

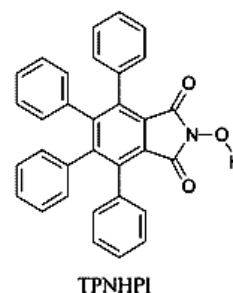
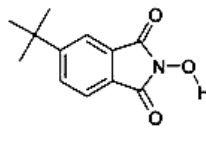
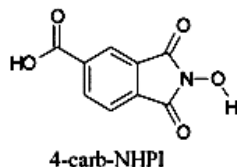
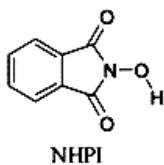
КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ *p*-КСИЛОЛУ МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ В ПРИСУТНОСТІ СИСТЕМИ *N*-ГІДРОКСИФТАЛІМІД / КОБАЛЬТ (II)

Йосип Опейда, Олексій Плехов, Ольга Куш

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії НАН України; Донецьк, Україна
pliekhov@gmail.com

Досліджено процес окиснення *p*-ксилолу, каталізованого системою *N*-гідроксифталімід (NHPI) / Co (II). Проаналізовано вплив структури *N*-гідроксифталімідів та солей кобальту на швидкість окиснення *p*-ксилолу. Показано, що відновно-окисдаційний потенціал металу та об'єм замісника в бензольному кільці *N*-гідроксифталіміду значно впливають на каталітичну ефективність системи.

Система *N*-гідроксифталімід (NHPI) / Co(OAc)₂ (II) ефективно каталізує процес окиснення *p*-ксилолу молекулярним киснем у розчині оцтової кислоти. Каталітична активність системи *N*-гідроксифталімід (NHPI) / солі Co (II) пов'язана з утворенням проміжної комплексної сполуки: NHPI як ліганд входить у внутрішню координаційну сферу металу, а *p*-ксилол у зовнішню. При вивченні спектрів ¹H ЯМР розчинів похідних *N*-гідроксифталімідів з об'ємними замісниками в бензольному кільці було виявлено, що в присутності ацетату Co (II) зсуву сигналів протонів бензольного кільця *N*-гідроксифталімідів (у разі 4-carb-NHPI, 4-t-BNHPI) і протонів фенільних груп (у випадку TPNHPI) не спостерігається, тобто між компонентами каталітичної системи не відбувається утворення комплексної сполуки і це приводить до різкого зменшення каталітичної активності.



Досліджено також вплив структури солей кобальту на процес окиснення *p*-ксилолу і показано, що збільшення довжини алкільного фрагменту карбонової кислоти (ацетат, валеріат, каприлат, стеарат кобальту) приводить до зменшення швидкості окиснення субстрату, тобто каталітична активність системи залежить від відновно-окисдаційного потенціалу катіона металу, який змінюється під впливом ліганда.

Аналіз продуктів реакції окиснення *p*-ксилолу показав, що при проведенні процесу при температурі 338 К на протязі трьох годин в присутності системи NHPI/Co(OAc)₂, утворюються лише проміжні продукти – *p*-толуїлова кислота та *p*-толуїловий альдегід. Додавання солей марганцю до каталітичної системи NHPI/Co(II) в процесі окиснення *p*-ксилолу, спостерігалось незначне збільшення швидкості ($W(\text{Co}/\text{NHPI})=4,1 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с), $W(\text{Co}/\text{Mn}/\text{NHPI}) = 4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с)). Карбоксильна група *p*-толуїлової кислоти, внаслідок електронакцепторного впливу, ускладнює відрив атому водню від метильної групи в пароположенні. При дослідженні реакції окиснення *p*-толуїлової кислоти при 363 К в присутності системи Mn (II)/Co (II)/ NHPI вихід терефталевої кислоти складає 73 % при конверсії *p*-толуїлової кислоти 40 %.