

# NHPI 结合磺化酞菁钴催化的乙苯氧化反应

周玉路, 林莎莎, 夏道宏, 项玉芝

(中国石油大学(华东) 理学院, 山东 青岛 266580)

**摘要:** 探索了一种由 N-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)和磺化酞菁钴(CoSPc)组成的催化体系催化的将乙苯转化成相应氧化物有效且温和的方法. 结果显示控制 NHPI 和乙苯物质的量比为 0.050, NHPI 和 CoSPc 物质的量比为 6, 反应温度 90 °C, 是该氧化反应的最佳条件, 在此条件下, 乙苯在氧气中反应 10 h, 乙苯转化率和苯乙酮选择性分别达到了 82.4% 和 79.1%, 延长反应时间有利于提高乙苯的转化率, 反应进行到 15 h 时, 乙苯转化率可达到 99.0%, 在不改变其它反应条件的情况下用空气代替氧气作为氧源, 乙苯转化率下降到 64.0%. 除此之外, NHPI 与 CoSPc 的协同催化作用通过对比实验得到了验证, 并对助催化剂  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{AcO})_2$ , 酞菁钴(CoPc)和 CoSPc 的催化活性进行了比较, 结果显示最有效的助催化剂是 CoSPc.

**关键词:** N-羟基邻苯二甲酰亚胺; 磺化酞菁钴; 分子氧氧化; 乙苯氧化; 苯乙酮

**中图分类号:** O625.1; O643.32

**文献标识码:** A

使用氧气作为氧化剂的烃类氧化反应有很多优点, 但是由于烃类自身的惰性和氧气较低的氧化能力, 大规模的用分子氧将烃类转化成相应氧化物的氧化过程受到了一定限制, 因此, 发展能催化烃类氧化的高催化活性和高选择性的催化体系仍然是一个挑战<sup>[1-6]</sup>. 近年来, NHPI 由于具有很好的催化烃类氧化的能力而受到越来越多的关注<sup>[7, 8]</sup>, NHPI 通常需要跟一些过渡金属, 如钴、锰、铜、铁等助催化剂结合使用<sup>[9-14]</sup>, 而且过渡金属通常是以盐的形式出现, 很少以稳定络合物的形式使用<sup>[15]</sup>. 在文中, 一种被广泛使用的催化剂 CoSPc<sup>[16-19]</sup>被选作助催化剂, 与 NHPI 结合组成催化体系, 催化乙苯的氧化反应. 它们的分子结构如图 1 所示.

据了解, CoSPc 与 NHPI 结合作为烃类氧化的催化体系目前还没有研究报道, 二者的结合在乙苯的氧化中表现出了很好的催化活性, 而且氧化过程可以在没有还原剂, 如  $\text{H}_2$ 、醛和  $\text{NaBH}_4$  存在的情况下实现<sup>[20-24]</sup>. 氧化反应产物除了主产物苯乙酮和副产物 1-苯乙醇外, 还发现了副产物 1-苯乙醇乙酸酯, 这可能是由 CoSPc 上的磺酸基催化 1-苯乙醇与溶剂乙酸酯化反应所形成的(见图 2).

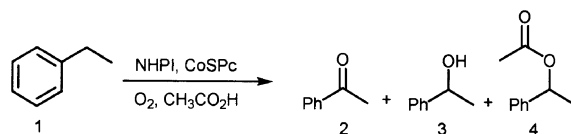


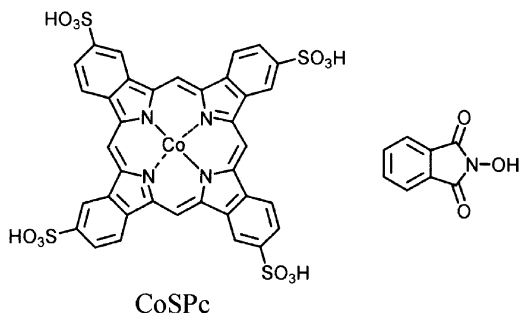
图 2 乙苯在 NHPI 和 CoSPc 催化下的氧化反应

Fig. 2 The oxidation of ethylbenzene catalyzed by NHPI and CoSPc

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

原料乙苯和催化剂都是从商业途径购买得到的, 使用时未经纯化处理. 产物及原料的组成是用气相色谱内标法根据峰面积计算得到的, 其中内标物为 1, 3, 5-三甲苯. 所用气相色谱为安捷伦 6820, 检测器为火焰离子检测器, 色谱柱为 30 m × 0.32



CoSPc

图 1 磺化酞菁钴和 NHPI

Fig. 1 CoSPc and NHPI

收稿日期: 2011-09-28; 修回日期: 2011-10-30.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(10CX04024A)及山东省自然科学基金(2009ZRA05107).

作者简介: 周玉路, 男, 生于 1979 年. 博士, 讲师.

E-mail: zhouyl@upc.edu.cn; Tel: 0532-86983374.

mm × 0.25 μm 的毛细管柱 (HP-INNOWAX).

1.2 反应过程

向三口烧瓶中, 加入 10 mL 乙酸, 0.082 mol 的乙苯, 和一定量的催化剂 NHPI 及助催化剂 CoSPc, 持续向溶液中通入氧气 (2.5 mL/s), 反应混合物在一定温度下搅拌反应 10 h. 相应的氧化产物通过与标准样品在气相色谱中保留时间的对比进行确定, 反应物中原料与产物的含量用气相色谱内标法确定.

2 结果与讨论

为了找出最佳氧化反应条件, 研究工作从催化剂 NHPI 与原料乙苯的配比, NHPI 与助催化剂 CoSPc 的配比, 反应温度, 反应时间, 氧气与空气作

为氧源的差别, NHPI 与 CoSPc 的协同效应, 常见助催化剂催化能力的比较, 几个方面进行了实验. 催化体系的催化活性主要参考因素是乙苯的转化率. 在烃的氧化反应中, 经常有氢过氧化物生成, 但在本催化体系中, 没有发现乙苯的氢过氧化物, 这是由于 CoSPc 中存在  $\text{Co}^{2+}$  和磺酸基, 二者都有催化氢过氧化物中间体分解成苯乙酮和 1-苯乙醇的作用<sup>[13, 25, 26]</sup>.

2.1 NHPI 和乙苯最佳物质的量比的确定

乙苯的催化氧化最重要的影响因素是催化剂 NHPI 的用量. 因此, 实验首先固定 NHPI 和 CoSPc 物质的量比 10、反应温度 80 ℃、反应时间 10 h 不变, 从 0.010 到 0.100 逐步调变 NHPI 和乙苯物质的量比, 进行氧化实验. 实验结果列于表 1 中.

表 1 乙苯在不同  $n(\text{NHPI})/n(\text{乙苯})$  比例下的氧化反应<sup>a</sup>

Table 1 The oxidation of ethylbenzene in various  $n(\text{NHPI})/n(\text{ethylbenzene})$  ratios<sup>a</sup>

| Entry | $n(\text{NHPI})/n(\text{Ethylbenzene})$ | Conversion rate of 1 (%) | Selectivity (%) |     |     |       |
|-------|-----------------------------------------|--------------------------|-----------------|-----|-----|-------|
|       |                                         |                          | 2               | 3   | 4   | Total |
| 1     | 0.010                                   | 40.3                     | 91.1            | 4.9 | 2.1 | 98.1  |
| 2     | 0.025                                   | 49.9                     | 80.6            | 6.3 | 3.4 | 90.3  |
| 3     | 0.050                                   | 66.6                     | 82.6            | 1.9 | 3.4 | 87.9  |
| 4     | 0.075                                   | 63.3                     | 83.1            | 2.1 | 3.4 | 88.6  |
| 5     | 0.100                                   | 67.7                     | 84.7            | 1.3 | 5.4 | 91.4  |

<sup>a</sup>  $n(\text{NHPI})/n(\text{CoSPc}) = 10$ ; temperature = 80 ℃; reaction time = 10 h

从表 1 中可以看出, 随着 NHPI 和乙苯比例的提高, 乙苯转化率迅速上升, 但是当比例提高到 0.050 (Entry 3) 以后, 乙苯转化率不再随着 NHPI 用量的增加而继续提高, 所以 0.050 为催化剂 NHPI 和乙苯的最佳比例. 由表 1 还可以看出, 当催化剂 NHPI 在很低的比例 0.010 时, NHPI 和 CoSPc 的结合也表现出了较好的催化活性和选择性, 此时原料转化率为 40.3%, 苯乙酮选择性最高为 91.1%, 总选择性也最高为 98.1%. 随着 NHPI 比例的提高, 1-苯乙醇的选择性总体上呈下降趋势, 这与该催化体系可以将 1-苯乙醇氧化为苯乙酮有关. 酯的选择性随 NHPI 比例的变化不明显.

2.2 NHPI 和 CoSPc 最佳物质的量比的确定

催化剂 NHPI 和助催化剂 CoSPc 的比例对氧化反应影响的考查, 采用与 2.1 中相似的方法. 在 NHPI 和乙苯物质的量比 0.050 和上述其它条件保

持不变的情况下, 从 3 到 50 逐步调变 NHPI 和 CoSPc 物质的量比, 考查催化剂与助催化剂对氧化反应的影响. 实验结果列于表 2 中.

从表 2 中可以看出, 随着  $n(\text{NHPI})/n(\text{CoSPc})$  的比例由 50 降到 6, 此时 CoSPc 的用量逐渐增加, 乙苯转化率提高明显, 但是继续增加 CoSPc 的用量, 乙苯转化率反而降低到 32.4%, 转化率并不总是随着 CoSPc 用量的增加而持续升高的. 原因是 CoSPc 在乙酸中的溶解度有限, 未溶解的 CoSPc 粉末可以吸附 NHPI, 降低催化体系的活性. 总之, 从表 2 可以看出, 最高乙苯转化率 72.7% 出现在  $n(\text{NHPI})/n(\text{CoSPc}) = 6$  时 (Entry 3), 此比例为催化剂和助催化剂的最佳比例. 当  $n(\text{NHPI})/n(\text{CoSPc})$  为 3、4.5、25 和 50 时, 苯乙酮选择性和总选择性较高, 但是此时的乙苯转化率都低于 60%, 体系催化活性不高. 另外, 产物酯的选择性随 CoSPc

表 2 乙苯在不同  $n(\text{NHPI})/n(\text{CoSPc})$  比例时的氧化反应<sup>a</sup>  
Table 2 The oxidation of ethylbenzene in various  $n(\text{NHPI})/n(\text{CoSPc})$  ratios<sup>a</sup>

| Entry | $n(\text{NHPI})/n(\text{CoSPc})$ | Conversion rate of 1 ( % ) | Selectivity ( % ) |     |     |       |
|-------|----------------------------------|----------------------------|-------------------|-----|-----|-------|
|       |                                  |                            | 2                 | 3   | 4   | Total |
| 1     | 3                                | 32.4                       | 92.3              | 2.7 | 4.4 | 99.4  |
| 2     | 4.5                              | 57.6                       | 89.4              | 1.5 | 6.0 | 96.9  |
| 3     | 6                                | 72.7                       | 81.6              | 2.1 | 3.1 | 86.8  |
| 4     | 10                               | 66.6                       | 82.6              | 1.9 | 3.4 | 87.9  |
| 5     | 17                               | 59.5                       | 81.5              | 3.7 | 3.3 | 88.5  |
| 6     | 25                               | 53.3                       | 85.9              | 3.7 | 3.4 | 93.0  |
| 7     | 50                               | 40.6                       | 87.1              | 6.6 | 3.8 | 97.5  |

<sup>a</sup>  $n(\text{NHPI})/n(\text{ethylbenzene}) = 0.050$ ; temperature = 80 ℃; reaction time = 10 h

用量的增加而稍有升高，这是因为随着 CoSPc 用量的增加，CoSPc 上磺酸基浓度提高，催化 1-苯乙醇与乙酸发生酯化反应的效率也有所提高。

2.3 最佳反应温度的确定

选用催化剂与原料和催化剂与助催化剂最佳比例 0.050 和 6，选择 70 ℃、80 ℃、90 ℃、100 ℃和 110 ℃不同的反应温度进行氧化反应，考查反应温度对乙苯氧化反应的影响。结果列于表 3 中。

从表 3 可以看出，最适宜的反应温度是 90 ℃，

此时乙苯转化率达到 82.4%。在较低的反应温度

表 3 温度对乙苯氧化的影响<sup>a</sup>

Table 3 Effect of temperature on the oxidation of ethylbenzene<sup>a</sup>

| Entry | Temperature ( ℃ ) | Conversion rate of 1 ( % ) | Selectivity ( % ) |     |      |       |
|-------|-------------------|----------------------------|-------------------|-----|------|-------|
|       |                   |                            | 2                 | 3   | 4    | Total |
| 1     | 70                | 57.4                       | 85.4              | 4.2 | 3.4  | 93.0  |
| 2     | 80                | 72.7                       | 81.6              | 2.1 | 3.1  | 86.8  |
| 3     | 90                | 82.4                       | 79.1              | 1.1 | 3.7  | 83.9  |
| 4     | 100               | 59.5                       | 77.9              | 2.9 | 7.0  | 87.8  |
| 5     | 110               | 25.6                       | 80.4              | 5.7 | 13.2 | 99.3  |

<sup>a</sup>  $n(\text{NHPI})/n(\text{ethylbenzene}) = 0.050$ ;  $n(\text{NHPI})/n(\text{CoSPc}) = 6$ ; reaction time = 10 h

70 ℃和 80 ℃，催化体系具有较低的催化活性。但是在更高的反应温度 100 ℃和 110 ℃也不利于乙苯的转化，因为在较高温度时，氧气在乙酸中的溶解度较低，并且 NHPI 催化的氧化反应中间体 PINO 自由基<sup>[14]</sup>的稳定性较低。因此，该催化体系在 90 ℃时催化活性最高，为最佳温度条件。另外，在较高的反应温度 100 ℃和 110 ℃，副产物酯的选择性较高，高温有利于酯的生成。

2.4 反应时间对乙苯氧化的影响

为了考查反应时间对乙苯转化率的影响，将氧

化反应产物在不同的反应时间进行检测，结果列于表 4 中，其它反应条件均选用最佳条件。表 4 显示，乙苯转化率随反应时间的延长而升高，当氧化进行到 15 h，转化率达到 99.0%，但是主产物苯乙酮的选择性随反应时间的延长而降低，15 h 时，苯乙酮选择性降到了 74.1%，此时，1-苯乙醇的选择性仅为 0.2%，反应时间的延长可使得 1-苯乙醇被氧气继续氧化<sup>[7, 27, 28]</sup>，氧化为苯乙酮。酯的选择性随反应时间的延长，呈轻微下降趋势，表明 1-苯乙醇乙酸酯在该体系中也会被氧化，但难于 1-苯乙醇。

表 4 反应时间对乙苯氧化的影响<sup>a</sup>  
Table 4 Effect of reaction time on the oxidation of ethylbenzene<sup>a</sup>

| Entry | Time (h) | Conversion rate of 1 (%) | Selectivity (%) |     |     |       |
|-------|----------|--------------------------|-----------------|-----|-----|-------|
|       |          |                          | 2               | 3   | 4   | Total |
| 1     | 6        | 46.7                     | 87.0            | 2.9 | 5.1 | 95.0  |
| 2     | 9        | 53.9                     | 80.5            | 2.2 | 6.6 | 89.3  |
| 3     | 10       | 82.4                     | 79.1            | 1.1 | 3.7 | 83.9  |
| 4     | 12       | 93.7                     | 76.2            | 0.4 | 4.8 | 81.4  |
| 5     | 15       | 99.0                     | 74.1            | 0.2 | 3.9 | 78.2  |

<sup>a</sup>  $n(\text{NHPI})/n(\text{ethylbenzene}) = 0.050$ ;  $n(\text{NHPI})/n(\text{CoSPc}) = 6$ ; temperature = 90 °C

2.5 氧气和空气作为氧化剂的对比

当使用空气代替氧气作为氧化剂时, 乙苯的氧化反应也可以发生, 其与氧气氧化结果的对比见图 3, 反应条件为优选条件. 用空气作为氧化剂得到

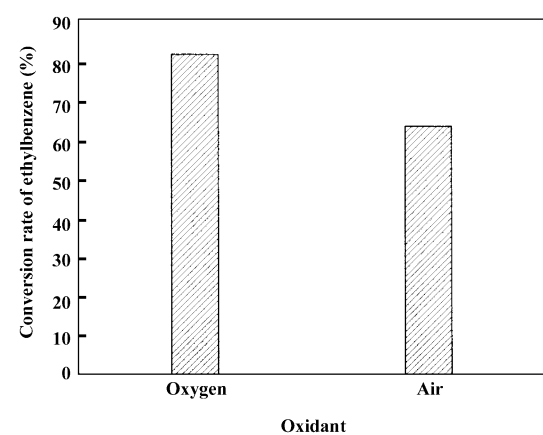


图 3 氧气和空气作为氧化剂的对比

Fig. 3 The comparison of oxygen and air as the oxidants  
的乙苯转化率是 64.0%, 比用氧气时转化率降低 18.4%, 氧化效率明显下降, 但是空气是一种比氧气更廉价的氧化剂, 因此在工业应用中, 空气作为氧化剂来使用, 在乙苯转化率降低不大的情况下也是可以接受的.

2.6 NHPI 和 CoSPc 协同效应的验证

为了验证 NHPI 与 CoSPc 结合组成的催化体系是否具有协同效应, 进行了只使用 NHPI 或 CoSPc, 以及 NHPI 和 CoSPc 同时存在时催化效果的比较, 比较结果见图 4, 反应条件及 NHPI、CoSPc 的用量均是通过上述步骤筛选出的最佳条件. 从图 4 可以看出, 如果只单独使用 NHPI 或 CoSPc 作为催化剂时, 乙苯的转化率都很低, 只使用前者为 15.4%, 只使用后者为 1.4%. 但是当它们一起使用的时候,

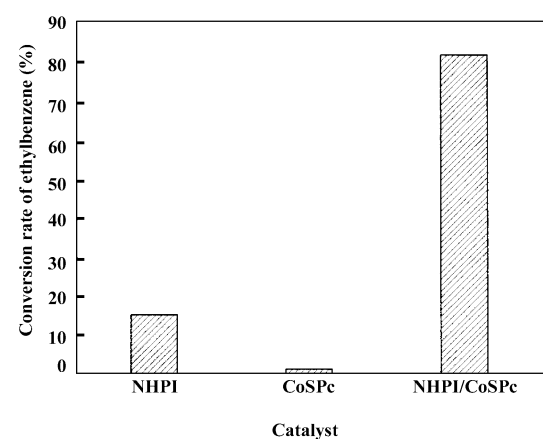


图 4 NHPI 和 CoSPc 的协同效应

Fig. 4 The synergistic effect of NHPI and CoSPc  
氧化效率明显提高, 乙苯转化率达到 82.4%, 远大于任何一种催化剂单独使用的结果, 这说明两种催化剂之间有明显的协同效应.

2.7 不同 Co<sup>2+</sup> 的衍生物催化能力的比较

为了比较催化体系中不同助催化剂的催化效果, 确定 CoSPc 作为助催化剂是否具有优越性, 选择了 CoCl<sub>2</sub>、Co(AcO)<sub>2</sub>、CoPc 和 CoSPc 几种常见 Co<sup>2+</sup> 的衍生物进行催化氧化效果的比较, 比较结果见图 5, 反应条件均为优选条件, 反应时间为 10 h, 助催化剂所用物质的量相等.

图 5 显示, 常见 Co<sup>2+</sup> 的衍生物催化乙苯氧化的转化率由高到低的顺序为: CoSPc > Co(AcO)<sub>2</sub> > CoPc > CoCl<sub>2</sub>. CoSPc 作为助催化剂时, 乙苯转化率最高, 苯环上没有磺酸基取代的 CoPc 催化活性明显低于 CoSPc, 乙苯的转化率仅为 39.5%, 其催化效率低于 Co(AcO)<sub>2</sub>, 原因在于它在乙酸中的溶解度较低. CoCl<sub>2</sub> 作为助催化剂效果最差, 乙苯转化率只有 6.5%. 综上所述, 在所研究的助催化剂

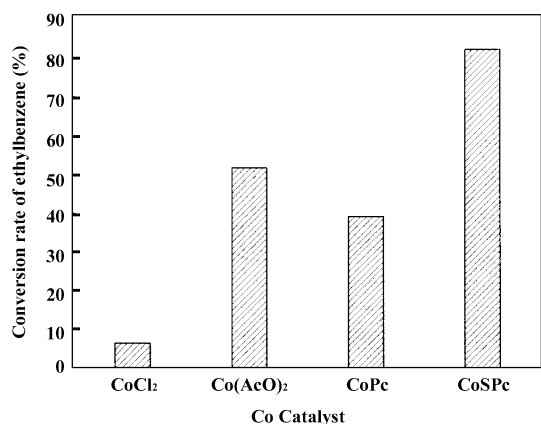


图5 不同助催化剂对乙苯氧化性能的比较

Fig. 5 The comparison of different cocatalyst for ethylbenzene oxidation

中, CoSPc 是最好的一个, 其催化性能优于应用最广泛的  $\text{Co}(\text{AcO})_2$  [7].

### 3 结 论

在乙苯的催化氧化反应中, 最佳反应条件为: NHPI 和乙苯物质的量比为 0.050, NHPI 和 CoSPc 物质的量比为 6, 反应温度为 90 °C. 在这些条件下经过 10 h 的反应, 乙苯转化率达到 82.4%, 苯乙酮选择性为 79.1%. 氧化反应在较低的乙苯转化率时有较高的苯乙酮选择性和总选择性, 并且乙苯转化率随反应时间的延长而增加, 当氧化进行到 15 h, 乙苯转化率达到 99.0%, 但主产物苯乙酮的选择性会随氧化时间的延长而降低. 当使用空气代替氧气作为氧源而其它反应条件不变时, 乙苯转化率为 64.0%, 比用氧气时低 18.4%. 催化剂 NHPI 和 CoSPc 的协同效应得到了验证, 它们一起使用比只用 NHPI 或 CoSPc 作为单一催化剂时氧化效率明显提高, 两种催化剂之间存在明显的协同效应. 对常见助催化剂的活性进行了比较, 活性由高到低顺序为:  $\text{CoSPc} > \text{Co}(\text{AcO})_2 > \text{CoPc} > \text{CoCl}_2$ . 总之, NHPI 和 CoSPc 的结合在乙苯氧化反应中表现出了很好的催化活性和选择性, 催化剂 NHPI 的用量较少, 仅为乙苯物质的量的 5%.

### 参考文献:

[1] Sheldon R A, Kochi J K. *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds* [M], New York: Academic, 1981  
 [2] Hill C L. *Activation and Functionalization of Alkanes* [M], New York: Academic, 1989  
 [3] a. Sheldon R A. *Chemtech.* [J], 1991, **21**: 566–579

b. Li Pei-pei (李沛陪), Tong Jin-hun (童金辉), Li Zhen (李臻), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2010, **24**(2): 158–170  
 [4] Simandi L. *Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes* [M]; Boston: Kluwer Academic, 1992  
 [5] March J. *Advanced Organic Chemistry* [M], 4th Ed., New York: John Wiley & Sons, 1992  
 [6] Sheldon R A. *Chemtech.* [J], 1994, **24**: 38–47  
 [7] Ishii Y, Sakaguchi S. *Catal. Today* [J], 2006, **117**: 105–113  
 [8] Sheldon R A, Arends I W C E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2006, **251**: 200–214  
 [9] Yoshino Y, Hayashi Y, Iwahama T, *et al.* *J. Org. Chem.* [J], 1997, **62**: 6 810–6 813  
 [10] Shibamoto A, Sakaguchi S, Ishii Y. *Tetrahedron Lett.* [J], 2002, **43**: 8 859–8 861  
 [11] Ishii Y, Iwahama T, Sakaguchi S, *et al.* *J. Org. Chem.* [J], 1996, **61**: 4 520–4 526  
 [12] Ishii Y, Kato S, Iwahama T, *et al.* *Tetrahedron Lett.* [J], 1996, **37**: 4 993–4 996  
 [13] Minisci F, Recupero F, Pedulli G F, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2003, **204–205**: 63–90  
 [14] Minisci F, Punta C, Recupero F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2006, **251**: 129–149  
 [15] Rajabi F, Karimi B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2005, **232**: 95–99  
 [16] Ebadi A, Safari N, Peyrovi M H. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2007, **321**: 135–139  
 [17] Sorokin A B, Tuel A. *Catal. Today* [J], 2000, **57**: 45–49  
 [18] Sorokin A B, Quignard F, Valentin R, *et al.* *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2006, **309**: 162–168  
 [19] Lu Gui-guang (逯贵广), Zhou Yu-lu (周玉路), Xiang Yu-zhi (项玉芝), *et al.* *J. Porphyr. Phthalocya.* [J], 2010, **14**: 904–910  
 [20] Tabushi I, Yazaki A. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1981, **103**: 7 371–7 373  
 [21] Meunier B M. *Chem. Rev.* [J], 1992, **92**: 1 411–1 456  
 [22] Hamamoto M, Nakayama K, Nishiyama Y, *et al.* *J. Org. Chem.* [J], 1993, **58**: 6 421–6 425  
 [23] Murahashi S I, Oda Y, Naota T. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1992, **114**: 7 913–7 914  
 [24] Tabushi I, Koga N. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1979, **101**: 6 456–6 458  
 [25] Aoki Y, Hirai N, Sakaguchi S, *et al.* *Tetrahedron* [J], 2005, **61**: 10 995–10 999

- [26] Aoki Y, Sakaguchi S, Ishii, Y. *Tetrahedron* [J], 2005, **61**: 5 219 – 5 222
- [27] Iwahama T, Sakaguchi S, Nishiyama Y, *et al.* *Tetrahedron Lett.* [J], 1995, **36**: 6 923 – 6 926
- [28] Schultz M J, Sigman M S. *Tetrahedron* [J], 2006, **62**: 8 227 – 8 241

## Oxidation of Ethylbenzene Catalyzed by NHPI Combined with Cobalt Sulfonated Phthalocyanine

ZHOU Yu-lu, LIN Sha-sha, XIA Dao-hong, XIANG Yu-zhi

(*College of Science, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China*)

**Abstract:** An efficient and mild method to convert ethylbenzene into the corresponding oxides, catalyzed by a combined catalytic system consisting of N-hydroxyphthalimide (NHPI) and cobalt sulfonated phthalocyanine (CoSPc) was developed. Experimental results showed that the reaction conditions of controlling the molar ratio of NHPI and ethylbenzene to be 0.050, the molar ratio of NHPI and CoSPc to be 6 and reaction temperature to be 90 °C were the most favorable, under which the conversion rate of ethylbenzene and the selectivity of acetophenone reached 82.4% and 79.1% after 10 h of reaction in oxygen atmosphere. The conversion rate increased as prolonging reaction time, it reached 99.0% after 15 h of reaction. However, when air was used instead of oxygen without other conditions changed, the conversion rate dropped to 64.0%. In addition, the synergistic effect of NHPI and CoSPc was approved by comparing experiments, and cocatalytic activities of  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{AcO})_2$ , CoPc and CoSPc were compared also, results indicated that the most efficient cocatalyst was CoSPc.

**Key words:** N-Hydroxyphthalimide; cobalt sulfonated phthalocyanine; aerobic oxidation; ethylbenzene oxidation; acetophenone