

ХИМИЯ

УДК 547.1'13,54.39,546.562,542.943.7

ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА АКТИВИРОВАННЫМ ДИКИСЛОРОДОМ
НА ДИАЦИЛАТАХ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОПЕРОКСИДА
трет-БУТИЛА И НЕКОТОРЫХ О- И N-СОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

© 2009 г.

В.А. Додонов, Т.И. Старостина

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

vadodonov@gmail.com

Поступила в редакцию 14.01.2009

Системы $\text{Cu}(\text{OAcyl})_2$ ($\text{Acyl} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{O})-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})-$) – гидропероксид *трет*-бутила – кислород окисляют С–Н-связи в метиленовой группе этилбензола, образуя ацетофенон, метилфенилкарбинол и гидропероксид α -фенилэтила в присутствии некоторых О- и N-координирующих добавок при комнатной температуре по цепному радикальному пути. Эффективными окислителями выступают координированные лигандами η^2 -пероксидные производные супервалентной меди^{III}, получающейся *in situ* в результате радикального окислительного присоединения Bu^tOOH к диацилатам меди в присутствии растворенного в углеводороде кислорода воздуха. Эти пероксиды ответственны за активацию дикислорода. Изучено влияние строения, состава диацилатов меди и некоторых О- и N-координирующих добавок на выходы продуктов окисления.

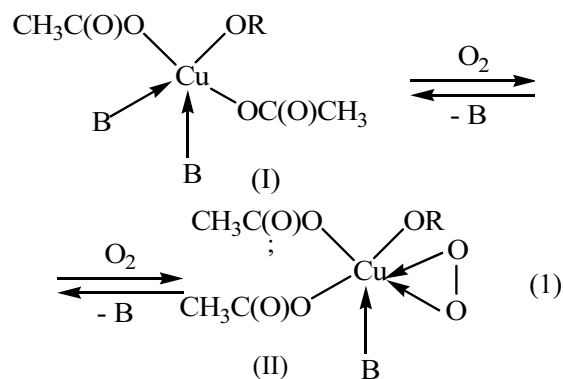
Ключевые слова: активированный дикислород, каталитическое окисление этилбензола, диацилаты меди^{II}, гидропероксид *трет*-бутила, пиридин, 2,6-диметилпиридин, N,N-диметиланилин, триэтиламин, 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксильный радикал.

Введение

В работе [1] отмечается, что эффективным низкотемпературным (20°C) окислителем С–Н-связей в алифатических и алкилароматических углеводородах выступает промежуточно образующееся пероксидное производное меди^{III}, которое атакует метиленовые связи углеводородов с образованием оксо- и окси-производных углеводородов, а окисление метиновой связи заканчивается образованием соответствующего гидропероксида. Реакция проходит в объеме растворителя с участием растворенного кислорода по радикальному механизму.

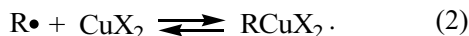
В результате гомолитического окисления диацетата меди гидропероксидом *трет*-бутила (ГПТБ) *in situ* непосредственно на поверхности соли меди образуется пятикоординационный комплекс (I) супервалентной меди, стабилизированный гидропероксидом или дополнительно введенным пиридином, с геометрией тетрагональной пирамиды. При этом обе бидентатные ацилатные группы исходной соли преобразуются в монодентатные [1, 2]. Комплекс (I) переносится в углеводородную фазу. Молекулярный кислород, растворенный в этилбензоле, как би-

дентатный лиганд взаимодействует с окисленной формой меди^{III}, образуя η^2 -пероксидный комплекс (II) с координационным числом 6 и геометрией искаженного октаэдра [1–3] по схеме:

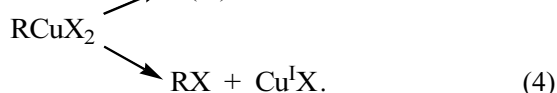
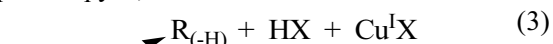


Комплекс (II) является источником электронно-возбужденного кислорода, выполняет функции катализатора и окислителя. По мнению авторов [1], эта ключевая стадия и определяет механизм жидкофазного каталитического окисления, близкого к оксигеназным биохимическим процессам.

Образование комплексов супервалентной Cu^{III} под действием алкильных радикалов явилось предметом исследований Кочи с сотрудниками [4, 5], Гилермо [6], в работах которых указывается на взаимодействие углеродцентрированных радикалов с производными Cu^{II} :



Получающееся алкильное производное меди^{III} является неустойчивым соединением, которое либо элиминирует алкен, либо диспропорционирует, восстанавливаясь в Cu^{I} :



Исследования по окислению производных меди^{II} кислородцентрированными радикалами ранее не проводились, хотя известны стабильные координационные комплексы Cu^{III} , полученные при действии на CuCl пероксида бензоила в пиридине и изученные методом PCA [2].

Что касается медь-кислородных комплексов, то они являются стабильными при низких температурах (-40°C) в течение нескольких часов, образование их экспериментально подтверждено в работах [7–9]. Остаются дискуссионными вопросы разложения таких комплексов до производных меди^{II}, сопровождающегося внутримолекулярным окислением лигандного окружения иона меди, и все сведения по реакционной способности координационных комплексов Cu/O_2 были получены из экспериментальных и теоретических оценок внутримолекулярного лигандного окисления [7–9].

Цель настоящей работы – изучение каталитического низкотемпературного (20°C) окисления этилбензола кислородом воздуха в зависимости от строения диацелатов меди (диацетат, дипивалат, дипеларгонат, дибензоат) и некоторых O- и N-координирующих соединений в присутствии радикального окислителя $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Bu}^{\text{I}}\text{OOH}$. Введение координирующих добавок в реакционную систему должно обеспечивать стабилизацию и повышенную растворимость производных Cu^{III} и тем самым способствовать достижению высоких выходов продуктов окисления этого углеводорода.

Экспериментальная часть¹

Используемые в работе этилбензол, пиридин, 2,6-диметилпиридин, N,N-диметиланилин, триэтиламин очищали по описанным в книге [10] ме-

тодикам. Синтез и очистку ГПТБ проводили согласно методике [11], использовали 98–99% гидропероксид. Синтез и очистку $((\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O})_2\text{Cu}$, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{O})\text{O})_2\text{Cu}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O})_2\text{Cu}$ проводили по методике, приведенной в работе [12]. Безводный $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O})_2\text{Cu}$ получали согласно [13].

ГЖХ-анализ ацетофенона, метилфенилкарбинола проводили, используя хроматограф «Цвет 2-65», газ-носитель гелий, ДИП, колонка длиной 240 см с 10% Reoplex-400 на носителе Chromaton N-AW-DMCS, температура 135°C . Анализ *трет*-бутилового спирта проводили на хроматографе марки ЛХМ-80, гелий, колонка длиной 120 см с 5% SE-30 на носителе Chromaton N-AW-DMCS, температура 110°C .

Гидропероксид этилбензола качественно идентифицировали методом бумажной хроматографии, вещество-свидетель ГПТБ.

Окисление этилбензола системой диацелат меди – ГПТБ – O_2 воздуха. В колбу с обратных холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, помещали диацелат меди (1 ммоль), ГПТБ (1 ммоль) и этилбензол (6 мл). Реакционную смесь перемешивали 12 ч с помощью магнитной мешалки. Осадок отфильтровывали, фильтрат анализировали методами ГЖХ, бумажной хроматографии; йодометрическим титрованием определяли содержание пероксидов. Результаты приведены в табл. 1.

По аналогичной методике проводили окисление этилбензола той же системой с добавками эквимольных количеств N- и O-содержащих лигандов. Результаты в табл. 2–4.

С целью количественного определения гидропероксида α -фенилэтила поступали следующим образом: к отфильтрованному реакционному раствору по окончании окисления этилбензола на изучаемых системах добавляли трифенилфосфин (2 ммоль) и оставляли раствор на трое суток. Далее анализировали методом ГЖХ и йодометрическим титрованием определяли пероксиды. Результаты приведены в табл. 5.

Результаты и их обсуждение

В настоящем сообщении в плане развития представлений о низкотемпературном (20°C) каталитическом окислении СН-связей этилбензола кислородом воздуха были использованы различные по строению диацелаты меди с лигандным окружением с пониженной реакционной способностью по отношению к кислородцентрированным радикалам: диацетат и дипивалат меди, существующие в димерной форме [14], дибензоат меди с тетрамерной структурой, а также дипеларгонат меди, частично растворимый в углеводоро-

¹ В выполнении эксперимента принимала участие студентка V курса химфака ННГУ Ю.С. Чапурина.

Таблица 1

**Продукты окисления этилбензола кислородом воздуха в присутствии системы
диацилат меди – ГПТБ (1:1), комнатная температура, 12 ч**

Соль меди	C ₆ H ₅ C(O)CH ₃	C ₆ H ₅ CH(OH)CH ₃	C ₆ H ₅ C(O)CH ₃	C ₆ H ₅ CH(OH)CH ₃	Bu ^t OH, моль/моль ГПТБ	% пероксида, в расчете на ГПТБ
	моль/моль соли		моль/моль конвертируемого ГПТБ			
(CH ₃ C(O)O) ₂ Cu	0.49	0.29	2.04	1.20	0.24	86.0
((CH ₃) ₃ CC(O)O) ₂ Cu	0.67	0.18	3.35	0.90	0.20	92.4
(C ₈ H ₁₇ C(O)O) ₂ Cu	0.68	0.19	3.40	0.95	0.20	108
(C ₆ H ₅ C(O)O) ₂ Cu	0.32	0.10	0.50	0.15	0.63	76.0

Таблица 2

**Продукты окисления этилбензола кислородом воздуха в присутствии систем
диацилат меди – ГПТБ – пиридин или 2,6-диметилпиридин (1:1:1), комнатная температура, 12 ч**

Соль меди	Лиганд	C ₆ H ₅ C(O)CH ₃ , моль/моль соли	C ₆ H ₅ CH(OH)CH ₃ , моль/моль соли	Bu ^t OH, моль/моль ГПТБ	% пероксида, в расчете на ГПТБ
(CH ₃ C(O)O) ₂ Cu	C ₅ H ₅ N	1.44	0.51	0.47	142
	C ₅ H ₃ (CH ₃) ₂ N	0.50	0.22	0.30	76.8
((CH ₃) ₃ CC(O)O) ₂ Cu	C ₅ H ₅ N	1.37	0.44	0.42	96.0
	C ₅ H ₃ (CH ₃) ₂ N	0.69	0.24	0.51	83.0
(C ₈ H ₁₇ C(O)O) ₂ Cu	C ₅ H ₅ N	1.64	0.67	0.51	112
	C ₅ H ₃ (CH ₃) ₂ N	1.00	0.34	0.44	81.8
(C ₆ H ₅ C(O)O) ₂ Cu	C ₅ H ₅ N	0.56	0.33	0.56	152

Таблица 3

**Продукты окисления этилбензола кислородом воздуха в присутствии системы
диацилат меди – ГПТБ – третичный амин (1:1:1), комнатная температура, 12 ч**

Соль меди	Лиганд	C ₆ H ₅ C(O)CH ₃ , моль/моль соли	C ₆ H ₅ CH(OH)CH ₃ , моль/моль соли	Bu ^t OH, моль/моль ГПТБ	% пероксида, в расчете на ГПТБ
(CH ₃ C(O)O) ₂ Cu	C ₆ H ₅ NMe ₂	0.03	следы	0.53	46.0
	Et ₃ N	0.07	следы	0.62	35.7
((CH ₃) ₃ CC(O)O) ₂ Cu	C ₆ H ₅ NMe ₂	0.05	0.03	0.37	74.8
	Et ₃ N	0.02	следы	0.52	45.3
(C ₈ H ₁₇ C(O)O) ₂ Cu	C ₆ H ₅ NMe ₂	0.06	0.03	0.34	73.7
	Et ₃ N	0.10	0.02	0.50	47.8
(C ₆ H ₅ C(O)O) ₂ Cu	C ₆ H ₅ NMe ₂	0.06	0.01	0.49	52.3
	Et ₃ N	0.20	0.12	0.60	35.1

дах. В качестве N-содержащих добавок были использованы, кроме пиридина, его гомолог – 2,6-диметилпиридин, третичные амины (триэтиламин, диметиланилин). O-Содержащей добавкой, помимо ГПТБ, выполняющего функции окислителя и координирующего лиганда, является 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксильный радикал.

Окисление проводили в этилбензоле, при комнатной температуре, в атмосфере воздуха, при интенсивном перемешивании в течение 12 ч.

Предварительно было проведено окисление этилбензола ГПТБ в присутствии ацетата меди в вакуумированных ампулах. После вскрытия ампул были обнаружены следы ацетофенона и метилфенилкарбинола. Йодометрическое тит-

рование реакционного раствора показало, что содержание пероксидного соединения по активному кислороду соответствует исходному количеству ГПТБ.

Окисление этилбензола на воздухе, в отсутствие влаги на указанной системе сопровождалось изменением окраски реакционного раствора с голубого до зеленого или сине-зеленого в зависимости от используемого диацилата меди и, особенно, от введенной координирующей добавки, что, очевидно, связано с изменением валентного состояния атома меди. Данные по окислению этилбензола в присутствии системы диацилат меди – ГПТБ в соотношении 1:1 приведены в табл. 1.

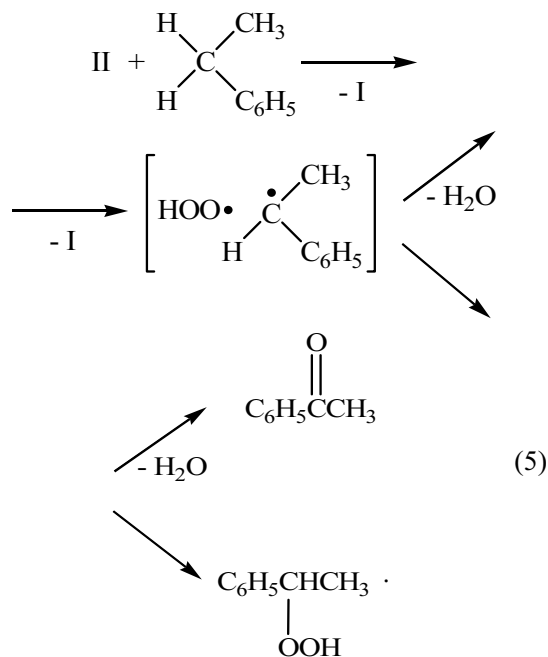
Из полученных результатов следует, что в присутствии кислорода воздуха гидропероксид расходуется на 20% (0.20 моль) независимо от взятого диацилата меди. При этом суммарное количество продуктов окисления (ацетофенона и метилфенилкарбинола) составило 0.85 моль на моль взятой соли или ГПТБ и 3.24–4.34 моль на моль распавшегося гидропероксида. Выпадает из взятого ряда диацилатов меди дибензоат меди, в реакции с этой солью расходуется до 63% (0.65 моль) ГПТБ, а суммарный выход оксо- и окси-производных этилбензола уменьшился в 2 раза и составил 0.42 моль на моль соли или всего 0.65 моль на моль распавшегося гидропероксида.

При окислении этилбензола системами диацилат меди – ГПТБ – O_2 в присутствии эквивалентного количества пиридина выходы оксо- и окси-производных этилбензола существенно (в 2.5–3 раза) возрастают (табл. 2) и составляют 1.81–2.31 моль на моль диацилата меди.

В отличие от пиридина, 2,6-диметилпиридин практически не оказывает влияния на выход продуктов окисления. Количества ацетофенона и метилфенилкарбинола (табл. 2) мало отличаются от аналогичных продуктов, полученных в отсутствие координирующей добавки (табл. 1). Некоторое отличие наблюдается лишь для дипеларгоната меди, что, очевидно, обусловлено большей растворимостью этой соли в этилбензоле.

Обращает на себя внимание и тот факт, что в присутствии пиридина и в меньшей степени 2,6-диметилпиридина наблюдается увеличение выхода *трет*-бутилового спирта – продукта разложения ГПТБ. Эти результаты свидетельствуют о том, что азотсодержащие лиганды-основания принимают участие в реакции с гидропероксидом.

Таким образом, высокие выходы кислородсодержащих продуктов окисления в сравнении с количеством распавшегося ГПТБ (табл. 1 и 2) свидетельствуют об участии молекулярного дикислорода в реакции окисления С–Н-связи метиленовой группы этилбензола и подтверждают ранее предложенную схему (1) связывания кислорода образующимся *in situ* пятикоординационным комплексом I. Получающийся при этом комплекс II переносится в органическую фазу и реагирует с растворенным кислородом. Необходимо отметить, что молекулярный кислород взаимодействует со многими комплексами металлов с конфигурацией d^8 и d^{10} [3, 15]. Избыточная энергия координированного кислорода, входящего в состав образовавшегося η^2 -пероксокомплекса II, реализуется на окисление С–Н-связи метиленовой группы этилбензола по радикальному пути:



Регенерируемый комплекс I взаимодействует с растворенным кислородом, вновь вовлекается в цикл, вызывая оксо- и оксигенирование метиленовых групп этилбензола.

Мы не исключаем предложенный в работе [1] альтернативный путь образования в координационной сфере атома меди^{III} соответствующего озонида с последующим окислением метиленовой группы этилбензола в карбонильную (реакция карбонизации).

Введение диметиланилина или триэтиламина в окислительную систему диацилат меди – ГПТБ – третичный амин в мольном соотношении 1:1:1 полностью подавляет окисление С–Н-связи этилбензола (табл. 3).

Баланс *трет*-бутилового спирта и непрореагировавшего гидропероксида практически составляет 100% и подтверждает, что ни кислород, ни компоненты окислительной системы в этих условиях не принимают участия в реакции (5), а гидропероксид конвертируется в соответствующий спирт под действием третичных аминов [16, 17] согласно (6):

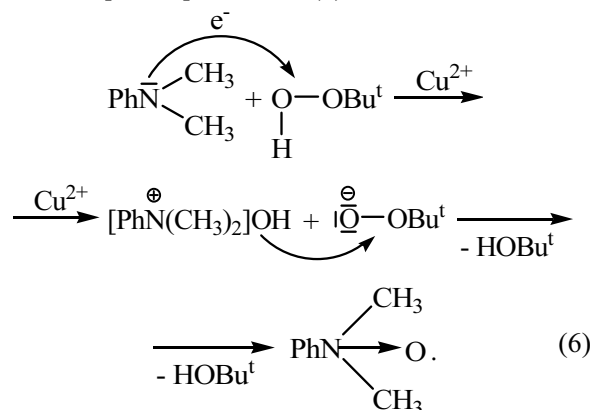


Таблица 4

Продукты окисления этилбензола кислородом воздуха в присутствии системы диацилат меди – ГПТБ – 2,2,6,6-тетрамилпиперидиноксильный радикал (1:1:1), комнатная температура, 12 ч

Соль меди	$C_6H_5C(O)CH_3$, моль/моль соли	$C_6H_5CH(OH)CH_3$, моль/моль соли	Bu^tOH , моль/моль ГПТБ	% пероксида, в расчете на ГПТБ
$(CH_3C(O)O)_2Cu$	0.05	0.02	0.55	91.1
$((CH_3)_3CC(O)O)_2Cu$	0.14	0.07	0.39	79.6
$(C_8H_{17}C(O)O)_2Cu$	0.64	0.33	0.36	77.2

Таблица 5

Продукты окисления этилбензола кислородом воздуха в присутствии системы диацилат меди – ГПТБ – пиридин (1:1:1), комнатная температура, 12 ч

Соль меди	$C_6H_5C(O)CH_3$, моль/моль соли	$C_6H_5CH(OH)CH_3$, моль/моль соли	Bu^tOH , моль/моль ГПТБ	% пероксида, в расчете на ГПТБ
$(CH_3C(O)O)_2Cu$	1.44	0.51	0.47	142
$(CH_3C(O)O)_2Cu^*$	0.71	0.89	1.03	0
$(C_8H_{17}C(O)O)_2Cu$	1.64	0.67	0.51	112
$(C_8H_{17}C(O)O)_2Cu^*$	0.66	0.93	1.04	0

* По окончании реакции окисления в отфильтрованный реакционный раствор добавлен избыток Ph_3P .

Особый интерес представляло использование 2,2,6,6-тетрамилпиперидиноксильного радикала в качестве лиганда. Известно, что неспаренный электрон кислорода взаимодействует с d -орбиталями элементов 3*d*-ряда, образуя устойчивые комплексы. При этом ионы этих металлов переходят из d^n в окисленное состояние d^{n+1} с возможным координационным числом 4 и выше. В случае комплекса меди^{III} авторы работ [18, 19] допускают восстановление его в процессе хранения до ионов Cu^I , Cu^{II} , Cu^0 . Вероятность этого перехода зависит от природы лигандного окружения, растворителя.

Как следует из полученных данных (табл. 4), введение пиперидиноксильного радикального лиганда практически подавляет процесс окисления C–H-связей системой диацилат меди – ГПТБ – O_2 , поскольку происходит образование необратимых комплексов меди^{III} (схема (1)). И только в случае с дипеларгонатом меди произошло значительное восстановление гидропероксида и при этом были идентифицированы ацетофенон (0.64 моль) и метилфенилкарбинол (0.33 моль).

Йодометрическое титрование реакционных растворов изучаемых реакций окисления показывает, что значительное количество растворенного кислорода в этилбензоле расходуется на образование гидропероксида α -фенилэтила. Выходы последнего практически не зависят от введенного координирующего соединения, но меняются в зависимости от строения исходного диацилата и достигают максимальных значений в случае дипеларгоната меди (табл. 1) и дибензоата меди (табл. 2). Качественное доказательство этого пе-

роксида было подтверждено методом бумажной хроматографии. Количественные оценки были сделаны с использованием трифенилфосфина. Последний, как известно, трансформирует количественно гидропероксиды в соответствующие спирты. Как следует из полученных данных (табл. 5), непрореагировавший гидропероксид *трет*-бутила полностью расходуется на реакцию с трифенилфосфином. Заметно возрастает количество метилфенилкарбинола. Однако при этом больше чем наполовину уменьшается количество ацетофенона, расход которого, как мы полагаем, происходит в результате реакций гидропероксида с карбонильной группой кетона в присутствии Ph_3P при длительном выдерживании. Поэтому использование трифенилфосфина для количественных оценок гидропероксидов в присутствии карбонильных соединений остается проблематичным.

Образование значительных количеств гидропероксида этилбензола происходит путем димеризации гидропероксирадикала с α -C-фенилэтильным (уравнение (5)), что обусловлено высокой термодинамической стабильностью последнего, который выступает в качестве своеобразной спиновой ловушки гидропероксирадикала.

Приведенные данные позволяют заключить, что жидкофазное каталитическое окисление C–H-связей метиленовой группы этилбензола при комнатной температуре осуществляется активированным кислородом в виде η^2 -пероксокоординированного обратимого комплекса меди^{III} (комплекс II, схема (1)) по радикальному пути. Необходимым условием каталитического окисления является обратимость комплексов I и

II и их стабильность. Из всех использованных O- и N-координирующих соединений только пиридин удовлетворяет этим условиям и значительно (в 2.5–3 раза) увеличивает выход продуктов окисления этилбензола.

Что касается влияния строения и состава взятых диацилатов меди в исследованных реакциях окисления, то в целом просматривается тенденция увеличения выхода продуктов окисления от диацетата к дипивалату и дипеларгонату меди. В последнем, как мы полагаем, увеличение выхода продуктов реакции окисления обусловлено большей растворимостью исходной соли в этилбензоле.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-97050-р_поволжье_а).

Список литературы

1. Додонов В.А., Старостина Т.И., Зиновьева Т.И. // Вестник ННГУ. 2008. № 2. С. 46–53.
2. Speier G., Futop V. // Chem. Commun. 1990. P. 905–906.
3. Неорганическая биохимия / Под ред. М.Е. Вольпина и К.Б. Яцимирского. М.: Мир, 1978. Т. 1. 712 с.
4. Kochi J.K. Free radicals / Ed. by J.K. Kochi. Wiley: New York, 1973. Chapter II. 203 p.
5. Jenkins C.L., Kochi J.K. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 843–844.
6. Guillermo F. // Inorganic Chemistry. 1978. V. 17. № 9. P. 2506–2508.
7. Lewis E.A., Tolman W.B. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 1047–1076.
8. Aboeella N.W., Lewis E.A., Reynolds A.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 10660–10661.
9. Aboeella N.W., Kryatov S.V., Gherman B.F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 16896–16911.
10. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: ИЛ, 1958. 520 с.
11. Карножицкий В. Органические перекиси. М.: ИЛ, 1961. 156 с.
12. Гушин А.В. Дис. ... д-ра хим. наук. Н. Новгород: ННГУ, 1998. 283 с.
13. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1958. Т. 4. С. 1061.
14. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M. // Advanced Inorganic Chemistry. Canada. 1999. V. 6. P. 854.
15. Collman I.P. // Accounts Chem. Res. 1968. V. 1. P. 136–143.
16. Davies A.G. Organic Peroxides. Butterworth: London, 1961. P. 136.
17. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. С. 309–311.
18. Krinitskaya L.A., Dobryakov S.N. // Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim. 1966. P. 582.
19. Paleos C.M., Karayannis N.M., Zebes M.M. // Chemical Communications. 1970. P. 195–196.

OXIDATION OF ETHYLBENZENE BY ACTIVATED DIOXYGEN ON COPPER DIACYLATES IN THE PRESENCE OF TERT-BUTYL HYDROPEROXIDE AND SOME O- AND N-CONTAINING LIGANDS

V.A. Dodonov, T.I. Starostina

Systems including $\text{Cu}(\text{OAcyl})_2 - \text{Bu}^t\text{OOH} - \text{O}_2$ (Acyl = $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{O})-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{O})-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})-$) oxidize C-H bonds of methylene group of ethylbenzene to form acetophenone, methylphenylcarbinol and hydroperoxide of ethylbenzene at room temperature on the radical chain way in the presence of some O- and N-additions as coordinated ligands. Oxidizing agents are the coordinated η^2 -peroxidized derivatives of hypervalent copper (III). The latter is formed *in situ* as a result of radical oxidizing addition of Bu^tOOH to Cu diacylates in the presence of O_2 dissolved in hydrocarbon. These peroxides are responsible for oxygen activation. The impact of the structure and compositions of Cu diacylates and some O- and N- coordinated additions on yields of the oxidation products has been studied.

Keywords: activated dioxygen, catalytic oxidation of ethylbenzene, copper^{II} diacylates, *tert*-butyl hydroperoxide, pyridine, 2,6-dimethylpyridine, N,N-dimethylaniline, triethylamine, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-oxyle radical.