

ridine and thienopyrimidine derivatives. *Molecules*, 2002, vol. 7, pp. 756-766.

4. Vishnu J.R. Thieno [2,3-*d*] pyrimidines as potential chemotherapeutic agents. *Archiv der Pharmazie*, 1979, vol. 312, no. 1, pp. 19-25.

5. Quintela J., Peinador C., Moreira M., Alfonso A., Botana L., Riguera R. Pyrazolopyrimidines: synthesis, effect on histamine release from rat peritoneal mast cells and cytotoxic activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2001, vol. 36, pp. 321-332.

6. Ashatala B.V., Narayana B., Vijayaraj K.K., Kumari S. Synthesis of some new bioactive 3-amino- 2-mercapto-5,6,7,8-tetrahydro [1]benzothieno [2,3-*d*] pyrimidin-4-one derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2007, vol. 42, pp. 719-728.

7. Alagarsamy V., Vijayakumar S., Solomon V.R. Synthesis of 2-mercapto- 3-substituted- 5,6-dimethylthieno [2,3-*d*] pyrimidin-4(3H)-ones as new analgesic, anti-inflammatory agents. *Biomed. Pharmacol.*, 2007, vol. 61, pp. 285-291.

8. Karpenko O.V., Kovalenko S.I., Chekotylo O.O., Shishkina S.V. A new one-step synthesis of 1,2,4-triazino [2,3-*c*] quinazolines. *Heterocycles*, 2007, vol. 77, no. 3, pp. 619-626.

9. Karpenko A.V., Kovalenko S.I., Shishkin O.V. Synthe-

sis of spiro-fused (C5)-pyrazolino- (C6)-triazinones, a new heterocyclic system. *Tetrahedron*, 2009, vol. 65, pp. 5964-5972.

10. Bakharev V.V., Parfenov V.E., Ul'yakina I.V., Zavodskaya A.V., Gidasov A.A., Slepukhin A.P. Neozhidannoe napravlenie reaktsii gidrazino-1,3,5-triazinov s murav'inoi kislotoi. Sintez (4N-1,2,4-triazol-3-il) guanidinov [Unexpected direction reaction hydrazino-1,3,5-triazines with formic acid]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2015, vol. 51, no. 11/12, pp. 1014-1018. (in Russian).

11. Kovalenko S.I., Karpenko A.V., Krivoshey O.V. Novel method for the synthesis of [1,2,4] triazino [4,3-*c*] quinazoline system. *Synthetic Communications*, 2007, vol. 37, pp. 3719-3727.

12. Gajda K., Astakhina V., Ejsmonta K., Kolomeitsev D., Kovalenko S., Zarychta B. Synthesis and electronic aspects of tetrahydrobenzothienopyrimidine derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 2015, vol. 1083, pp. 137-143.

13. Kolomeitsev D.O., Varenichenko S.A., Astakhina V.O., Markov V.I., Kovalenko S.I., Kharchenko O.V. The direction of heterocyclization of 4-hydrazino-5,6,7,8-tetrahydro [1] benzothieno [2,3-*d*] pyrimidine in reaction with dicarboxylic acid anhydride. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2016, vol. 2, pp. 32-35.

УДК 542.943:547.532

*Е.В. Потапенко, П.Ю. Андреев, І.П. Погорелова*

## ВПЛИВ СИЛЬНИХ КИСЛОТ НА АКТИВНІСТЬ АЦЕТАТУ Mn(III) В РЕАКЦІЯХ З АЛКІЛБЕНЗЕНАМИ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ

Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля  
Інститут хімічних технологій, м. Рубіжне

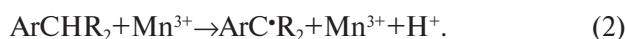
Досліджено вплив сильних кислот на активність ацетату Mn(III) в реакціях з алкілбензенами в оцтовій кислоті. Встановлено, що окиснення алкіларенів ацетатом Mn(III) в оцтовій кислоті протікає повільно, з низьким ступенем перетворення субстрату і гальмується іонами Mn(II), які утворюються в процесі реакції. Показано, що максимальна активність іонів Mn(III) досягається в присутності сульфатної кислоти. В цих умовах реакція реалізується з високою швидкістю практично до повного витрачання субстрату і при цьому відсутній ефект гальмування окиснення відновленою формою мангану. Знайдено кінетичні параметри взаємодії ацетату Mn(III) з алкілароматичними сполуками в оцтовій кислоті та в системі «оцтова кислота – сильна кислота», встановлено склад продуктів реакції. Кінетика витрачання ацетату Mn(III) лінійно залежить від концентрації тривалентного мангану та алкілбензену і обернено пропорційна концентрації Mn(II). Запропонований механізм окиснення реалізується через утворення катіон-радикалів.

**Ключові слова:** озон, оцтова кислота, сульфатна кислота, каталітичне окиснення, алкілбензени, ацетат мангану (III), комплексоутворення.

### Вступ

В попередніх роботах було показано [1–4], що ацетат Mn(II) проявляє високу ефективність при каталітичному окисненні алкілбензенів озonom не в оцтовій кислоті, а в системі «оцтова кислота – сильна кислота». Встановлено, що в процесі каталізу в розчині накопичується Mn(III),

який ініціює окиснення алкільної групи:



Відповідно до запропонованого механізму

реакція (2) в значною мірою впливає на селективність процесу. Але публікацій, які б стосувалися досліджень взаємодії Mn(III) з алкілбензенами в системі «оцтова кислота – сильна кислота», в літературі недостатньо [5] і тому метою даної роботи є вивчення впливу сильних кислот на кінетичні параметри та механізм окиснення.

#### Експериментальна частина

Окиснення алкілбензенів виконували в скляному герметичному реакторі, який мав бистрохідний турбінний перемішувачий пристрій та барботер для подачі газу (O<sub>2</sub> або N<sub>2</sub>).

Ацетат Mn(III) одержували окисненням ацетату Mn(II) перманганатом калію в оцтовій кислоті при кип'ятінні [5].

Концентрацію іонів Mn(III) в розчині визначали методом йодометрії. При аналізі алкілбензенів і продуктів окиснення алкільної групи (ароматичні спирти і альдегіди, які не містили в своїй структурі карбксильних груп та кетони) пробу реакційної маси в кількості 1 мл розводили 10 мл води, додавали 2 мл бензену, який містив відому концентрацію внутрішнього стандарту. Одержану суміш збовтували і з органічного шару відбирали пробу в кількості 1 мкл та вводили в хроматограф з полум'яно-іонізаційним детектором. Для аналізу толуену, нітротолуену, кумену та продуктів їх окиснення використовувалася колонка довжиною 3 м×2 мм, заповнена носієм – «Інертон AW-DMCS», з нанесеною на нього нерухоною фазою SE-30 в кількості 5 мас.% носія при наступних умовах: температура випарника – 250°C, температура термостата – за програмою 100 – 200°C, швидкість газу носія (азот) – 1,8 л/год, швидкість водню – 18 л/год, швидкість кисню – 18 л/год.

Для аналізу етилбензену та продуктів його окиснення використовувалася колонка довжиною 2 м×2 мм, яка заповнена носієм – хроматон N-AW-DMCS, з нанесеною на нього нерухоною фазою поліетилєнґлікольадипінату в кількості 15% від ваги носія при наступних умовах: температура випарника – 250°C, температура термостата – 200°C, швидкість газу носія (азот) – 1,8 л/год, швидкість водню – 18 л/год, швидкість кисню – 18 л/год.

Для аналізу 1,4-диметилбензену та продуктів його окиснення використовувалася колонка довжиною 1 м×2 мм, заповнена носієм – хроматон N-AW, з нанесеною на нього нерухоною фазою трикрезилфосфату в кількості 10 мас.% носія при наступних умовах: температура випарника – 280°C, температура термостата – 240°C, швидкість газу-носія (азот) – 1,8 л/год, швидкість водню – 1,8 л/год, швидкість повітря – 18 л/год.

Кількісний аналіз бензойної, нітробензойної та 4-толуїлової кислот проводили методом

газорідинної хроматографії у вигляді метилових ефірів на колонці довжиною 1 м×2 мм, заповненій носієм – хромосорб W, з нанесеною на нього нерухоною фазою апіезону L в кількості 10% від маси носія при наступних умовах: температура випарника – 300°C, температура термостата – 180°C, швидкість газу носія (азот) – 1,8 л/год, швидкість водню – 1,8 л/год, швидкість повітря – 18 л/год.

Методика метилування полягала в наступному. Пробу реакційної маси в кількості 1 мл розводили 20 мл води, додавали 5 мл діетилового ефіру, який містив відому концентрацію внутрішнього стандарту. Органічний шар відділяли і додавали до нього 4 мл 0,5 М розчину діазометану у діетиловому ефірі при кімнатній температурі, перемішували до появи слабо жовтого кольору. Для розкладення діазометану до розчину додавали 1 мл оцтової кислоти. Далі відганяли діетиловий ефір, відбирали пробу в кількості 1 мкл та вводили в хроматограф.

#### Результати та їх обговорення

Здійснені дослідження продемонстрували, що в оцтовій кислоті ацетат Mn(III) достатньо інертний за відношенням до алкілбензенів. Окиснення зупиняється вже при ступені перетворення вуглеводню який не перевищує 5% (табл. 1).

Додавання в реакційну суміш сильних кислот сприяє збільшенню ступеня перетворення субстрату, але значення цього показника, в значною мірою, залежить від природи кислоти. Так, у присутності трихлороцтової кислоти та H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> не вдається суттєво вплинути на ступінь перетворення алкілбензену при 20°C (він коливається лише в межах від 14 до 31% відповідно) (табл. 1). При цьому, як і у випадку окиснення в оцтовій кислоті (рис. 1, кр. 1), спостерігається гальмування реакції, яке зумовлене накопиченням в системі відновленої форми мангану (рис. 2). Кінетика витрачання ацетату Mn(III) лінійно залежить від концентрації тривалентного мангану та алкілбензену і обернено пропорційна Mn(II) (рівняння 3):

$$-\frac{d[\text{Mn}^{3+}]}{dt} = \frac{k[\text{Mn}^{3+}][\text{ArCHR}_2]}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (3)$$

При використанні сульфатної кислоти реакція протікає практично до повного витрачання субстрату і при цьому відсутній ефект гальмування окиснення відновленою формою мангану (рис. 1). Швидкість реакції описується кінетичним рівнянням другого порядку (рис. 3,а):

$$-\frac{d[\text{Mn}^{3+}]}{dt} = k[\text{Mn}^{3+}][\text{ArCHR}_2] \quad (4)$$

Таблиця 1

Продукти реакції взаємодії Mn(III) з алкілбензенами в оцтовій кислоті при 20°C. [ArCHR<sub>2</sub>]=0,1 моль/л, [Mn(III)]=0,25 моль/л

Сполука	Кислота	Концентрація кислоти, моль/л	Атмосфера	Час окиснення, хвилин	Ступінь перетворення, %	Вихід продуктів (в розрахунку на алкілбензен, що прореагував), %*			
						I	II	III	IV
Толуен	–	–	N <sub>2</sub>	240	1,6	86,7	3,1	3,8	–
	–	–	O <sub>2</sub>	240	2,1	1,2	41,8	46,4	6,3
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,5	N <sub>2</sub>	150	23,4	84,6	5,4	6,5	–
	CCl <sub>3</sub> COOH	2,0	N <sub>2</sub>	150	14,2	87,2	4,6	3,3	–
	HClO <sub>4</sub>	1,0	N <sub>2</sub>	120	57,3	85,4	3,2	6,3	–
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	N <sub>2</sub>	90	71,2	87,5	2,3	7,8	–
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	O <sub>2</sub>	90	73,8	0,8	36,7	52,3	7,1
3-Нітротолуен	–	–	N <sub>2</sub>	300	1,2	87,5	3,3	7,1	–
	–	–	O <sub>2</sub>	300	1,7	–	45,2	47,8	2,7
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,5	N <sub>2</sub>	180	22,6	83,4	6,1	6,9	–
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	N <sub>2</sub>	120	61,4	87,3	2,6	8,6	–
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	O <sub>2</sub>	120	62,5	–	42,3	45,8	9,5
1,4-Диметилбензен	–	–	N <sub>2</sub>	240	3,8	84,2	6,5	7,4	–
	–	–	O <sub>2</sub>	240	4,1	–	28,2	58,3	13,1
	CCl <sub>3</sub> COOH	2,0	N <sub>2</sub>	140	18,4	86,4	5,1	3,6	–
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	N <sub>2</sub>	90	83,5	81,6	5,8	10,2	–
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	O <sub>2</sub>	90	82,2	–	23,7	59,3	14,2
Етилбензен	–	–	N <sub>2</sub>	240	3,7	89,4	4,1	4,5	–
	–	–	O <sub>2</sub>	240	4,5	–	42,3	54,7	–
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,5	N <sub>2</sub>	130	31,2	85,8	6,8	5,4	–
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	N <sub>2</sub>	90	85,7	88,3	4,6	5,4	–
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	O <sub>2</sub>	90	88,2	1,2	40,8	52,2	4,1
Кумен	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,5	N <sub>2</sub>	130	28,6	84,6	7,1	6,3	–
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	O <sub>2</sub>	90	83,5	–	28,6	49,7	4,8

Примітка: \* – I – ацетат спирту, II – спирт, III – альдегід або кетон, IV – кислота.

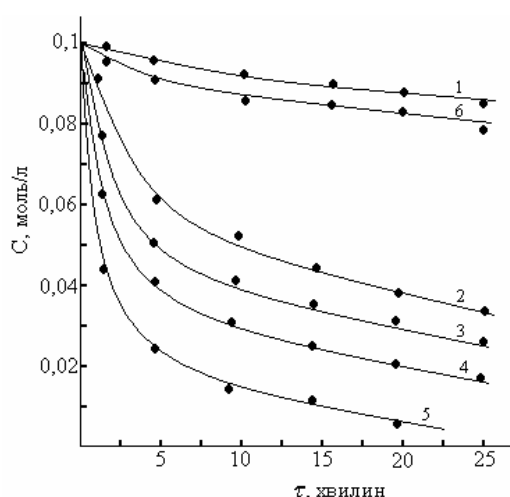


Рис. 1 Кінетика витрачання Mn(III) в реакції з толуеном в оцтовій кислоті при різних концентраціях сульфатної кислоти (моль/л). [ArCH<sub>3</sub>]=0,35 моль/л; температура 20°C: 1 – 0; 2 – 0,4; 3 – 0,8; 4 – 1,2; 5 – 2,0; 6 – 2,0 (за відсутності толуену)

В процесі досліджень було з'ясовано, що на окисаційні властивості ацетату Mn(III) сильно впливає концентрація сульфатної кислоти (табл. 2) і при достатньо високих її концентраціях конкуруючим процесом окисненню алкілбензену стає реакція ацетату Mn(III) з розчинником (рис. 1, кр. 6). В цих умовах до рівняння (4) необхідно вести доданок  $k_0[Mn^{3+}]$ , який враховує відновлення Mn(III) в реакції з оцтовою кислотою (рис. 3,б):

$$-\frac{d[Mn^{3+}]}{d\tau} = k_0[Mn^{3+}] + k[Mn^{3+}][ArCHR_2]. \quad (5)$$

Основними продуктами реакції в атмосфері N<sub>2</sub> є ацетати ароматичних спиртів, а в атмосфері O<sub>2</sub> реакція супроводжується переважним утворенням спиртів і карбонільних сполук (табл. 1).

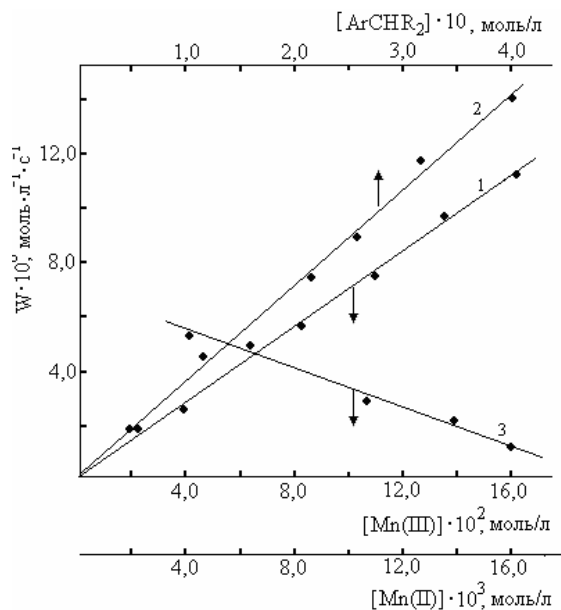


Рис. 2. Залежність початкової швидкості витрачання Mn(III) в реакції з толуеном при 20°C в оцтовій кислоті в присутності 1,5 моль/л H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> від [Mn(III)] при [ArCHR<sub>2</sub>]=0,2 моль/л (1); від [ArCHR<sub>2</sub>] при [Mn(III)]=0,1 моль/л (2) та від [Co(II)] при [ArCHR<sub>2</sub>]=0,2 і [Mn(III)]=0,1 моль/л (3)

В оцтовій кислоті ацетати перехідних металів проявляють здатність до сильного комплексоутворення і, як наслідок, окисно-відновний потенціал та окисаційна спроможність ацетату Mn(III) різко знижені, що і пояснює його низьку активність в цих умовах. Причиною появи -1 порядку за Mn(II) в оцтовій кислоті або в системі «CH<sub>3</sub>COOH-CCl<sub>3</sub>COOH (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)» може бути утворення малоактивних біядерних комплексів Mn<sup>3+</sup>-Mn<sup>2+</sup> [6]. Вважається, що активація ацетату Mn(III) в присутності сильних кислот, і особливо сульфатної, обумовлена розпадом димерів та утворенням мономерних комплексів з підвищеною електрофільністю атома

металу [7].

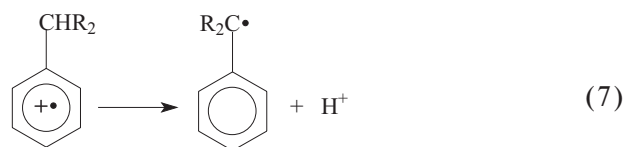
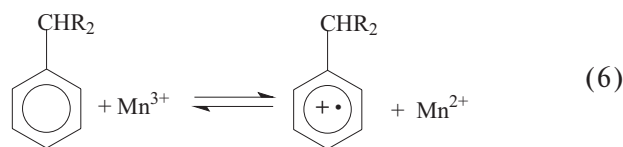
В табл. 2 наведено кінетичні параметри відновлення Mn(III) в реакціях з алкілбензенами, як в оцтовій кислоті, так і в системі «оцтова кислота – сильна кислота». Розрахунки констант проводили з використанням початкових ділянок кінетичних кривих (рис. 1). При цьому допускалося, що при проведенні реакції в оцтовій кислоті або в системі «CH<sub>3</sub>COOH-CCl<sub>3</sub>COOH (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)» гальмуванням реакції відновленою формою в початковий момент часу можна знехтувати.

З отриманих результатів видно, що константа швидкості взаємодії ацетату Mn(III) з алкілароматичними сполуками залежить від будови алкільної групи та природи замісника. Реакційність субстрату зростає в ряду



електронодонорні замісники сприяють зростанню активності аренів, а електроноакцепторні – навпаки, призводять до зниження.

Окиснення ароматичних сполук ацетатом Mn(III) є одною з не багатьох реакцій, для яких мають усі підстави стверджувати, що її перебігання реалізується через утворення катіон-радикалів [8,9] (реакції (6, 7)).



Подальша трансформація алкільного ради-

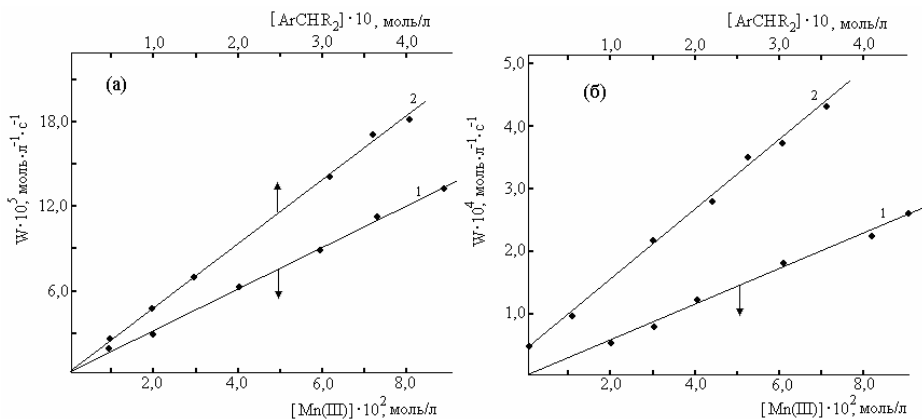


Рис. 3. Залежність початкової швидкості витрачання Mn(III) в реакції з толуеном при 20°C: а) в присутності 0,8 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> від [Mn(III)] при [ArCHR<sub>2</sub>]=0,25 моль/л (1); від [ArCHR<sub>2</sub>] при [Mn(III)]=0,08 моль/л (2); б) в присутності 2,0 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> від [Mn(III)] при [ArCHR<sub>2</sub>]=0,22 моль/л (1); від [ArCHR<sub>2</sub>] при [Mn(III)]=0,1 моль/л (2)

Таблиця 2

Кінетичні параметри взаємодії Mn(III) з алкілбензенами при 20°C в оцтовій кислоті

Сполука	Кислота	Концентрація кислоти, моль/л	k, л/(моль·с)	E, кДж/моль
Толуен	–	–	$6,3 \cdot 10^{-5}$	61,4
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,5	$3,5 \cdot 10^{-4}$	57,4
	HClO <sub>4</sub>	1,5	$6,5 \cdot 10^{-3}$	49,3
	CCl <sub>3</sub> COOH	2,0	$9,2 \cdot 10^{-5}$	60,2
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	48,6
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	$7,2 \cdot 10^{-3}$	47,8
4-Нітротолуен	–	–	$1,1 \cdot 10^{-2}$	46,1
	–	–	$8,7 \cdot 10^{-6}$	54,2
	HClO <sub>4</sub>	1,0	$6,5 \cdot 10^{-4}$	54,3
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	$8,7 \cdot 10^{-4}$	53,2
1,4-Диметилбензен	–	–	$2,4 \cdot 10^{-3}$	48,4
	–	–	$1,4 \cdot 10^{-4}$	48,6
	HClO <sub>4</sub>	1,0	$2,3 \cdot 10^{-2}$	29,7
4-Толуїлова кислота	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	$5,6 \cdot 10^{-2}$	26,8
	–	–	$1,8 \cdot 10^{-5}$	58,6
Етилбензен	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	$1,7 \cdot 10^{-3}$	46,1
	–	–	$8,2 \cdot 10^{-5}$	53,8
	CCl <sub>3</sub> COOH	2,0	$1,4 \cdot 10^{-4}$	51,2
	HClO <sub>4</sub>	1,0	$6,1 \cdot 10^{-3}$	43,4
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8	$8,5 \cdot 10^{-3}$	45,2
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	$9,2 \cdot 10^{-3}$	44,5
4-Нітроетилбензен	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5	$1,3 \cdot 10^{-2}$	43,6
	–	–	$1,2 \cdot 10^{-5}$	53,6
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8	$9,7 \cdot 10^{-4}$	60,2
Кумен	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	$1,5 \cdot 10^{-3}$	58,4
	–	–	$9,3 \cdot 10^{-5}$	56,8
	CCl <sub>3</sub> COOH	2,0	$2,1 \cdot 10^{-4}$	54,3
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	$1,1 \cdot 10^{-2}$	48,3

кала залежить від умов здійснення окиснення (табл. 1). В атмосфері N<sub>2</sub> процес реалізується з переважним утворенням ацетатів ароматичних спиртів за рахунок реакцій (8,9) [10,11]:



В присутності O<sub>2</sub> реакція перебігає через проміжне утворення пероксидного радикала:



### Висновки

Таким чином, в результаті здійснених досліджень встановлено, що окиснення алкіларенів ацетатом Mn(III) в оцтовій кислоті протікає повільно, з низьким ступенем перетворення субстрату і гальмується іонами Mn(II), які утворю-

ються в процесі реакції. Додавання в реакційну суміш сильних кислот сприяє збільшенню швидкості та ступеня перетворення субстрату, але не впливає на селективність. Використання в якості розчинника системи «CH<sub>3</sub>COOH–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>» дозволяє в рази підвищити активність Mn(III). В цих умовах реакція реалізується з високою швидкістю аж до перетворення алкілбензену >70%. Знайдено кінетичні параметри взаємодії ацетату Mn(III) з алкілароматичними сполуками в оцтовій кислоті та в системі «оцтова кислота – сильна кислота».

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Потапенко Е.В., Андреев П.Ю., Погорелова І.П. 4-Нітротолуол. Каталітичне окиснення озоном у розчині «оцтова кислота – сульфатна кислота» // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 1. – С.17-20.
2. Потапенко Э.В., Андреев П.Ю. Каталитическое окис-



ление толуола озоном в системе уксусная кислота – серная кислота // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т.84. – Вып.6. – С.960-963.

3. Потапенко Е.В. П-ксилол. Каталітичне окиснення озоном в оцтовій кислоті // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 3. – С.44-48.

4. 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.

5. Hanotier J., Hanotier-Bridoux M., de Radzitzky P. Effect of strong acids on the oxidation of alkylarenes by manganic and cobaltic acetates in acetic acid // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. – 1973. – № 4. – P.381-386.

6. Бондар В.В., Тюпало М.Ф., Захаров І.І., Замащичков В.В. Квантово-хімічне дослідження молекулярних структур біядерних аквакомплексів хрому (III) і мангану (II,III) // Вісник «ХПІ». – 2008. – № 13. – С.91-94.

7. Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлкомплексами и радикалами в растворах. – К.: Наук. думка, 1985. – 247 с.

8. P.J. Andrusis, M.J.S. Dewar, R. Dietz, R.S. Hunt. Aromatic oxidation by electron transfer. I. Oxidation of p-methoxytoluene // J. Amer. Chem. Soc. – 1966. – Vol.88. – № 23. – P.5473-5478.

9. Kochi J.K., Tang R.T. Mechanism of aromatic substitution. Role of cation-radicals in the oxidative substitution of arenes by Co(III) // J. Amer. Chem. Soc. – 1973. – Vol.95. – № 21. – P.7114-7123.

10. Галстян С.Г., Тюпало Н.Ф., Галстян А.Г. Каталітичне окиснення толуолу озоном у рідкій фазі // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 1. – С.23-26.

11. Седых А.А., Галстян А.Г. Окисление п-крезола озоном в уксусном ангидриде // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т.79. – № 1. – С.125-128.

Надійшла до редакції 15.09.2015

#### EFFECT OF STRONG ACIDS ON THE ACTIVITY OF ACETATE Mn(III) IN REACTIONS WITH ALKYL BENZENES IN ACETIC ACID

E.V. Potapenko, P.Y. Andreev, I.P. Pogorelova

Volodymyr Dahl East Ukrainian National University Institute of Chemical Technology, Rubizhne, Ukraine

The effect of strong acids on the activity of Mn(III) acetate in reactions with alkyl benzenes in acetic acid has been investigated. It has been established that the oxidation of alkyl arenes by Mn(III) acetate in acetic acid proceeds slowly, with a low degree of conversion of the substrate and is decelerated by Mn(II) ions which are formed during the reaction. It was shown that the maximum activity of the Mn(III) ions is achieved in the presence of sulfuric acid. Under these conditions, the reaction occurs at a high rate to almost complete conversion of the substrate and thus there is no effect of inhibiting the oxidation of the reduced form of manganese. The kinetic parameters of the interaction of Mn(III) acetate with an alkyl aromatic compounds in acetic acid and in the system «acetic acid – strong acid» have been determined; the composition of the reaction products has been established. The kinetics of the consumption of Mn(III) acetate linearly depends on the concentration of trivalent manganese and alkyl benzenes and is inversely proportional to the concentration

of Mn(II). The proposed mechanism of oxidation is realized through the formation of radical-cations.

**Keywords:** ozone; acetic acid; sulfuric acid; catalytic oxidation; alkyl benzenes; manganese acetate (III); complexing.

#### REFERENCES

1. Potapenko E.V., Andreev P.Yu., Pogorelova I.P. 4-Nitrotoluol. Katalitychne oksynennya ozonom u rozchyni «otstova kyslota – sul'fatna kyslota» [Catalytic oxidation by ozone in solution «acetic acid – sulfuric acid»]. *Khimichna Promyslovist' Ukrainy*, 2010, no. 1, pp. 17-20. (in Ukrainian).

2. Potapenko E.V., Andreev P.Yu. Kataliticheskoe okislenie toluola ozonom v sisteme uksusnaya kislota – sernaya kislota [Catalytic oxidation of toluene by ozone in the system acetic acid – sulfuric acid]. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 2011, vol. 84, no. 6, pp. 960-963. (in Russian).

3. Potapenko E.V. P-ksilol. Katalitychne oksynennya ozonom v otstovii kysloti [P-xylene. Catalytic oxidation by ozone in acetic acid]. *Khimichna Promyslovist' Ukrainy*, 2011, no. 3, pp. 44-48. (in Ukrainian).

4. Potapenko E.V., Andreev P.Yu. Kataliticheskoe okislenie alkilbenzolov ozonom v uksusnoj kislote v prisutstvii sil'nykh kislot [Catalytic oxidation of alkylarenes by ozone in the presence of strong acids]. *Neftekhimiya*, 2012, vol. 52, no. 2, pp. 1-6. (in Russian).

5. Hanotier J., Hanotier-Bridoux M., de Radzitzky P. Effect of strong acids on the oxidation of alkylarenes by manganic and cobaltic acetates in acetic acid. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1973, no. 4, pp. 381-386.

6. Bondar V.V., Tiupalo M.F., Zakharov I.I., Zamashchikov V.V. Kvantovo-khimichne doslidzhenniya molekuliarnykh struktur biyadernykh akvakompleksiv khromu(III) i manganu(II, III) [Quantum-chemical investigation of molecular structures of binuclear aqua complexes of chromium (III) and manganese (II, III)]. *Visnyk «KhPI»*, 2008, no. 13, pp. 91-94. (in Ukrainian).

7. Rudakov E.S., *Reaktsii alkanov s okislitelnyami, metallokompleksami i radikalami v rastvorakh* [Reactions of alkanes with oxidizing agents, metal complexes and radicals in solutions]. Naukova Dumka, Kiev, 1985. 247 p. (in Russian).

8. Andrusis P.J., Dewar M.J.S., Dietz R., Hunt R.S. Aromatic oxidation by electron transfer. I. Oxidation of p-methoxytoluene. *Journal of the American Chemical Society*, 1966, vol. 88, no. 23, pp. 5473-5478.

9. Kochi J.K., Tang R.T. Mechanism of aromatic substitution. Role of cation-radicals in the oxidative substitution of arenes by Co(III). *Journal of the American Chemical Society*, 1973, vol. 95, no. 21, pp. 7114-7123.

10. Halstian S.H., Tiupalo N.F., Halstian A.H. Katalitychne oksynennya toluolu ozonom u riddkii fazi [Catalytic oxidation of toluene by ozone in a liquid phase]. *Khimichna Promyslovist' Ukrainy*, 2010, no. 1, pp. 23-26. (in Ukrainian).

11. Sedykh A.A., Galstyan A.G. Okislenie p-krezola ozonom v uksusnom ангидриде [Oxidation of p-cresol by ozone in acetic anhydride]. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 2006, vol. 79, no. 1, pp. 125-128. (in Russian).