробензилацетат	2,6÷12,5	2,3÷4,6	3,6±0,1
2-нітробензилідендіацетат	5,3÷27,8	2,1÷4,8	1,2±0,1

приводить до утворення Mn(III);

– за наявності сульфатної кислоти Mn(II) переходить до тривалентного стану (Mn(III)), Mn(IV) в цих умовах не виявлено.

Вказані факти свідчать, що реакція озону з Mn(II) протікає у рамках двоелектронного механізму [8]:

$$Mn^{2+}+O_3\rightarrow(MO)+O_2, \quad (4)$$

$$(MO)+H^+\rightarrow Mn^{3+}+HO^{\cdot}, \quad (5)$$

де (MO) – інтермедіат двоелектронного окиснення.

Mn(III), який утворюється в ході озонування, активно взаємодіє з 2-нітротолуеном (табл. 5), залучає субстрат в окиснення за метильною групою [8–10]:

$$Mn^{3+}+ArCH_3\rightarrow ArCH_2^{\cdot}+Mn^{2+}+H^+, \quad (6)$$

$$ArCH_2^{\cdot}+O_2\rightarrow ArCH_2O_2^{\cdot}, \quad (7)$$

$$ArCH_2O_2^{\cdot}+O_3\rightarrow ArCH_2O^{\cdot}+2O_2, \quad (8)$$

$$ArCH_2O^{\cdot}+Mn^{2+}\rightarrow ArCH_2O^-+Mn^{3+}, \quad (9)$$

$$ArCH_2O^-+Ac_2O+H^+\rightarrow ArCH_2OAc+AcOH. \quad (10)$$

Враховуючи, що константа швидкості взаємодії озону з 2-нітротолуеном набагато перевищує константу швидкості їх окиснення манган(III), висока селективність процесу досягається при порівняних концентраціях субстрату та каталізатора (табл. 4).

Селективність процесу також залежить від температури (табл. 5). Практичне збільшення селективності з підвищенням температури пояснюється тим, що з підвищенням температури швидкість реакції (6) підвищується швидше ніж швидкість реакції озону з 2-нітротолуеном (табл. 3). Максимальний вихід спирту спостерігається при температурі 333 K. Однак при подальшому росту температури стає помітною тенденція до окиснення 2-нітробензилацетату, в результаті якої в реакційній суміші збільшується вміст 2-нітробезилідендіацетату.

Спосіб одержання 2-нітробензилового спирту

На підставі отриманих експериментальних даних запропоновано новий спосіб одержання 2-нітробензилового спирту. В скляну колонку з пористою перегородкою для диспергування газу завантажують 50 мл оцтового ангідриду, 6,8 г 98% сульфатної кислоти, 1,92 г $MnSO_4{\cdot}5H_2O$, 2,3 г 2-нітротолуену і при температурі 333 K подають озоноповітряну суміш, що містить $4{\cdot}10^{-4}$ моль/л озону. Окиснення зупиняють після того, як прореагує 75% 2-нітротолуену. Реакційну масу розводять п'ятикратним об'ємом води і екстрагують 2-нітробензилацетат етером. Органічний шар відокремлюють і спочатку, при нормальному тиску, відганяють етер, а потім, під вакуумом, при температурі 380 K, 2-нітротолуен, який не прореагував. Сирий 2-нітробензилацетат гідролізують 5% водно-спиртовим розчином NaOH. Отриманий 2-нітробензиловий спирт екстрагують

Таблиця 3

Константи швидкості взаємодії озону з 2-нітротолуеном, Mn(II), Co(II), та Mn(III) з 2-нітротолуеном в оцтовому ангідриді в присутності сульфатної кислоти; $[H_2SO_4]$=1,27 моль/л

Реакція	k, л/моль·с		A, л/моль·с	E, кДж/моль
	293 K	338 K		
O_3+Mn(II)	15,2	–	–	–
O_3+Co(II)	3,6	–	–	–
O_3+2-нітротолуен	$5{,}2{\cdot}10^{-2}$	$12{,}8{\cdot}10^{-2}$	35,4	15,87
Mn(III)+2-нітротолуен	$3{,}9{\cdot}10^{-4}$	$16{,}3{\cdot}10^{-4}$	9,5	24,5

Таблиця 4

Вплив концентрації Mn(II) на процес окиснення 2-нітротолуену (умови вказані у підписі до рисунка)

[Mn(II)], моль/л	Продукти реакції, моль/л		Селективність окиснення, %
	2-нітробензилацетат	2-нітробензилідендіацетат	
0,140	0,123	0,052	60,1
0,095	0,087	0,032	47,1
0,071	0,076	0,028	43,8
0,049	0,054	0,016	37,1

Таблиця 5

Вплив температури на процес окиснення 2-нітротолуену (умови вказані у підпису до рисунку)

Т, К	Продукти реакції, моль/л		Селективність окиснення, %
	2-нітробензилацетат	2-нітробензилідендіацетат	
293	0,083	0,001	40,0
313	0,102	0,035	50,4
333	0,123	0,052	60,1
353	0,107	0,098	70,5

етером. Вихід 2-нітробензилового спирту складає 0,69 г (40% на прореагований 2-нітротолуен). $T_{пл}$=346 K.

Висновки

1. Вивчено реакцію окиснення 2-нітротолуену озоном в розчині оцтового ангідриду. Показано, що в умовах некаталітичної реакції перебігає, в основному, озоноліз ароматичного кільця з утворенням озонідів. Частка продуктів ароматичного характеру, з яких переважно є 2-нітробензойна кислота, не перевищує 10,5%. Введення в систему сульфатної кислоти не впливає на співвідношення продуктів окиснення, однак дозволяє зупинити процес на стадії утворення спирту та альдегіду у вигляді відповідних 2-нітробензилацетату та 2-нітробензилідендіацету.

2. Введення каталізатора (солі мангану) дозволяє значною мірою запобігти озонолізу і основним напрямком реакції стає селективне окиснення за метильною групою субстрату з утворенням 2-нітробензилацетату, вихід якого, складає 42,2%. Встановлено, що залучення 2-нітротолуену до селективного окиснення відбувається за реакцією з Mn(III). Запропоновано механізм каталізу, який пояснює селективне утворення 2-нітробензилацетату.

3. Встановлено, що наявність сульфатної кислоти не тільки прискорює реакцію ацилювання спиртів і альдегідів, що утворюються в ході окиснення, але й сприяє збільшенню швидкості витрачання окисненої форми каталізатора за реакцією з субстратом, що дає можливість проводити процес в м'яких умовах.

4. На підставі отриманих експериментальних даних запропоновано новий низькотемпературний, екологічно чистий метод синтезу 2-нітробензилового спирту.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Synthesis of tramadol and analogous / Alvarado C., Guzman A., Diaz E. Patino R. // J. Mex. Chem. Soc. – 2005. – Vol.49. – No. 4. – P.324-327.

2. McMurry J. Organic chemistry: ninth edition. – Cengage Learning, 2015. - 1518 p.

3. Потапенко Е.В., Андреєв П.Ю., Погорєлова І.П. Вплив сильних кислот на активність ацетату Mn(III) у реакціях з алкілбензенами в оцтовій кислоті // Питання хімії та хім. технол. – 2016. – № 4. – С.13-18.

4. p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone / Pan H., Li S., Shu M., Cui Q., Zhao Z. // Sci. 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.6082-60886.

6. Андреєв П.Ю., Галстян Г.А., Галстян А.Г. Кінетика та механізм окис¬лення нітротолуолів озоном у розчині оцтової кислоти // Укр. хім. журн. – 2005. – Т.71. – № 3. – С.43-46.

7. Каталітичне окиснення 4-нітроетилбензену озоном 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. Галстян Г.А., Тюпало М.Ф., Галстян А.Г. Рідиннофазне каталітичне окиснення ароматичних сполук озоном. – Луганськ: Вид. СНУ ім. В. Даля, 2009. – 415 с.

9. Prospects for the search for new biologically active compounds among the derivatives of the heterocyclic system of 1,2,4-triazole / Sameliuk Y., Kaplaushenko A., Nedorezaniuk N., Ostretsova L., Diakova F., Gutyj B. // Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy. – 2022. – Vol.42. – No. 3. – P.175-186.

10. 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. – No. 11. – P.1059-1065.

Надійшла до редакції 09.09.2024

OZONOLYTIC SYNTHESIS OF 2-NITROBENZYL ALCOHOL AS AN INTERMEDIATE FOR THE PRODUCTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS

A. Galstyan* *, *S. Sydoruk

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

* **e-mail: aggaalst@gmail.com**

The oxidation of 2-nitrotoluene by ozone in acetic anhydride was studied, revealing that the reaction proceeds via two pathways: predominantly through the aromatic ring, leading to the formation of ozonides, aliphatic peroxidic products, and to a lesser extent, via oxidation of the methyl group to the corresponding benzoic acid. The addition of sulfuric acid to the ozone–2-nitrotoluene–acetic anhydride system does not affect the ratio of these pathways but enables the oxidation process to be halted at the stage of alcohol and aldehyde formation in the form of 2-nitrobenzyl acetate and 2-nitrobenzylidene diacetate. It was demonstrated that during ozonation of 2-nitrotoluene in the presence of manganese(II) compounds and sulfuric acid, the primary reaction pathway is the oxidation of the methyl group, predominantly yielding 2-nitrobenzyl acetate (42%). The role of the catalyst as a generator of the oxidized metal species, which initiates selective oxidation via the methyl group, was established. Furthermore, sulfuric acid not only accelerates the acylation of the aromatic alcohol and aldehyde formed during oxidation but also enhances the consumption rate of the oxidized catalyst species through reactions with the substrate, facilitating the process under mild conditions. New theoretical insights into the liquid-phase ozonation of 2-nitrotoluene in the presence of a quenching reagent were proposed. Based on these findings, principles for controlling oxidation selectivity and depth through targeted selection of reaction conditions, catalysts, and solvents were formulated. A novel method for the synthesis of 2-nitrobenzyl alcohol was developed, characterized by high selectivity, reduced harmful waste, and feasibility under mild reaction conditions. These results provide a foundation for the further practical application of ozone in methylbenzene oxidation reactions.

Keywords: oxidation; ozonolysis; catalyst; manganese(II) sulfate; 2-nitrotoluene; 2-nitrobenzyl acetate; 2-nitrobenzyl alcohol; kinetics.

REFERENCES

1. Alvarado C, Guzman A, Diaz E, Patino R. Synthesis of tramadol and analogous. *J Mex Chem Soc*. 2005; 49(4): 324-327. doi: 10.29356/jmcs.v49i4.1323.

2. McMurry J. *Organic chemistry*: ninth edition. Cengage Learning; 2015. 1518 p.

3. 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.

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. Andreev PYu, Galstyan GA, Galstyan AG. Kinetyka ta mekhanizm okyslenn'ya nitrotoluoliv ozonom u rozchyni otstovoyi kysloty [Kinetics and mechanism of oxidation of nitrotoluenes by ozone in acetic acid solution]. *Ukr Khim J*. 2005. 71(3): 43-46. (*in Ukrainian*).

7. Galstyan A, Baula O, Bushuyev A, Galstyan G. Katalitychne okysnennya 4-nitroetylbenzenu ozonom v otstovii kysloti [Catalytic oxidation of 4-nitroethylbenzen 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. Galstyan GA, Tyupalo MF, Galstyan AG. *Ridynnofazne katalitychne okysnenn'ya aromatychnykh spoluk ozonom* [Liquid-phase catalytic oxidation of aromatic compounds with ozone]. Lugansk: Publishing House of the V. Dahl National University of Ukraine; 2009. 415 p. (*in Ukrainian*).

9. Sameliuk Yu, Kaplaushenko A, Nedorezaniuk N, Ostretsova L, Diakova F, Gutyj B. Prospects for the search for new biologically active compounds among the derivatives of the heterocyclic system of 1,2,4-triazole. *Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy*. 2022; 42(3): 175-186. doi: 10.52794/hujpharm.1019625.

10. 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.