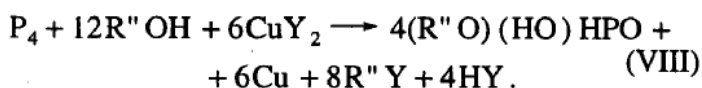
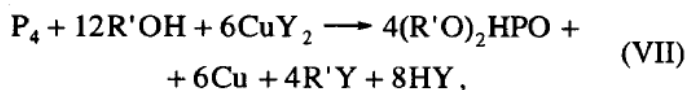
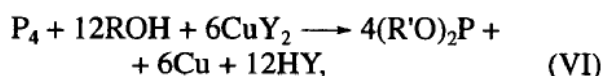
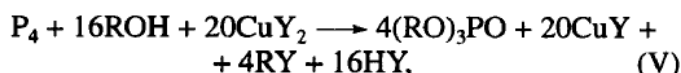
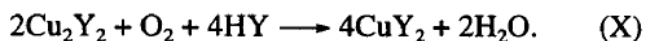
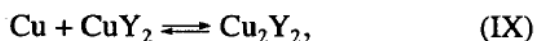


ной атмосфере (Ar) также сопровождается резким смещением редокс-потенциала пары Cu(II)/Cu(I) в катодную сторону до постоянного значения (рис. 3а). Скачок потенциала происходит в течение 2 - 3 мин. Величина Δφ, достигающая 0.3 - 0.5 В, и время резкого смещения φ в катодную сторону не зависят от содержания O₂ в газовой смеси. Анализ продуктов реакции показал, что в атмосфере Ar и O₂ образуются одни и те же вещества. В инертной атмосфере тетрафосфор восстанавливает ионы Cu(II) до Cu(I) и Cu(O).



Ионы Cu(I) образуются при отношении [Cu(II)]/[P₄] > 20, а Cu(O) - при [Cu(II)]/[P₄] ≤ 20. Добавление O₂ к аргону приводит к реокислению Cu(I) и Cu(O) в Cu(II) (рис. 3б).



Алкилсульфаты гидролизуются образующейся H₂O, вновь давая спирт (XI), а алкилкарбоксилаты накапливаются в растворе.



На окислительное алкоксилирование одного моля P₄ во всех случаях расходуется 3 - 5 молей кислорода, что соответствует стехиометрии реакций (I) - (IV) (табл. 1). Следовательно, O₂ не участвует в реакциях окисления ROH, PhMe и др. Скорость окислительного алкоксилирования P₄ и выход ФОС (табл. 1) зависят от температуры и концентрации компонентов раствора CuY₂-P₄-спирт-арен-(Py; H₂O; CH₃CO₂H)-O₂. Для описания кинетики реакций (I) - (IV) был использован метод стационарных концентраций [8]. Из экспериментальных данных следует, что эти реакции лимитируются стадиями восстановления Cu(II) тетрафосфором (V) - (VIII) и окисления Cu(I) кислородом (X). В начале опыта, до достижения максимальной скорости поглощения кислорода (w_{max}), происходит формирование комплексов, ответственных за катализ; они содержат в координационной сфере реагенты (P₄ и ROH) и рас-

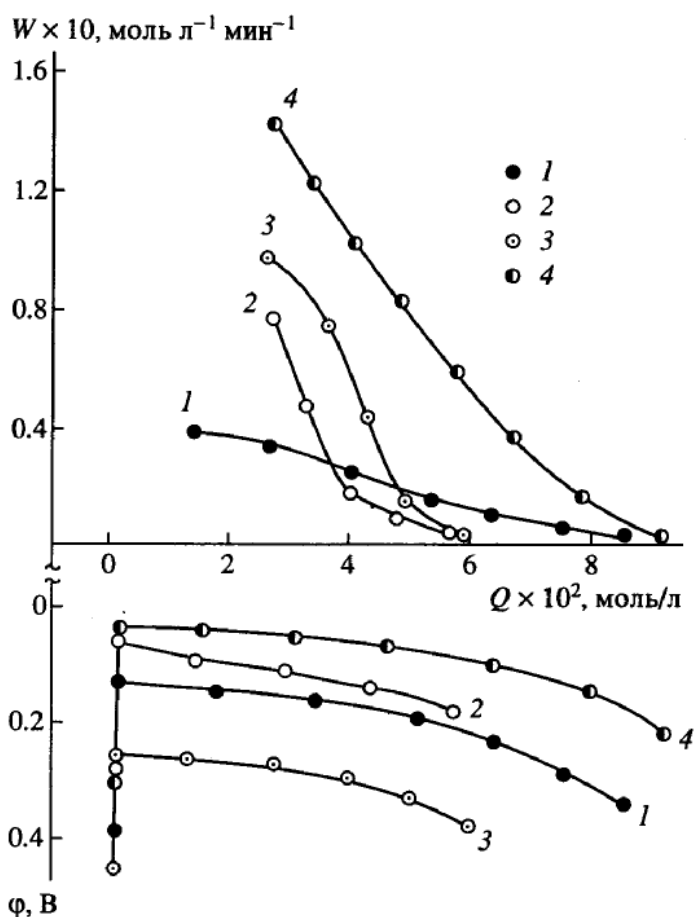


Рис. 2. Конверсионные и потенциметрические кривые окислительного алкоксилирования P₄ в растворе Cu(C₃H₇CO₂)₂-ROH-Py-PhMe при 353 К в атмосфере O₂-Ar: 1 - R = *i*-Am, [Кт] = 0.2, [P₄] = 1.9 × 10⁻², [ROH] = 4.6, [PhMe] = 1.9, [O₂] = 4.2 × 10⁻⁴ моль⁻¹; 2 - R = Am, [Кт] = 0.4, [P₄] = 1.3 × 10⁻², [ROH] = 6.4, [PhMe] = 0.9, [O₂] = 4.2 × 10⁻⁴ моль/л; 3 - R = Bu, [ROH] = 7.6, [O₂] = 4.6 × 10⁻⁴ моль/л, остальное то же; 4 - R = Bu, [Кт] = 0.2, [P₄] = 1.9 × 10⁻², [ROH] = 2.2, [PhMe] = 1.9, [O₂] = 4.6 × 10⁻⁴, [Py] = 7.4 моль/л.

творители (Py, RCO₂H). В стационарных условиях, когда прекращается накопление промежуточных комплексов, скорости обеих ключевых стадий уравниваются:

$$k_b[ROH][P_4][Cu(II)] = k_{ок}[Cu(I)][O_2], \quad (1)$$

где [ROH], [P₄], [Cu(II)], [Cu(I)], [O₂] - концентрации соответствующих реагентов в жидкой фазе в момент достижения максимума на кинетических и конверсионных кривых в моль/л; k_б и k_{ок} - константы скорости реакций (V) - (VIII) и (X) соответственно.

Суммарная концентрация меди в растворе

$$[Cu]_{\Sigma} = [Cu(II)] + [Cu(I)]. \quad (2)$$