

Реакции (1—6) исследовали волномерметрическим методом в изотермической системе с интенсивно встряхиваемым реактором, снабженным потенциометрическим устройством, капельной воронкой для подачи толуольного раствора P_4 непосредственно в раствор CuY_2 , $CuCl_2$, и бюретками с O_2 . В качестве запорной жидкости в газометрических бюретках применяли $PhCH_2NH_2$. Заданную температуру реактора, бюреток, потенциометрического устройства поддерживали с помощью ультратермостата МТА-КИТЕSZ.

Опыты проводили следующим образом. В реактор объемом 150 см^3 заливали растворитель (пиридин) и амин (или только амин) общим объемом 10 мл, добавляли CuY_2 или $CuCl_2$, нагревали реактор и бюретки до температуры опыта в атмосфере O_2 —Ar, измеряли начальный редокс-потенциал раствора. Затем вносили раствор P_4 в толуоле из закрытой воронки с помощью трубки, доходящей до дна реактора, и включали встряхивание. Момент включения электродвигателя принимали за начало опыта.

В ходе опыта измеряли скорость поглощения кислорода из бюретки [W , моль / (л · мин)], количество поглощенного O_2 (Q , моль/л) и редокс-потенциал пары $Cu(II)/Cu(I)$ (φ , В). Относительная ошибка измерения скорости реакции составляла 4—6%. Парциальное давление O_2 в реакторе в течение опыта поддерживали постоянным. Концентрацию O_2 в растворе находили с учетом уравнений Сеченова и Генри. После прекращения поглощения O_2 останавливали встряхивание, отбирали пробы раствора на анализ методами ЯМР ^{31}P , ИК, УФ спектроскопии, газовой хроматографии, затем добавляли новую порцию раствора P_4 и проводили повторный опыт.

Список литературы

- [1] Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987. 290 с.
- [2] Колхаун М., Холтон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. М.: Химия, 1989. 400 с.
- [3] Нифантьев Э.Е., Кухарева Т.С. Обзор монографий и обзоров по химии фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1989. 160 с.
- [4] Нифантьев Э.Е., Васянина Л.К. Спектроскопия ЯМР ^{31}P . М.: Изд. МГПИ, 1986. 150 с.
- [5] Арбузов А.Е. Избранные труды по химии фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1977. 356 с.
- [6] Фридман Я.Д., Левина М.Г., Долгашева Н.В., Данилова В.В., Вересова Р.А., Фридман А.Я. Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворах. Фрунзе: Илим, 1971. 180 с.
- [7] Олкок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976. 500 с.
- [8] Дергач Г.И., Жмурова И.Н., Кирсанов А.В., Шевченко В.И., Штепанек А.С. Фосфазосоединения. Киев: Наукова думка, 1965. 290 с.
- [9] Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971. 410 с.

Институт органического катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского
Национальной Академии наук Республики Казахстан. Алматы
Поступило в Редакцию 29 апреля 1993 г.