

## Кінетика каталітичного окиснення 4-брометилбензену озonom в оцтовій кислоті

К. С. Скороход, А. Г. Галстян

Національний авіаційний університет, Україна  
03058, Україна, м. Київ, просп. Любомира Гузара, 1, [aggaalst@gmail.com](mailto:aggaalst@gmail.com)

Досліджено кінетичні закономірності каталітичного окиснення 4-брометилбензену озonom для створення екологічної, низькотемпературної технології синтезу 4-бромацетофенону. Експеримент проводили у скляному реакторі з пористою перетинкою за умов кінетичного режиму при температурі 293-333 К. Концентрацію озону у газовій фазі визначали спектрофотометричним методом. Аналіз 4-бромацетофенону та продуктів його окиснення проводили методом газорідинної хроматографії. Окиснення 4-брометилбензену озonom у розчині оцтової кислоти при температурі 293 К в присутності каталітичних домішок манган(II) ацетату протікає переважно за етильною групою з утворенням суміші 4-бром-ацетофенону (95,6 %) і 1-(4-бромфеніл)етанолацетату (4,2 %). Запобігання деструктивного окиснення бензенового кільця (озонолізу) із залученням каталізатора пояснюється тим, що озон за умов каталізу переважно реагує з сіллю мангану (II), а не з субстратом з утворенням активної форми мангану Mn(IV) яка, володіючи високою субстратною селективністю до алкільних груп аренів, спрямовує окиснення 4-брометилбензену за етильною групою. Висока селективність окиснення за бічним ланцюгом досягається лише при підвищених концентраціях каталізатора, що в значній мірі пояснюється більш високою швидкістю реакції субстрату з озonom, ніж з Mn(IV). Склад продуктів каталітичного окиснення 4-брометилбензену залежить від температури: при 293 К реакція зупиняється на стадії утворення відповідного кетону і ацильованого спирту, підвищення температури сприяє подальшому окисненню 4-бромацетофенону до 4-бромбензойної кислоти, при цьому утворюється суміш, що містить 4-бромацетофенон (82,5 %), 1-(4-бромфеніл)етанолацетат (4,2 %) та 4-бромбензойна кислота (11,8 %). Проведені дослідження дозволили сформулювати загальні закономірності реакції каталітичного окиснення 4-брометилбензену озonom в оцтовій кислоті, пояснити роль каталізатора в системі і запропонувати хімічну схему окиснення, що відповідає експериментальним даним, а також поширити теоретичні уявлення щодо особливостей каталітичної реакції окиснення озonom в ряду етилбензену.

**Ключові слова:** каталізатор, солі перехідних металів, окиснення, озон, озоноліз, кінетика, 4-брометилбензен, 4-бромацетофенон, 1-(4-бромфеніл)етанолацетат, оцтова кислота.

### Вступ

Процеси окиснення алкільбензенів у рідкій фазі широко застосовуються у виробництві різноманітних органічних напівпродуктів. Як окисники досить часто використовуються нітратна кислота, перманганат калію та біхромати лужних металів, що призводить до утворення великої кількості високотоксичних, важкоутилізуємих відходів. В останні роки ця проблема успішно вирішується застосуванням як окисника дешевого безбаластного та екологічно чистого кисню повітря. Втім, його використання, як правило, потребує високих температур і надлишкового тиску, що значною

мірою ускладнює технологію та апаратне оформлення процесів.

Дослідженнями останніх років показано, що альтернативою існуючим окиснювальним технологіям можуть бути процеси з застосуванням алотропної модифікації кисню - озону [1-3]. За своєю природою він має більш високий окиснювально-відновний потенціал, ніж молекулярний кисень (відповідно 2,04 та 1,86 мВт), що дозволяє створювати екологічно чисті, низькотемпературні та селективні процеси окиснення алкільбензенів, зокрема етилбензенів до відповідних ацетофенонів, які широко застосовуються у виробництві

напівпродуктів в органічному синтезі, лікарських засобів, духм'яних речовин тощо.

В результаті досліджень реакції окиснення озonom в ряду толуену було розроблено низку низькотемпературних процесів одержання бензилових спиртів, бензальдегідів та бензойних кислот [1, 3]. Подібні дослідження розпочаті і в ряду етилбензену [4, 5]. Показано, що введення в систему каталізаторів на основі солей перехідних металів, зокрема манган(II) ацетату, в значній мірі запобігає озонолізу етилбензену: при 288 К переважає окиснення за бічним ланцюгом з утворенням ацетофенону (76,5 %) та  $\alpha$ -фенілетанолацетату (11,2 %), бензойна кислота ідентифікована у вигляді слідів. В роботі [6] описано окиснення етилбензену до ацетофенону в присутності каталітичної системи  $\text{Co(II)Ac} - \text{CF}_3\text{COOH}$ : при температурі 293 К селективність окиснення за бічним ланцюгом досягає 84,6 %, а при 333 К - 89,8 %; показано, що з підвищенням температури в продуктах реакції зростає вміст бензойної кислоти. Невирішеною частиною наукової проблеми є відсутність досліджень в галузі озонування заміщених етилбензену у рідкій фазі. В літературі бракує інформації щодо перебігу цих процесів - дана робота є першою у цьому напрямку. Вона присвячена дослідженню реакції озону з 4-брометилбенzenом і спрямована на розробку маловідходних окиснювальних технологій та розширення сучасних уявлень щодо озонолітичних перетворень аренів в ряду етилбензену.

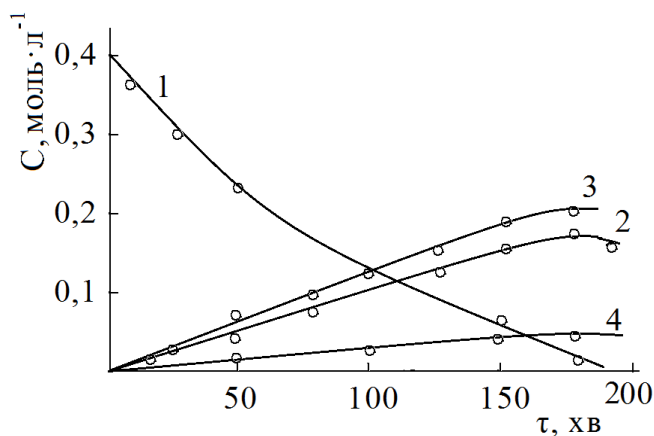
**Метою** статті є дослідження кінетичних закономірностей каталітичного окиснення 4-брометилбензену озonom для створення екологічної, низькотемпературної технології синтезу 4-бромацетофенону.

#### Методика роботи.

Для дослідів застосовували льодяну оцтову кислоту фірми «Sigma» кваліфікації «Х.Ч.»;  $\alpha$ -фенілетанол «Acros organics» кваліфікації «Х.Ч.»; манган(II) ацетат кваліфікації «Х.Ч.». Експеримент проводили у скляному реакторі з пористою перетинкою за умов кінетичного режиму при температурі 293-333 К. В реактор завантажували 10 мл льодяної оцтової кислоти,  $0,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  4-брометилбензену, манган(II) ацетат, після чого подавали озонкисневу суміш зі швидкістю  $20 \text{ л} \cdot \text{год}^{-1}$  з вмістом озону 2,1 % об. Концентрацію озону у газовій фазі визначали спектрофотометричним методом. Аналіз 4-бромацетофенону та продуктів його окиснення проводили методом газорідинної хроматографії на приладі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці в умовах, описаних в [4]. Кількісний розрахунок хроматограм проводили за методом внутрішнього стандарту.

#### Результати та обговорення

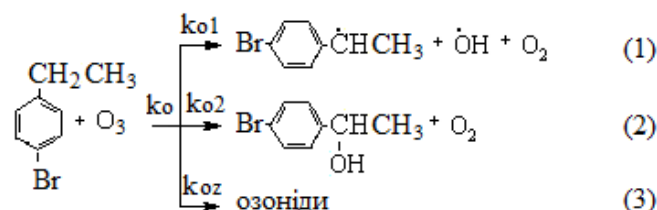
Окиснення 4-брометилбензену киснем за нормальних умов ( $T = 293\text{K}$ ;  $P = 0,1 \text{ МПа}$ ) в розчині ацетатної



**Рис. 1.** Залежність концентрації 4-брометилбензену та його продуктів від часу реакції при окисненні озonom в оцтовій кислоті при 293 К,  $[\text{ArH}]_0 = 0,4$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , 1 - 4-брометилбензен, 2 - 4-бромацетофенон, 3 - пероксиди, 4 - 1-(4-бромфеніл)етанолацетат.

кислоти практично не відбувається. В присутності озону реакція перебігає досить швидко і за умов дослідів закінчується за 3 години (рис.1).

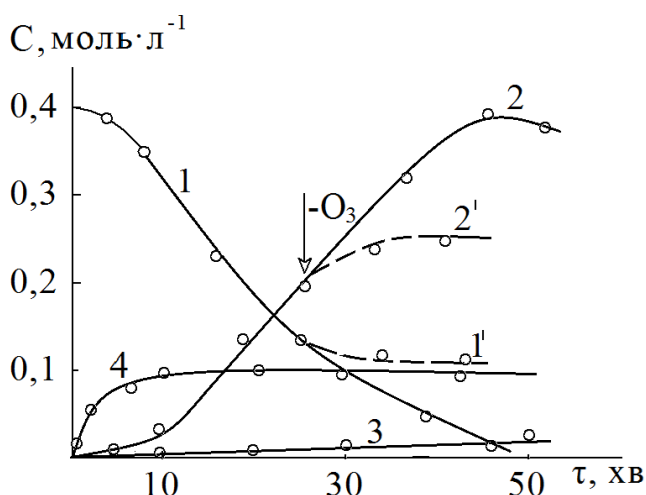
Основними кінцевими продуктами є 4-бромацетофенон, 1-(4-бромфеніл)етанолацетат та аліфатичні пероксидні сполуки. Як проміжний продукт реакції ідентифіковано 1-(4-бромфеніл)етанол, виявлений у слідовій кількості. Склад продуктів реакції свідчить про наявність двох напрямів окиснення: за бічним ланцюгом і бензеновим кільцем (озоноліз) [3]:



Вихід продуктів окиснення за етильною групою складає 48,0 %, з них 4-бромацетофенону – 40,0 %, 1-(4-бромфеніл)етанолацетату – 8,0 % (рис.1), що на 14 % вище, ніж у випадку озонування етилбензену [4].

У випадку озонолізу відбувається руйнування бензенового кільця з утворенням озонідів з подальшим їх перетворенням у аліфатичні пероксидні продукти. Озонування 4-брометилбензену за цим напрямом досягає 50,0% (рис.1). Таким чином одержані експериментальні дані показують, що введення в молекулу етилбензену дезактивуючого замісника – атома бром, суттєво підвищує стійкість ароматичного кільця до дії озону, що відповідає сучасним уявленням про електрофільний характер озону в реакціях окиснення [3].

Селективності окиснення 4-брометилбензену озonom за бічним ланцюгом суттєво підвищується в присутності каталізаторів – солей перехідних металів. Се-



**Рис. 2.** Залежність концентрації 4-брометилбензену та його продуктів від часу реакції при каталітичному окисненні озonom в оцтовій кислоті при 293 К,  $[\text{ArCH}_2\text{CH}_3]_0 = 0,4$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_0 = 0,1$  моль·л<sup>-1</sup>, 1 - 4-брометилбензен (1' - після припинення подачі озону), 2 - 4-бромацетофенон (2' - після припинення подачі озону), 3 - 1-(4-бромфеніл)етанолацетат, 4 - каталізатор.

ред досліджених каталізаторів максимальну активність в реакціях озонування 4-брометилбензену виявив манган(II) ацетат. В його присутності (0,1 моль·л<sup>-1</sup>; 293 К) окиснення 4-брометилбензену протікає виключно за етильною групою з утворення 4-бромацетофенону (95,6 %) та 1-(4-бромфеніл)етанолацетату (4,2 %) (рис. 2).

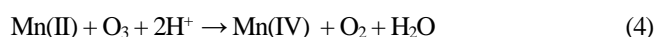
На рис. 2 криві 1 та 2 мають індукційний період, який закінчується після перетворення Mn(II) в Mn(IV) (~ 10 хв, кр. 4). За даними експерименту після пропускання крізь розчин озонкисневої суміші його колір швидко переходить зі світло-жовтого у темно-бурий, характерний для Mn(IV), і вже через 7-10 хвилин в системі встановлюється стаціонарна концентрація манган(IV) ацетату, наближена до  $[\text{Mn}(\text{II})]_0$ , після чого окиснення 4-брометилбензену і накопичення продуктів реакції здійснюється з постійною швидкістю. Припинення подачі озону в систему гальмує процес (рис. 2, кр. 1' і 2'), і реакція переходить в режим окиснення Mn(IV) при цьому розчин поступово світлішає, що свідчить про відновлення Mn(IV) до Mn(II).

**Таблиця 1.** Вплив концентрації манган(II) ацетату на селективність окиснення 4-брометилбензену за етильною групою при 293 К,  $[\text{ArCH}_2\text{CH}_3]_0 = 0,4$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>

$[\text{Mn}(\text{II})]$ , моль·л <sup>-1</sup> 1	Концентрація продуктів реакції, моль·л <sup>-1</sup>		Вихід продуктів реакції за етильною групою, %
	4-бромацетофенон	1-(4-бромфеніл)етанолацетат	
0,04	56,5	3,8	60,3
0,06	70,4	3,9	74,3
0,08	80,1	4,0	84,1
0,10	95,6	4,2	99,8

Якщо окиснення починати в присутності заздалегідь озонованого Mn(II) до Mn(IV), індукційні періоди на кривих 1 та 2 зникають, процес відбувається одразу з максимальною швидкістю. За цих умов у початковий момент часу відмічається зниження концентрації Mn(IV), яка потім швидко відновлюється, досягаючи своєї вихідної величини.

На підставі отриманих експериментальних та літературних [3] даних пропонується двостадійна схема окиснення 4-брометилбензену озonom з утворенням  $\alpha$ -фенілетильних радикалів в реакціях з окисненою формою мангану:



Сумарне рішення рівнянь (2) та (3) приводить до рівняння (4):



За запропонованою схемою реакцій (4-7), окиснення Mn(II) озonom за умов дослідів може відбуватися, переважно, за двоелектронним механізмом з утворенням Mn(IV) (4), а відновлення Mn(IV) - в реакції з 4-брометилбензеном - за механізмом, що передбачає одноелектронний внутрішньоядерний перенос електрона від субстрату до Mn(IV) з утворенням Mn(III) (5) і катіон-радикалу з наступною втратою протону і утворенням бензильного радикалу [7], Mn(III) за тим же механізмом відновлюється до Mn(II) (7).

В присутності каталізатора манган(II) ацетату з концентрацією 0,1 моль·л<sup>-1</sup> окиснення перебігає лише за етильною групою (табл.1). Цей факт можна пояснити тим, що озон в умовах каталізу переважно реагує не з субстратом, а з Mn(II) ( $r_{\text{oz}} = k_{\text{oz}}[\text{ArH}][\text{O}_3] = 0,14 \cdot 0,4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} = 0,9 \cdot 10^{-4}$  моль·(л·с)<sup>-1</sup>;  $r_{\text{Mn(II)} + \text{O}_3} = k[\text{Mn}(\text{II})][\text{O}_3] = 1875 \cdot 0,1 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} = 0,3$  моль·(л·с)<sup>-1</sup> (табл. 2) з утворенням активної форми Mn(IV) (4), яка ініціює окиснення субстрату за бічним ланцюгом (5,6).

Таблиця 2. Швидкості реакцій каталітичного циклу окиснення 4-брометилбензену і продуктів його перетворення озonom і манган(II) ацетатом.  $[ArH]_0 = 0,4$ ;  $[O_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,1$  моль·л<sup>-1</sup>; T = 293 К.

Схема реакції	$k_{эф}$ , л·(моль·с) <sup>-1</sup>	$r_0 \cdot 10^4$ , моль·(л·с) <sup>-1</sup>
$O_3 + Br-ArCH_2CH_3 \rightarrow$	0,14	0,900
$Mn(II) + O_3 \rightarrow$	1875	3000
$Mn(IV) + Br-ArCH_2CH_3 \rightarrow$	0,0096	3,840

Таблиця 3. Вплив температури на вихід продуктів окиснення 4-брометилбензену (умови див. табл.2).

T, К	Вихід, %			Селективність окиснення за етильною групою, %
	4-бромацетофенон	1-(4-бромфеніл)-етанолацетат	4-бромбензойна кислота	
293	95,6	4,2	-	99,8
303	92,5	4,0	3,0	99,5
313	90,0	4,1	5,5	99,6
323	82,5	4,2	11,8	98,5

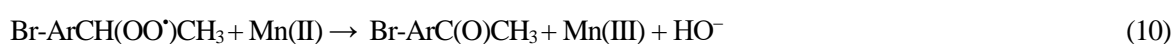
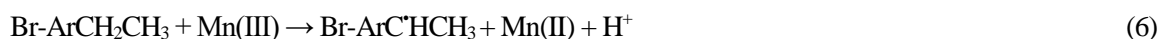
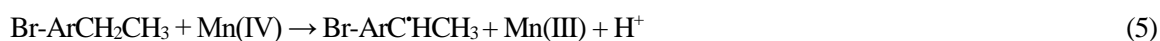
Селективність окиснення 4-брометилбензену за етильною групою залежить від співвідношення швидкостей реакцій 4-брометилбензену з озonom і Mn(IV). Оскільки константа швидкості реакції озонолізу субстрату у 40 разів вища за константу швидкості окиснення бічного ланцюга Mn(III) та Mn(IV) (табл.2), селективне окиснення можливе лише за підвищених концентрацій Mn(II), що доводиться розрахунками ( $r_{oz} = 0,9 \cdot 10^{-4}$  моль·(л·с)<sup>-1</sup>;  $r_{5,6} = 0,0096 \cdot 0,1 \cdot 0,4 = 3,84 \cdot 10^{-4}$  моль·(л·с)<sup>-1</sup>) і також спостерігається на практиці (табл. 1).

Початкові швидкості окиснення 4-брометилбензену і накопечення 4-бромацетофенону з підвищенням температури з 293 до 323 К зростають майже у тричі, при цьому вихід кетону поступово знижується до 82,5%, за рахунок прискорення швидкості подальшого його окис-

нення до 4-бромбензойної кислоти (табл.3). 1-(4-бромфеніл) етанолацетат у межах вивченого температурного інтервалу є більш стійким ніж 4-бромацетофенон, тому вміст його в продуктах реакції практично не змінюється.

Отримана з графічних даних (рис. 3) ефективна енергія активації процесу каталітичного окиснення 4-брометилбензену (42,51 кДж·моль<sup>-1</sup>) добре корелюється з даними з енергії активації реакції 4-брометилбензену з Mn(IV) (45,57 кДж·моль<sup>-1</sup>), що свідчить про те, що реакції 5 та 6 є лімітуючими.

На підставі отриманих експериментальних та літературних даних [1,3,7] розглянута наступна схема каталітичного окиснення 4-брометилбензену озonom в льодяній оцтовій кислоті:



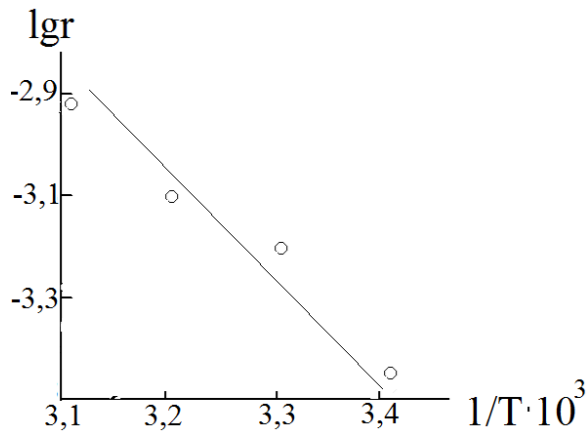


Рис. 3 Залежність швидкості реакції від температури (умови див. рис. 2).

В каталітичній реакції переважає двохстадійне окиснення озonom, де озон переважно реагує з відновною формою металу з утворенням Mn(IV) (5), який далі ініціює селективне окиснення за етильною групою (5,6). В атмосфері озонкисневої суміші радикал, що виникає за реакціями (5,6) швидко реагує з киснем (8) з утворенням пероксидного радикалу ( $k_8 \approx 10^8$  л·(моль·с)<sup>-1</sup> [3], який далі може приймати участь у реакціях продовження ланцюгу (9-11), або рекомбінувати за реакціями (13-15).

На жаль в реакціях озону з алкілбензенами визначити ланцюговий механізм окиснення за відомим методом інгібування неможливо, оскільки речовини, які використовуються як інгібітори, досить часто реагують з озonom значно швидше, ніж з пероксидними радикалами [8]. Тому, для визначення схеми озонування (іоно-радикальна ланцюгова, чи неланцюгова) були проведені наближені розрахунки з застосуванням кінетичних даних по окремих стадіях схеми, що розглядається.

При температурі 293 К і  $[ArCH_2CH_3]_0 = 0,4$ ;  $[O_3]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,1$  моль·л<sup>-1</sup>;  $k_{5+6} = 9,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $k_4 = 1,87 \cdot 10^3$ ;  $k_9 \approx 0,36$  [8];  $k_{13-15} \approx 1,9 \cdot 10^7$  [8];  $k_{10+11} \approx 20,0$  л·(моль·с)<sup>-1</sup> (значення  $k_{10+11}$  є наближеними, скоричьованими із застосуванням даних по реакції  $ArCH(OO^{\bullet})CH_3 + Co(II)$  [13]);  $r_4 = 0,3$ ;  $r_0 = 0,9 \cdot 10^{-4}$  моль·(л·с)<sup>-1</sup>;  $r_4 / r_0 = 3,3 \cdot 10^3$ , тобто за цих умов озон переважно реагує з манган(II) ацетатом.

При  $r_{5+6} = 3,84 \cdot 10^{-4}$  моль·(л·с)<sup>-1</sup>;  $r_0 = 0,9 \cdot 10^{-4}$  моль·(л·с)<sup>-1</sup>;  $r_{5+6} / r_0 = 4,3$ , з чого витікає, що в присутності каталізатора швидкість ініційованого окиснення за бічним ланцюгом перевищує швидкість реакції озонолізу більш ніж у 4 рази, і окиснення 4-брометилбензену у цьому випадку розвивається переважно за  $\alpha$ -С атомом бічного ланцюга.

За умов стаціонарності концентрацій радикалів в системі і враховуючи, що лімітуючою стадією селективного окиснення є реакції ініційовання (6,7), при  $r_{6+7} = r_{15} [ArCH(OO^{\bullet})CH_3]^2 [ArCH(OO^{\bullet})CH_3] = (3,84 \cdot 10^{-4} / 1,9 \cdot 10^7)^{0,5} = 4,5 \cdot 10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup>. Звідси, коли  $r_{10+11} \approx 20 \cdot 4,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1 = 9,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $r_{13+15} \approx 1,9 \cdot 10^7 \cdot (4,5 \cdot 10^{-6})^2 =$

$3,8 \cdot 10^{-4}$ ;  $r_{13+15} / r_{10+11} = 3,8 \cdot 10^{-4} / 9,0 \cdot 10^{-6} = 42$ . Останнє показує, що пероксидні радикали за умов дослідів малоактивні, вони скоріше рекомбінують, ніж реагують в реакціях продовження ланцюгу з Mn(II) і Mn(III). Звідси витікає, що каталітичне окиснення 4-брометилбензену протікає переважно за іон-радикальною неланцюговою схемою, за якою реакції продовження ланцюгу (10,11) суттєво не впливають на хід процесу. Основними реакціями каталітичного циклу є реакції (4)-(5)-(6)-(8)-(13)-(14)-(15). Додатковим підтвердженням такого припущення є вище наведені експериментальні дані (рис.2), за якими припинення подачі озону у систему гальмує окиснення до повного його зупинення.

За результатами кінетичних досліджень було показано, що знайдений у слідових кількостях 1-(4-бромфеніл)етанол є проміжним продуктом, який швидко перетворюється у кетон або ацилюється до 1-(4-бромфеніл)етанолацетату (12).

### Висновки

Проведені дослідження дозволили сформулювати загальні закономірності реакції каталітичного окиснення 4-брометилбензену озonom в оцтовій кислоті, пояснити роль каталізатора в системі і запропонувати хімічну схему окиснення, що відповідає експериментальним даним.

Показано, що ефективним каталізатором реакції озонування 4-брометилбензену за бічним ланцюгом є манган(II) ацетат. Висока селективність за бічним ланцюгом досягається лише при достатньо високих концентраціях каталізатора (0,1 моль·л<sup>-1</sup>). Основними продуктами окиснення є 4-бромацетофенон (95,6 %) та 1-(4-бромфеніл)етанолацетат (4,2 %). Загальна селективність окиснення досягає 99,8 %.

Знайдено, що визначальну роль у селективному окисненні 4-брометилбензену за бічним ланцюгом відіграє двохстадійне окиснення, за яким озон переважно реагує з відновленою формою мангану, а впровадження субстрату в окиснення за бічним ланцюгом здійснюється за реакцією з окисненою формою металу.

Вивчена макрокінетика процесу озонування 4-брометилбензену в присутності манган(II) ацетату. Передбачається іоно-радикальна неланцюгова схема окиснення субстрату. Показано, що температура мало впливає на селективність окиснення, але суттєво прискорює окиснювальні перетворення.

### Перспективи подальших досліджень.

Отримані результати можуть бути підставою для подальших досліджень в галузі практичного використання озону в реакціях окиснення алкілбензенів у рідкій фазі з метою створення нових сучасних методів синтезу важливих для хімічної та фармацевтичної промисловостей окисненісних ароматичних продуктів.

### Література

1. Pan H., Li S., Shu M., Cui Q., Zhao Z. p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone. *Science Asia*. 2018. Vol. 44. P. 212-217.
2. Ku Y., Ji Y.S., Chen H.W. Ozonation of o-cresol in aqueous solutions using a rotating packed-bed reactor. *Water Environ Res*. 2008. Vol. 80. № 1. P. 41-46.
3. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Галстян А.Г. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном. Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2009. 415 с.
4. Кулешова Т.С., Галстян А.Г. Рідиннофазне озонування етилбензену. *Питання хімії та хімічної технології*. 2019. №3. С. 17-21.
5. Galstyan A., Marshalok O., Galstyan G., Marshalok H. Katalityczne utlenianie w fazie ciekłej etylobenzenu ozonem w lodowatym kwasie octowym. *Przemysł Chemiczny*. 2020. 99(2). S. 308-312.
6. Потапенко Э.В., Андреев П.Ю. Каталитическое окисление алкилбензолов озоном в уксусной кислоте в присутствии сильных кислот. *Нефтехимия*. 2012. Т.52. №2. С. 1-6.
7. Kochi J.K., Tang R.T., Bernath T. Mechanisms of aromatic substitution. Role of cation-radicals in the oxidative substitution of arenes by cobalt(III). *J. Amer. Chem. Soc.* 1973. Vol. 95. № 21. P. 7114-7123.
8. Walling C. Limiting Rates of Hydrocarbon Autoxidations. *J. Amer. Chim. Soc.* 1969. Vol. 91. № 27. P. 7590-7594.

### References

1. Pan H., Li S., Shu M., Cui Q., Zhao Z. p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone. *Science Asia*. 2018, no 44, P. 212-217.
2. Ku Y., Ji Y.S., Chen H.W. Ozonation of o-cresol in aqueous solutions using a rotating packed-bed reactor. *Water Environ Res*. 2008, no 80(1), P. 41-46.
3. Galstyan G.A., Tupalo N.F., Galstyan A.G. *Zhidkofaznoe kataliticheskoe okislenie aromaticheskikh soedinenij ozonom*. Lugansk: VNU im. V. Dallya, 2009, 415 p.
4. Kuleshova T.S., Galstyan A.G., Ridinnofazne ozonuvannya etilbenzenу. *Pytannya khimiyi ta khimichnoyi tekhnologiyi*. 2019, no 3, P. 17-21.
5. Galstyan A., Marshalok O., Galstyan G., Marshalok H. Catalytic oxidation of ethylbenzene in the liquid phase by ozone in glacial acetic acid. 2020, *Przemysł Chemiczny*, no 99(2), P. 308-312, (In Poland).
6. Potapenko E.V., Andreev P.Yu. Kataliticheskoe okislenie alkilbenzolov ozonom v uksusnoj kislothe v prisutstvii sil'nykh kislot. *Neftekhimiya*. 2012, no 52(2), P. 1-6, (In Russian).
7. Kochi J.K., Tang R.T., Bernath T. Mechanisms of aromatic substitution. Role of cation-radicals in the oxidative substitution of arenes by cobalt(III). *J. Amer. Chem. Soc.* 1973, no 95(21), P. 7114-7123.
8. Walling C., "Limiting Rates of Hydrocarbon Autoxidations. *J. Amer. Chim. Soc.*, 1969, no 91(27), P. 7590-7594.

Надійшла до редакції 06.09.2020 р.

## Kinetics of catalytic oxidation 4-bromoethylbenzene by ozone in acetic acid

*Skorokhod K.S., Galstyan A.G.*

*National Aviation University, Ukraine  
03058, Ukraine, Kyiv, ave. Lubomira Guzara, 1, [aggaalst@gmail.com](mailto:aggaalst@gmail.com)*

The kinetic regularities of catalytic oxidation of 4-bromoethylbenzene by ozone to create an ecological, low-temperature technology for the synthesis of 4-bromoacetophenone have been studied. The experiment was performed in a glass reactor with a porous membrane under conditions of kinetic regime at a temperature of 293-333 K. The concentration of ozone in the gas phase was determined by spectrophotometric method. Analysis of 4-bromoacetophenone and its oxidation products was performed by gas-liquid chromatography. Oxidation of 4-bromoethylbenzene by ozone in a solution of acetic acid at a temperature of 293 K in the presence of catalytic impurities of manganese (II) acetate proceeds mainly on the ethyl group with the formation of a mixture of 4-bromoacetophenone (95.6 %) and 1-(4-bromophenyl)ethanoacetate (4.2 %). Prevention of destructive oxidation of the benzene ring (ozonolysis) with the involvement of the catalyst is explained by the fact that ozone under catalysis mainly reacts with a salt of manganese (II) and not with the substrate to form the active form of manganese Mn(IV) which has high substrate selectivity to alkylarenes, directs the oxidation of 4-bromoethylbenzene to the ethyl group. High selectivity of side chain oxidation is achieved only at elevated catalyst concentrations, which is largely due to the higher reaction rate of the substrate with ozone than with Mn(IV). The composition of the products of catalytic oxidation of 4-bromoethylbenzene depends on the temperature: at 293 K the reaction stops at the stage of formation of the corresponding ketone and acylated alcohol, increasing the temperature promotes further oxidation of 4-bromoacetophenone to 4-bromobenzoic acid, thus forming a mixture containing 4-bromoacetophenone (82.5 %), 1-(4-bromophenyl)ethanolacetate (4.2 %) and 4-bromo-benzoic acid (11.8 %). The research allowed to formulate general regularities of the reaction of catalytic oxidation of 4-bromomethylbenzene by ozone in acetic acid, to explain the role of the catalyst in the system and to propose a chemical scheme of oxidation corresponding to experimental data.

**Key words:** catalyst, transition metal salts, oxidation, ozone, ozonolysis, kinetics, 4-bromoethylbenzene, 4-bromoacetophenone, 1-(4-bromophenyl)ethanolacetate, acetic acid.