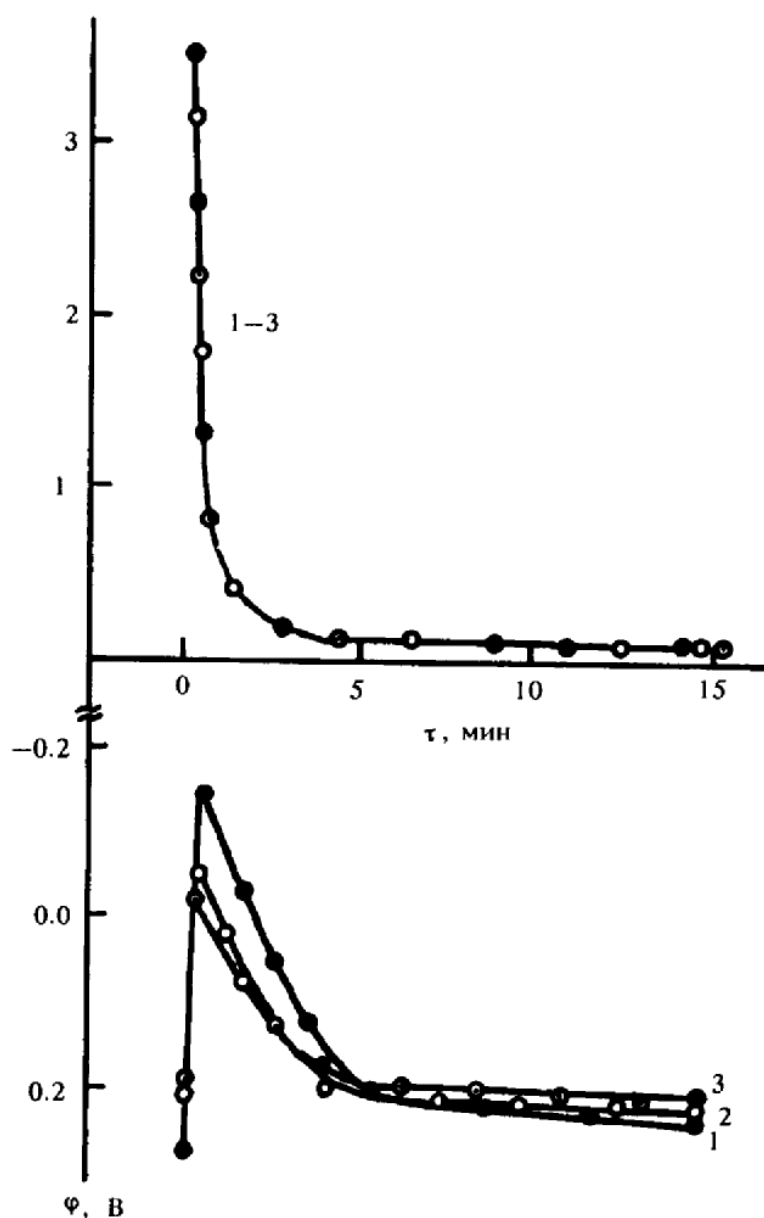


$W \cdot 10$ , моль/(л·мин)

Рис. 1. Кинетические и потенциометрические кривые окислительного аминирования  $P_4$  в растворе  $Cu(AsO)_2-PhCH_2NH_2-PhMe-Py-O_2$  при трех последовательных добавках  $P_4$  (1-3), 353 К, и концентрациях, моль/л:  $Cu(AsO)_2 - 5.5 \cdot 10^{-1}$ ,  $PhCH_2NH_2 - 1.8$ ,  $P_4 - 3.4 \cdot 10^{-2}$ ,  $PhMe - 1.9$ ,  $Py - 7.4$ ;  $O_2 - 7.8 \cdot 10^{-4}$ .



Введение толуольного раствора тетрафосфора в аминный раствор  $CuCl_2$  или  $CuY_2$  в атмосфере  $O_2-Ar$  сопровождается резким смещением редокс-потенциала пары  $Cu(II)/Cu(I)$  в катодную сторону и снижением давления  $O_2$  в замкнутой системе. По мере поглощения  $O_2$  редокс-потенциал пары  $Cu(II)/Cu(I)$  постепенно возвращается в анодную область.

На рис. 1, 2 представлены кинетические ( $W-\tau$ ), конверсионные ( $W-Q$ ) и потенциометрические ( $\phi-\tau$ ,  $\phi-Q$ ) кривые окисления последовательных добавок  $P_4$  кислородом в растворах  $CuY_2-PhMe-Py-PhCH_2NH_2 (Et_2NH)$ .

Форма кинетических, конверсионных и потенциометрических кривых зависит от отношения  $[Cu(II)]/[P_4]$  в начале опыта. Если отношение  $[Cu(II)]/[P_4] < 10$ , то кривые  $W-\tau$  и  $W-Q$  проходят через максимум. Когда отношение  $[Cu(II)]/[P_4] > 10$ , максимум на кривых  $W-\tau$  и  $W-Q$  исчезает и кривые приобретают ниспадающий вид (рис. 1, 2). Потенциометрические кривые проходят либо через широкий, либо через узкий минимум. Ширина минимума сокращается при увеличении отношения  $[Cu(II)]/[P_4]$ .

При смешении аминного раствора  $CuCl_2$  или  $CuY_2$  с толуольным раствором  $P_4$  в инертной атмосфере ( $Ar$ ) также наблюдается резкое смещение редокс-потен-