

$$W_{\text{в.}} = k_{\text{в.}} [P_4] \cdot [Cu(II)] \quad (7)$$

$$W_{\text{ок.}} = k_{\text{ок.}} [O_2] \cdot [Cu(I)] \quad (8)$$

Как видно из таблицы, константы скорости восстановления  $Cu(II)$  тетрафосфором близки для первичного и вторичного аминов и на порядок выше констант скоростей окисления  $Cu(I)$  кислородом.

Кроме конечных продуктов — триамидофосфоалкилов — в растворе, по данным спектров ЯМР  $^{31}P$ , присутствуют промежуточные соединения — комплексы  $Cu(I)$  с триадами фосфористой кислоты  $CuY(NR)_3P$ ,  $CuY(NRH)_3P$ ,  $CuY[(NRH)_3P]_2$ , имеющие химические сдвиги  $-4 \div -20$  м. д. [4]. Как известно, триамидофосфиты являются эффективными комплексообразователями, превосходящими в этом отношении многие другие производные трехвалентного фосфора. Наиболее известные комплексообразователи этой серии располагаются в следующий ряд по своей активности:  $P(NR_3)_3 > P(OR)_3 > PR_3 > PF_3 > PCl_3$  [5]. Поэтому свободных молекул триамидофосфитов, дающих сигналы с  $\delta_P$  в области 120–122 м. д., в растворе нет (рис. 3).

В электронном спектре растворов  $CuCl_2$  и  $Cu(AsO)_2$  в бензилаmine имеется полоса поглощения 670 нм, указывающая на идентичность их структуры независимо от природы лигандов. Ацетат меди (II) вызывает смещение полосы поглощения  $N-H$  в ИК спектре от 1600 до 1550  $cm^{-1}$  и появление в валентной области колебаний нового набора полос при 3210, 3290, 3320, 3360  $cm^{-1}$ . В ИК спектре этого комплекса появляется дополнительная полоса поглощения 660  $cm^{-1}$ , обусловленная образованием амидной связи в результате присоединения бензиламина атомом азота к иону меди (II). Понижение частот валентных колебаний карбоксилат-иона до 1405 и 1570  $cm^{-1}$  свидетельствует об уменьшении порядка связи  $C=O$  при образовании комплексов с  $Cu(II)$ .

Промежуточный продукт реакции вместе с  $CuY_2$  после отгонки непрореагировавшего амина и растворителя ( $Pu$ ) анализировали также методом ИК спектроскопии. ИК спектр осадка содержит полосы поглощения при 430, 500, 620 ( $P-C$ ) и 1640  $cm^{-1}$  ( $C=C$ ). В ИК спектрах продукта, полученного в бензилаmine в присутствии  $CuCl_2$ , обнаружены характерные узкие полосы в интервалах 1000–1100 ( $P-N$ ), 1600, 1490, 1450 ( $C-N$  кольца), 3215, 3245, 3230 ( $N-H$ ), 695, 740  $cm^{-1}$  ( $H-C$ ). О накоплении  $HCl$  судили по полосе 2500–2700  $cm^{-1}$ , а воды — по широкой полосе 3400, 1640  $cm^{-1}$  ( $O-H$ ). Хлористый водород появляется в результате реакций (1, 2), а вода образуется во время регенерации отработанного раствора кислородом. По данным ИК спектров продуктов, амины практически не окисляются хлоридами и карбоксилатами меди (II). Хлорирование аминов хлоридами  $Cu(II)$  также не протекает. По потенциометрическим данным, в смешанном растворе пиридина и амина тетрафосфор окисляется смешанными комплексами, содержащими амин и пиридин в координационной сфере. В присутствии амина редокс-потенциал пары  $Cu(II) / Cu(I)$  смещается в катодную сторону.

По данным спектроскопии ЯМР  $^{31}P$ , продукты неполного окисления  $P_4$  — циклические и линейные диамидо- и тетраамидофосфины, тетраамидодифосфины  $P_4(NR_2)_2$ ,  $P_4(NR_2)_4$ ,  $P_2(NR_2)_4$  не накапливаются. Трехвалентный фосфор в

