

УДК 541.128: 541.127:541:138+541.64: 546.21-121:661.183

*В.В. Соколова, Г.А. Садирова, И.В. Наймушина,
Ж.Х. Ташмухамбетова, Ж.К. Каирбеков

НИИ Новых химических технологий и материалов,
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы
*E-mail: valerie_sok@pisem.net

Иммобилизованные на полимерную матрицу комплексы платины (IV) - катализаторы процесса оксигенирования толуола

В статье представлена кинетика жидкофазного оксигенирования толуола при низкой температуре (75°C) и атмосферном давлении в присутствии полимер-иммобилизованных комплексов платины (IV). В качестве полимерной матрицы был выбран поли-4винилпиридин. Определены оптимальные условия процесса, рассчитаны кинетические и термодинамические параметры процесса окисления толуола кислородом. Установлено, что основным продуктом оксигенирования толуола является бензальдегид. Кинетическими методами подтверждено преимущественное образование биядерных комплексов платины.

Ключевые слова: жидкофазное оксигенирование, полимер-иммобилизованные комплексы, кислород, толуол.

V.V.Sokolova, G.A. Sadirova, I.V.Naimushina, Z.H. Tashmuhambetova, J.K. Kairbekov

The complexes of platinum (iv) immobilized on polymeric matrix are catalysts of process of oxigenation of toluene

The paper represents kinetics of liquid-phase oxigenation of toluene at low temperature (75 °C) and atmospheric pressure in presence the polymer-immobilized complexes of platinum (IV). As a polymeric matrix was chosen poly-4-vinylpyridine. The optimal terms of process and the kinetic and thermodynamics parameters of toluene's oxigenation by oxygen were defined,. It is set that the basic product of oxigenation of toluene is a benzaldehyde. The primary formation of twonuclear complexes of platinum was confirmed by kinetic methods.

Keywords: liquid-phase oxigenation, polymer-immobilized complexes, oxygen, toluene.

В.В. Соколова, Г.А. Садирова, И.В. Наймушина, Ж.Х. Ташмухамбетова, Ж.Қ. Қайырбеков
**Толуолды оксигенирлеу процесінің платина (iv) комплексінің полимерлі матрицаға
иммобилизацияланған катализаторлары**

Мақалада платина (IV) комплексінің полимерлі матрицаға иммобилизацияланған катализаторларының қатысында төмен температурада (75°C) сұйық фазада толуолды оксигенирлеу процесінің кинетикасы қарастырылған. Полимерлі матрица ретінде поли-4-винилпиридин таңдап алынған. Процестің оптималды жағдайлары анықталған, толуолдың оттектен тотығу процесінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлері есептелген. Толуолды оксигенирлеу процесінің негізгі өнімі бензальдегид болып табылады. Кинетикалық әдіспен платинаның биядерлі комплексінің түзілетіндігі дәлелденген.

Түйінді сөздер: сұйық фазада оксигенирлеу, полимер- иммобилизацияланған комплекстер, оттек, толуол.

Введение

Ароматические кислородсодержащие соединения используются в промышленности как промежуточные продукты при получении ряда ценных соединений – от фармацевтических

препаратов и душистых веществ до красителей и добавок для полимеров. В промышленности ароматические кислородсодержащие соединения получают парофазным каталитическим окислением аренов в присутствии оксидов ванадия, хрома, молибдена, вольфрама или

тория и др. В силу термодинамических особенностей этот процесс протекает в условиях повышенного давления и температуры. Поэтому подбор каталитических систем направлен на снижение активационного барьера и подавление побочных процессов. В этой связи в жестких условиях осуществления процесса требуются относительно малые времена контакта для быстрой эвакуации образующегося спирта или альдегида из реакционной зоны. Попытка проведения процесса при температуре ниже 200 °C приводит к резкому снижению конверсии и производительности работы известных промышленных каталитических систем. Все это затрудняет широкое использование в промышленности данных способов получения кислородсодержащих соединений. Поэтому возникла необходимость в нетрадиционном технологическом решении, сочетающем преимущества гомогенного и гетерогенного каталитического процесса.

Альтернативный подход предполагает использование металлокомплексов, закрепленных на растворимых полимерах, в качестве катализаторов. Катализатор легко отделяется от продуктов реакции при использовании двухфазных систем, осаждении, мембранной фильтрации и др.

Полимер-металлические комплексы представляют собой катализаторы большого числа жидкофазных реакций окисления, многие из которых протекают по радикально-цепному механизму [1-3]. Характерной чертой большинства реакций окисления является стадия обратимого изменения валентности координированного иона металла. Состав и строение координационной сферы комплексов, содержащих металл в различных степенях окисления, как правило, заметно отличаются. Это обстоятельство, наряду с образованием в ходе процесса окисления высокоактивных свободных (или координированных) радикалов, может вызвать изменения в строении иммобилизованных комплексов металла и их каталитических свойств.

Эксперимент

В данной работе исследование каталитических систем на основе полимер-металлических комплексов для низкотемпературного жидкофазного оксигенирования

углеводородов проводили с помощью потенциометрии, волнометрических и кинетических методов.

Реакцию окисления углеводородов кислородом в присутствии гомогенных катализаторов проводили в стеклянном непроточном безградиентном термостатированном реакторе типа “утка”, снабженном потенциометрическим устройством.

Потенциал системы измеряли с помощью устройства, состоящего из платинового (измерительного) и каломельного (сравнительного) электрода и шлифа, смоченного раствором хлорида калия в качестве электролитического ключа.

Объем жидкости во всех опытах составлял 10 мл, объем газа – 150 мл. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$ при помощи термостата U-10.

Кинетический режим обеспечивался интенсивным встряхиванием реактора (300 – 500 качаний в минуту). За скоростью реакции следили по поглощению кислорода из соединенной с реактором термостатированной бюретки.

Компоненты системы вносили в следующем порядке: в реактор заливали растворы веществ, взаимодействие между которыми ограничивается равновесными процессами в жидкой фазе, либо скоростью которых можно пренебречь по сравнению со скоростью изучаемой реакции. Затем в реакторе создавали заданную атмосферу (кислорода, воздуха или их смеси определенного состава). Реактор встряхивали до установления постоянного в пределах погрешности эксперимента объема газовой фазы, после чего через стеклянный кран быстро вдавливали остальные компоненты системы. Этот момент принимали за начало реакции. Когда скорость поглощения кислорода из бюретки падала ниже 0,1 мл/мин, реакцию считали законченной, раствор сливали.

Состояние катализатора в растворах исследовали методом потенциометрии. В ходе опыта потенциалы каталитических растворов измеряли на милливольтметре рН-121 с помощью потенциометрического устройства, состоящего из платинового и каломельного электродов со шлифом, смоченным KCl, в качестве электролитического ключа, и пересчитывали по водородной шкале.

Кислородсодержащие продукты окисления углеводов анализировали методом ИК-спектроскопии (SPECORD 75 IR).

Основные и побочные продукты реакции идентифицировали методами газожидкостной хроматографии. Хроматографический анализ органических соединений осуществляли в пробах, на хроматографе Agilent 6890 N. Для определения концентраций RO (кетона или альдегида) катализат обрабатывали трифенилфосфином.

Результаты и обсуждение

Для выяснения основных закономерностей и особенностей изменения состава и структуры полимер-металлических комплексов в ходе

каталитических процессов окисгенирования, а также с целью установления механизма реакции окисления аренов неводных и смешанных растворах, была выбрана платина, иммобилизованная на полимерную матрицу поли-4-винилпиридина (П4ВП).

При изучении кинетики жидкофазного окисления аренов кислородом в манометрической установке в качестве модельного вещества был взят толуол в системе $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ – H_2O –П4ВП– CH_3CN в температурном интервале 333 – 348 К при атмосферном давлении. Показано, что окисление толуола кислородом в присутствии комплексов платины (IV), иммобилизованных на полимерную матрицу П4ВП, происходит в жидкой фазе по схеме:



Проведенный ИК-спектральный, химический и хроматографический анализы катализата подтвердили, что основным продуктом реакции окисгенирования толуола (1) является бензальдегид. В ИК-спектрах катализата имеются характерные полосы $1637,0 \text{ см}^{-1}$ и $730\text{--}770 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к монозамещенным бензолам (толуол), слабая полоса поглощения $\text{C}=\text{O}$ группы арильных альдегидов в области $1704,6 \text{ см}^{-1}$ и полоса поглощения в области $3529,0 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующая об образовании в ходе реакции (1) воды.

Для выяснения механизма реакции окисгенирования толуола подробно исследовано влияние всех компонентов составляющих каталитическую систему O_2 –RH– $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ – H_2O –П4ВП– CH_3CN и температура.

На рисунке 1 показаны результаты по окис-

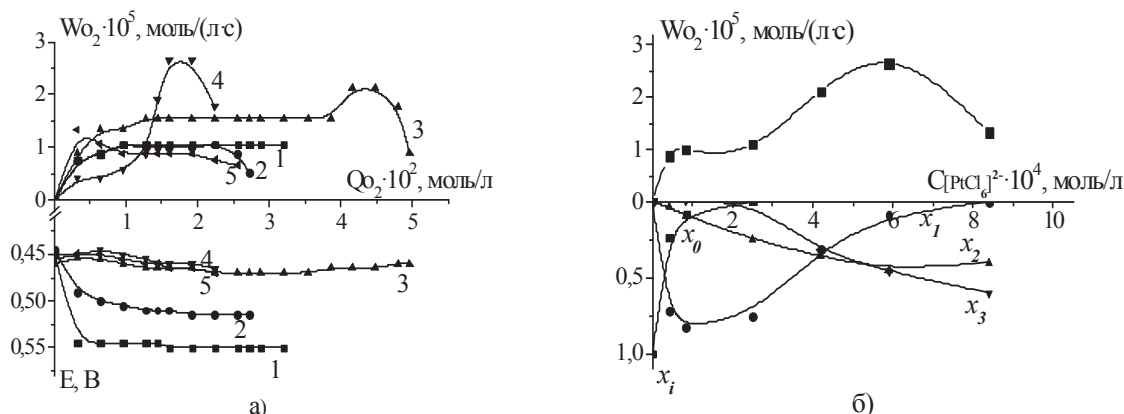
лению толуола кислородом в присутствии хлоридных комплексов платины (IV) в координатах W_{O_2} – Q_{O_2} , E– Q_{O_2} .

Концентрацию $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ варьировали в пределах $0 - 8,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л при постоянных концентрациях остальных компонентов: $\text{C}_{\text{RH}} = 0,95$ моль/л, $\text{C}_{\text{П4ВП}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\text{CH}_2\text{O} = 5,6$ моль/л, $\text{P}_{\text{O}_2} = 93,1$ кПа при температуре 348К. Конверсионные кривые (рисунок 1 - а) имеют аутокаталитический характер. Редокс потенциал каталитической системы в изученных условиях находится в интервале 0,45–0,55В и зависит от концентрации центрального атома ($[\text{PtCl}_6]^{2-}$) и лигандов (Cl^- , O^- , RH, П), а также констант устойчивости комплексов, образованных центральным атомом в окисленном и восстановленном состоянии и описывается уравнением Нернста:

$$E = E_{\text{Pt(IV)/Pt(II)}}^0 + \frac{RT}{F} \lg \frac{[\text{Pt(IV)}] \cdot C_{\text{П}} \cdot C_{\text{RH}} \cdot C_{\text{O}_2} \cdot \alpha_i \cdot \beta_i \cdot \gamma_i \cdot \delta_i}{[\text{Pt(II)}] \cdot C_{\text{П}} \cdot C_{\text{RH}} \cdot C_{\text{P}_{\text{O}_2}}} \cdot \alpha_j \cdot \beta_j \cdot \gamma_j \cdot \delta_j, \quad (2)$$

где α_i , α_j , β_i , β_j , γ_i , γ_j , δ_i , δ_j – константы образованного комплекса Pt(IV)/Pt(II) с

П4ВП, толуолом, кислородом соответственно.



$T = 348 \text{ K}$, $P_{\text{атм}} = 93,1 \text{ кПа}$, $C_{\text{П4ВП}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, $C_{\text{тол}} = 0,95 \text{ моль/л}$, $C_{[PtCl_6]^{2-}} \cdot 10^4$,
моль/л: 1 – 0,84; 2 – 2,5; 3 – 4,2; 4 – 5,9; 5 – 8,4.
 χ_0 – доля комплекса $[PtCl_6]^{2-}$, χ_1 – доля комплекса $[PtCl_4]^{2-}$, χ_2 – доля комплекса $[Pt_2Cl_6]^{2+}$, χ_3 – доля комплекса $[Pt_3Cl_8]^{4+}$,
а) Зависимость W_{O_2} и E от Q_{O_2} ; б) Зависимость W_{O_2} и χ_i от $C_{Pt^{4+}}$.

Рисунок 1 – Влияние концентрации $[PtCl_6]^{2-}$ на процесс оксигенирования толуола в системе $[PtCl_6]^{2-}$ – П4ВП – H_2O – CH_3CN – O_2

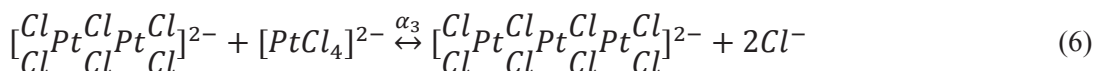
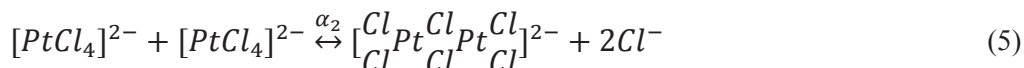
С увеличением концентрации $[PtCl_6]^{2-}$ до $5,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л в каталитической системе $[PtCl_6]^{2-}$ – H_2O –П4ВП– CH_3CN – O_2 скорость поглощения кислорода при оксигенировании толуола возрастает до $2,6 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). Наблюдаемая зависимость, видимо, обусловлена образованием биядерных комплексов платины (5), которые способствуют возрастанию скорости поглощения кислорода. Дальнейшее

увеличение $C_{[PtCl_6]^{2-}}$ приводит к уменьшению скорости реакции (1), связанному с образованием комплексов, содержащих три и более атомов платины (6).

Зависимость скорости реакции (1) от концентрации катализатора описывается математическим уравнением:

$$W_{O_2} = \frac{k_1 \cdot \alpha_1 \cdot C_{[PtCl_6]^{2-}} + k_2 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot C_{[PtCl_6]^{2-}}^2}{1 + \alpha_1 \cdot C_{[PtCl_6]^{2-}} + \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot C_{[PtCl_6]^{2-}}^2 + \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3 \cdot C_{[PtCl_6]^{2-}}^3}, \quad (3)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – константы следующих равновесий:



при 348K $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-5}$, $k_2 = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹·с⁻¹;
 $\alpha_1 = 6,0 \cdot 10^4$, $\alpha_2 = 1,4 \cdot 10^3$, $\alpha_3 = 3,3 \cdot 10^3$ л/моль.

Диаграмма накопления комплексов платины в зависимости от концентрации $[PtCl_6]^{2-}$ в растворе представлена на рисунке 2 - б. В

изученном интервале $C_{[PtCl_6]^{2-}}$ диаграмма представлена четырьмя комплексами: $[PtCl_6]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[Pt_2Cl_6]^{2+}$ и $[Pt_3Cl_8]^{4+}$. С повышением $C_{[PtCl_6]^{2-}}$ доля комплекса $[PtCl_6]^{2-}$ (χ_0) падает,

доли комплексов $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (χ_1) и $[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (χ_2) проходят через максимум, а доля (χ_3) $[\text{Pt}_3\text{Cl}_8]^{2-}$ нарастает. Наблюдается симбатность между функциями $W_{O_2} = f(C_{[\text{PtCl}_6]^{2-}})$ и $\chi_2 = f(C_{[\text{PtCl}_6]^{2-}})$,

то есть можно предположить, что ответственными за окисление толуола в данном случае являются комплексы, содержащие моно ($[\text{PtCl}_4]^{2-}$) и биядерные ($[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]^{2-}$) фрагменты, образующиеся по стадиям (4) и (5).

Исходя из данных авторов [4,5] можно предположить, что закрепление комплексов платины (IV) на полимерную матрицу положительно сказывается на активности

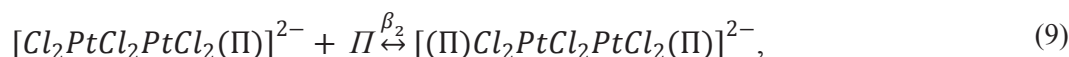
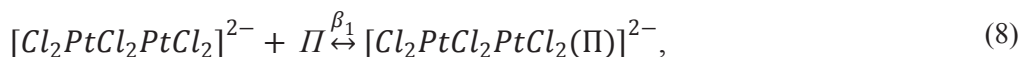
каталитических систем в процессах окисления углеводородов.

Исследование кинетики реакции окисления толуола кислородом в присутствии закрепленных на полимерную матрицу поли-4-винилпиридина комплексов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ показано на рисунке 2. Из представленных зависимостей видно, что в отсутствие П4ВП реакция (1) в данных условиях не идет. Увеличение концентрации П4ВП ($C_{\text{П}}$) в каталитической системе до $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л приводит к возрастанию скорости поглощения кислорода и степени превращения толуола (α) до 5,2 об.% за 1 час.

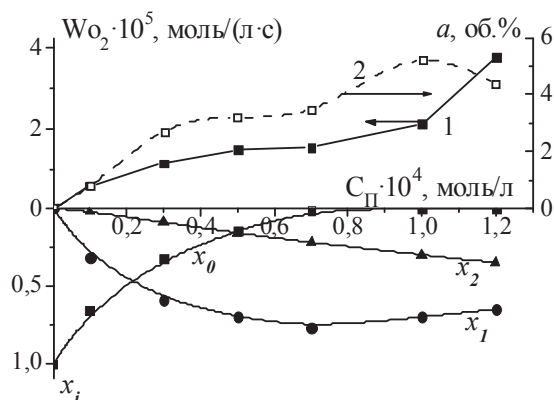
Функция описывается уравнением:

$$W_{O_2} = \frac{k_2 \cdot \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot C_{\text{П}}^2}{1 + \beta_1 \cdot C_{\text{П}} + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot C_{\text{П}}^2}, \quad (7)$$

где β_1, β_2 – константы следующих равновесий:



при 348 К $k_1 = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $k_2 = 6,3 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $\beta_1 = 4,7 \cdot 10^4$ л/моль, $\beta_2 = 5,3 \cdot 10^3$ л/моль.



$T = 348$ К, $P_{\text{атм}} = 93,0$ кПа, $C_{[\text{PtCl}_6]^{2-}} = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{тол}} = 0,95$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 5,6$ моль/л, 1 – Зависимость W_{O_2} от $C_{\text{П}}$; 2 – Зависимость α от $C_{\text{П}}$; χ_1 – доля комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, χ_2 – доля комплекса $[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, χ_3 – доля комплекса $[\text{Pt}_3\text{Cl}_8]^{2-}$

Рисунок 2 – Влияние концентрации полимера на процесс оксигенирования толуола в системе $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ – H_2O –П4ВП– CH_3CN – O_2

На диаграмме накопления комплексов платины в зависимости от концентрации П4ВП в растворе (рисунок 2) наблюдается

симбатность между функциями $W_{O_2} = f(C_{\text{П4ВП}})$ и $\chi_2 = f(C_{\text{П4ВП}})$, то есть можно предположить, что ответственными за окисление толуола в

данном случае являются биядерные комплексы платины с двумя молекулами полимера, образованные по стадии (9).

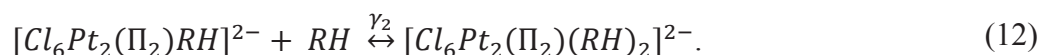
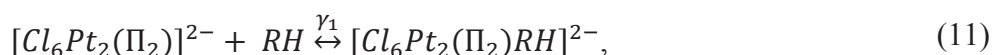
Для установления влияния концентрации непосредственно самого толуола на скорость окисления кислородом была проведена серия опытов в пределах концентраций субстрата от 0 до 1,14 моль/л. При увеличении концентрации толуола до 0,95 моль/л в системе $[PtCl_6]^{2-}-H_2O-П4ВП-CH_3CN-O_2$ ($T = 348\text{ K}$, $P_{O_2}=92,4\text{ кПа}$, $C_{[PtCl_6]^{2-}} = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л,

$C_{П} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{H_2O} = 5,6$ моль/л), скорость поглощения кислорода растет до $2,1 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). Дальнейшее увеличение концентрации толуола в растворе приводит к уменьшению скорости реакции (рисунок 3).

Окислительно-восстановительный потенциал системы в зависимости от концентрации субстрата находится в пределах 0,39 – 0,47 В. Уравнение, описывающее зависимость скорости реакции (1) от концентрации толуола (C_{RH}) имеет вид:

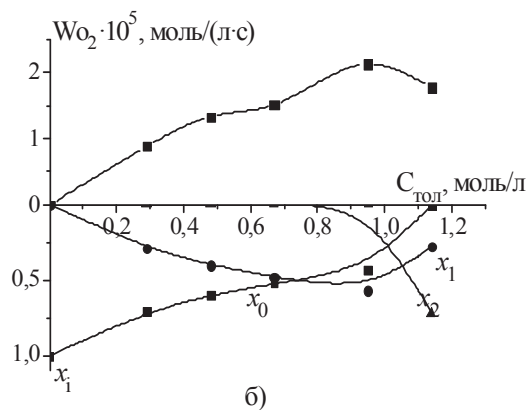
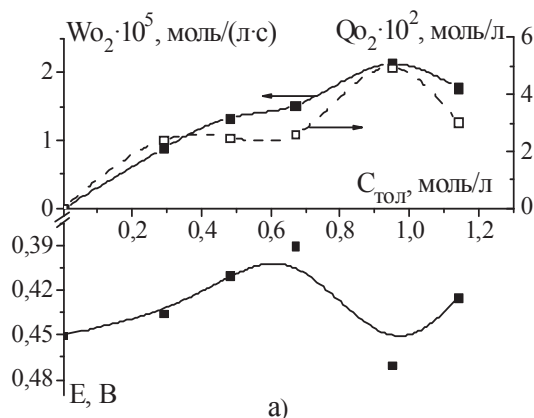
$$W_{O_2} = \frac{k \cdot \gamma_1 \cdot C_{RH}}{1 + \gamma_1 \cdot C_{RH} + \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot C_{RH}^2}, \quad (10)$$

где γ_1, γ_2 – константы равновесий:



Решение уравнения (10) позволило рассчитать кинетические и термодинамические характеристики процесса окисления, при 348K,

которые равны $k = 3,3 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹·с⁻¹; $\gamma_1 = 1,4$, $\gamma_2 = 3,7$ л/моль.



$T = 348\text{ K}$, $P_{атм} = 92,4\text{ кПа}$, $C_{[PtCl_6]^{2-}} = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{П} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{H_2O} = 5,6$ моль/л;
 χ_1 – доля комплекса $[П_2Pt_2Cl_6]^{2-}$, χ_2 – доля комплекса $[П_2Pt_2Cl_6RH]^{2-}$, χ_3 – доля комплекса $[П_2Pt_2Cl_6(RH)_2]^{2-}$
 а) Зависимость W_{O_2} , Q_{O_2} и E от $C_{ТОЛ}$; б) Зависимость W_{O_2} и χ_i от $C_{ТОЛ}$.

Рисунок 3 – Влияние концентрации толуола на процесс оксигенирования в системе $[PtCl_6]^{2-}-H_2O-П4ВП-CH_3CN-O_2$

На диаграмме накопления комплексов платины с толуолом в зависимости от C_{RH} в растворе (рисунок 3-б) наблюдается симбатность между функциями $W_{O_2} = f(C_{RH})$ и $\chi_I = f(C_{RH})$. На основании этих экспериментальных данных можно предположить, что активным комплексом, участвующим в процессе окисления, является биядерный комплекс платины (IV), содержащий одну молекулу толуола (11).

Для определения энергии активации было исследовано влияние температуры в интервале 333 -348 К на процесс окисления толуола (1) при оптимальных концентрациях компонентов: $P_{O_2} = 92,8$ кПа, $C_{[PtCl_6]^{2-}} = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{II} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{H_2O} = 5,6$ моль/л, $C_{RH} = 0,95$ моль/л, составляющих каталитическую систему $RH-[PtCl_6]^{2-}-H_2O-PIVBP-CH_3CN-O_2$. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны кажущаяся энергия активации, энтропия и свободная энергия процесса (1): $E^{\#} = 139,1$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S^{348} = 317,6$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, $\Delta G^{348} = 28,6$ кДж·моль⁻¹.

Проведенные исследования кинетики окисления толуола кислородом в присутствии закрепленных на полимерную матрицу поли-4-винилпиридина комплексов платины (IV) позволили предположить, что в зависимости от условий проведения реакции (1) схема механизма окисгенирования толуола включает образование и редокс-превращение активированного промежуточного комплекса, с последовательным вхождением исходных реагентов - кислорода и толуола (RH) в координационную сферу $[Pt_2Pt_2Cl_6]^{2-}$ и их

последующего присоединения с образованием кислородсодержащих продуктов, таких как гидропероксиды, спирты, альдегиды и др.

Таким образом, включение поли-4-винилпиридина в состав комплексных соединений дает возможность осуществить процесс (1) в водно-органическом растворе при температуре 348 К, атмосферном давлении и повысить степень превращения углеводородов.

Заключение

Кинетическими методами установлено, что ответственными за катализ окисления толуола кислородом являются формирующиеся в процессе реакции комплексы $[(O_2)PtCl_2PtCl_2PtCl_2P(RH)]^{2-}$.

Селективность окисления толуола кислородом при 348 К по C_6H_5CHO составляет 70%, а конверсия толуола в зависимости от состава каталитической системы колеблется от 0,9 до 5,2 % за 1 час.

Результаты по кинетике и механизму окисгенирования аренов расширяют сведения о составе и каталитической активности промежуточных комплексов в изученных реакциях и позволяют количественно оценить парциальные константы скорости и константы образования промежуточных комплексов, которые могут быть включены в справочный материал.

Полученные результаты имеют практическое значение, поскольку разработка новых эффективных катализаторов на основе полимер-иммобилизованных комплексов металлов, обладающих переменной валентностью, отличающихся и превосходящих по свойствам от уже используемых, позволит использовать их в промышленном органическом синтезе.

Литература

- 1 Эммануэль Н.М., Галл Д. Окисление этилбензола. М.: Наука, 1965. - 499 с.
- 2 Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М.: Химия, - 2000. - 672 с.
- 3 Ernst W.R. Determination of Initial Reaction Rate Using Wilkinson's Relation //Int.J.Chem.Kinet. - 1989. - Vol.21, № 3. - P.1153.
- 4 Ki-Won Jun, Eun-Kyung Shim, Seong-Bo Kim and Kyu-Wan Lee. Polymer supported iron catalysts for oxidation of cyclohexane //II-World Congress & IV European Workshop Meeting "New developments in selective oxidation". - Benalmadena (Spain), September 20-24. - 1993. - P. 21.1-21.8.
- 5 Lin Minren, Slien Chengyu, Garsia - Zayas Eduardo A. etc. Catalytic Shilovchemistri: Platinum chloride - catalyzed oxidation of terminal methyl groups by dioxigen //J. Amer.Chem. Soc. - 2001. - №5. - P. 1000 -1001.

References

- 1 Emmanuel N., Gall D. The oxidation of ethylbenzene. [*Okislenie etilbenzola*]. Moscow: Nauka, 1965. 499 p.
- 2 Pomogailo A.D., Rosenberg A.S., Uflyand I.E. Metal nanoparticles in polymers. [*Nanochasticy metallov v polimerah*]. Moscow: Chemistry, 2000. 672 p.
- 3 Ernst W.R. Determination of Initial Reaction Rate Using Wilkinson's Relation. *Int.J.Chem.Kinet*, 1989. 21(3). P.1153.
- 4 Ki-Won Jun, Eun-Kyung Shim, Seong-Bo Kim and Kyu-Wan Lee. Polymer supported iron catalysts for oxidation of cyclohexane. II-World Congress & IV European Workshop Meeting "New developments in selective oxidation", Benalmadena (Spain), September 20-24. 1993. P. 21.1-21.8.
- 5 Lin Minren, SlienChengyu, Garsia- Zayas Eduardo A. etc. Catalytic Shilovchemistri: Platinum chloride - catalyzed oxidation of terminal methyl groups by dioxigen. *J. Amer. Chem. Soc*, 2001, no 5. P. 1000 -1001.