



Рис. 3. Спектры ЯМР ^{31}P продуктов окислительного аминирования P_4 в следующих системах: I — $\text{Cu}(\text{PrCO}_2)_2\text{-Et}_2\text{NH-PhMe-Py-O}_2$ (319 K), II — $\text{Cu}(\text{PrCO}_2)_2\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{N-PhMe-Py-O}_2$ (353 K), III — $\text{Cu}(\text{PrCO}_2)_2\text{-PhCH}_2\text{NH}_2\text{-PhMe-Py-O}_2$ (353 K), IV — $\text{CuCl}_2\text{-PhCH}_2\text{NH}_2\text{-PhMe-Py-O}_2$ (323 K), V — $\text{CuCl}_2\text{-Et}_2\text{NH-PhMe-Py-O}_2$ (313 K).

Анализ методом спектроскопии ЯМР ^{31}P продуктов опытов, проведенных в атмосфере Ag и $\text{O}_2\text{-Ag}$, показал наличие химических сдвигов ядер ^{31}P (δ_{P}) в области 4—29 м. д. (рис. 3). По данным работы [4], такие δ_{P} характерны для средних амидов. Одновременно происходит соответствующее уменьшение концентрации аминов и восстановление двухвалентной меди. При отношении $[\text{Cu}(\text{II})]/[\text{P}_4]$ больше 20 ионы $\text{Cu}(\text{II})$ восстанавливаются до $\text{Cu}(\text{I})$, меньше 20 — до металлической меди.

Из опытов, проведенных в присутствии и в отсутствие кислорода, следует, что реакции (5, 6) состоят из стадий восстановления $\text{Cu}(\text{II})$ тетрафосфором до $\text{Cu}(0, \text{I})$ (1, 2) и стадий окисления $\text{Cu}(0, \text{I})$ (3, 4). Восстановление $\text{Cu}(\text{II})$ тетрафосфором с образованием триамидофосфазоалкилов протекает быстро, реакция заканчивается за 0.5—2.0 мин. Регенерация двухвалентной меди идет в течение 15—60 мин.

В таблице приведены константы скорости второго порядка реакции восстановления $\text{Cu}(\text{II})$ тетрафосфором и окисления $\text{Cu}(\text{II})$ кислородом, рассчитанные по формулам (7, 8) соответственно.