



Рис. 1. Конверсионные и потенциметрические кривые окислительного алкоксилирования P_4 в растворе Кт-арен-БуОН в атмосфере O_2 -Аг при 343 (1 - 3), 353 К (4, 5): 1 - Кт = $Cu(C_{17}H_{35}CO_2)_2$, арен = PhH, $[P_4] = 1.3 \times 10^{-2}$, $[BuOH] = 3.3$, $[PhH] = 7.9$, $[O_2] = 6.5 \times 10^{-4}$, $[Кт] = 0.08$ моль/л; 2 - $[Кт] = 0.12$ моль/л, остальное то же; 3 - $[Кт] = 0.16$ моль/л, остальное то же; 4 - Кт = $Cu(C_3H_7CO_2)_2$, арен = PhMe, $[P_4] = 1.9 \times 10^{-2}$, $[BuOH] = 8.7$, $[PhMe] = 1.9$, $[Кт] = 0.2$, $[O_2] = 4.6 \times 10^{-4}$, $[P_4] = 0$ моль/л; 5 - $[P_4] = 0.6$ моль/л, остальное то же.

шлифом в качестве электролитического ключа, и пересчитывали по водородной шкале. Концентрацию $Cu(II)$ в растворе определяли комплексонометрически [5].

Триалкилфосфаты и диалкилфосфиты анализировали газохроматографически (хроматограф модели 3700), а также методами ИК-спектроскопии (Spercord JR-75) и ЯМР ^{31}P (Bruker WP-80). Моноалкилфосфиты ацилфосфаты идентифицировали методом ЯМР ^{31}P . Триалкилфосфиты исследовали также методом ЯМР ^{31}P и определяли газохроматографически по количеству триалкилфосфатов, образующихся после окисления триалкилфосфитов хлором при 343 К в течение 1 ч. Диалкилфосфаты идентифицировали по температуре кипения в вакууме, по показателю преломления и по данным спектроскопии ЯМР.

Пробы для хроматографического анализа спиртов, аренов, алкилкарбоксилатов, пиридина, триалкилфосфатов и диалкилфосфитов брали непосредственно из реакционной среды; применяли пламенно-ионизационный детектор. Температуру колонок повышали в программируемом режиме от 343 до 458 К при скорости газа-носителя 30 мл/мин и температуре испарителя 573 К. Продукты разделяли на стальной колонке 3500×3 мм, заполненной фазой Chromaton, пропитанной 5% аписезона-Л.

Органические фосфаты выделяли в вакууме при давлении 2 - 5 мм рт. ст. Выделенные продукты состава $(RO_3)PO$ идентифицировали по полосе поглощения $P=O$ -группы ($1260 - 1280 \text{ см}^{-1}$). В ИК-спектрах неорганические фосфаты определяли фотоколориметрическим методом на приборе СФ-56 в виде ванадомолибдофосфата [6]. Количество $Cu(O)$ находили по методике [7]; осадок отфильтровывали, обрабатывали азотной кислотой и титровали $Cu(II)$ комплексонометрически [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Факторы, влияющие на скорость и направление реакции

Отношение $[Cu(II)]/[P_4]$. Введение аренового раствора P_4 в спиртовой раствор CuY_2 в атмосфере O_2 -Аг сопровождается резким смещением редокс-потенциала пары $Cu(II)/Cu(I)(\phi)$ в катодную сторону; одновременно происходит снижение давления в замкнутой системе (рис. 1, 2). По мере поглощения O_2 потенциал пары $Cu(II)/Cu(I)$ постепенно смещается в сторону исходного состояния. На рис. 1 - 3 приведены типичные кинетические ($w - \tau$), конверсионные ($w - Q$) и потенциометрические ($\phi - \tau$, $\phi - Q$) кривые процесса окислительного алкоксилирования P_4 в растворе CuY_2 -PhMe-ROH (τ - время, мин; Q - количество поглощенного O_2 , моль/л; w - скорость поглощения O_2 , моль/л мин).

Реакции (I) - (IV) протекают в нестационарном режиме. Оказалось, что форма экспериментальных кривых зависит, главным образом, от исходного отношения $[Cu(II)]/[P_4]$ в растворе. Если $[Cu(II)]/[P_4] < 10$, то кривые $w - \tau$ и $w - Q$ проходят через максимум. Восходящий участок этих кривых характеризует кинетику накопления восстановленных форм меди в растворе. По мере увеличения отношения $[Cu(II)]/[P_4]$ максимум смещается в сторону меньших значений Q . Когда $[Cu(II)]/[P_4] > 10$, функции $w - \tau$ и $w - Q$ становятся ниспадающими, что характерно для кинетики окисления восстановленных форм меди кислородом.

Концентрация O_2 . Смешивание спиртовых растворов CuY_2 и аренового раствора P_4 в инерт-