**Караман Наталія Степанівна. Окиснення аліфатичних альдегідів C2-C6 у присутності кластерів паладію: дис... канд. техн. наук: 05.17.04 / Національний ун-т "Львівська політехніка". - Л., 2005. , табл**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Караман Н.С. Окиснення аліфатичних альдегідів С2-С6 у присутності кластерів паладію.**– Рукопис.  Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04. – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет ”Львівська політехніка”, Львів, 2005.  У дисертації приведені результати досліджень з окиснення аліфатичних альдегідів С2-С6 у присутності гігантських кластерів паладію Pd561Phen60(OAc)180 та Pd561Phen60O60(PF6)60. Встановлено закономірності та запропоновано механізм окиснювальних перетворень аліфатичних альдегідів. Визначено залежності закономірностей реакції від будови альдегідів та кислот. Створено та опрацьовано методику хроматографічного аналізу продуктів реакції. Запропоновано промисловий метод одержання оцтового ангідриду окисненням оцтового альдегіду киснем в присутності Pd561Phen60(OAc)180. | |
| |  | | --- | | 1. Отримані теоретичні та експериментальні результати дозволили розв’язати конкретну прикладну народногосподарську задачу – розробити основи технології одержання карбонових кислот та їх ангідридів каталітичним окисненням аліфатичних альдегідів у присутності Pd561Phen60(OAc)180 та Pd561Phen60(O)60(PF6)60.  2. Встановлено, що при окисненні оцтового та пропіонового альдегідів основними продуктами є відповідні ангідриди та кислоти. Поряд з ангідридами та карбоновими кислотами утворюється діоксид вуглецю та вуглеводні, які містять на один атом вуглецю менше, ніж вихідний альдегід.  3. Показано, що високого співвідношення (ангідрид/кислота) при окисненні аліфатичних альдегідів С2-С3 можна досягти при температурі реакції 303-313 К та вмісту води у вихідній реакційній суміші до 0,5 % мас. Добавки в реакційний розчин 1,10-фенантроліну підвищують селективність утворення ангідриду на 10-20%, а NaOAc та KOAc сприяють зменшенню виходу продуктів окиснювальної деструкції альдегідів.  4. Виявлено, що основними продуктами окиснення аліфатичних альдегідів С4–С6 у розчинах кластерів паладію Pd–561 є відповідні карбонові кислоти. Ангідридів в реакційній суміші не зафіксовано. Зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга альдегідів швидкість окиснення та вихід кислоти зменшуються, збільшується вихід продуктів окиснювальної деструкції альдегідів.  5. Вивчено механізм окиснювальних перетворень аліфатичних альдегідів у розчинах Pd–561. Показано, що в розчинах кластерів паладію продукти окиснення утворюються шляхом нерадикальних окиснювальних перетворень альдегідів.  6. Встановлено, що швидкість окиснення аліфатичних альдегідів у розчинах кластерів паладію прямопропорційна концентрації кластера й описується залежністю ”міхаелісовського” типу за концентрацією альдегіду та кисню. На основі цих даних, а також знайдених значень кінетичних ізотопних ефектів (при заміні атомів Н на D в молекулах оцтового альдегіду) запропоновано механізм*,*що включає зворотню координацію реагентів кластером, перенесення електронів від координованого альдегіду до координованої молекули кисню через металоядро кластера та десорбції продуктів реакції. Лімітуючою стадією є розрив зв’язку С-Н -вуглецевого атома альдегіду.  *7.*Показано, що в окиснювальних перетвореннях аліфатичних альдегідів молекулярним киснем кластер Pd561Phen60(OAc)180 є більш активний, ніж кластер Pd561Phen60O60(PF6)60.  8. Запропоновано технологію одержання оцтового ангідриду та оцтової кислоти каталітичним окисненням ацетальдегіду в присутності Pd561Phen60(OAc)180. | |