



Рис. 3. Потенциметрические кривые окислительно-алкоксилирования P_4 в растворе $Cu(CH_3CO_2)_2$ - ROH - $PhMe$ в атмосфере Ag (а); кинетические и потенциметрические кривые регенерации Kt в атмосфере O_2 - Ag (б): 1 - 323 К, $R = i-Pr$, $[Kt] = 0.2$, $[P_4] = 9.5 \times 10^{-3}$, $[ROH] = 9.4$, $[PhMe] = 2.8$, $[O_2] = 1.3 \times 10^{-3}$ моль/л; 2 - 353 К, $R = i-Am$, $[Kt] = 0.1$, $[P_4] = 9 \times 10^{-3}$, $[ROH] = 6.4$, $[PhMe] = 2.8$, $[O_2] = 4.2 \times 10^{-4}$ моль/л; 3 - 353 К, $R = t-Am$, $[Kt] = 0.2$, $[P_4] = 2 \times 10^{-2}$, $[ROH] = 3.7$, $[Py] = 5.0$, $[PhMe] = 1.9$, $[O_2] = 4.2 \times 10^{-4}$ моль/л.

Решая совместно уравнения (1) и (2), получаем

$$[Cu]_{\Sigma} = [Cu(II)] + \frac{k_b [ROH] [P_4] [Cu(II)]}{k_{ок} [O_2]} = [Cu(II)] \left(1 + \frac{k_b [ROH] [P_4]}{k_{ок} [O_2]} \right) \quad (3)$$

Из соотношения (3) находим

$$[Cu(II)] = \frac{[Cu]_{\Sigma} k_{ок} [O_2]}{k_{ок} [O_2] + k_b [ROH] [P_4]} \quad (4)$$

Из уравнений (1) и (4) следует, что

$$w_{max} = \frac{k_b [ROH] [P_4] [Cu]_{\Sigma} k_{ок} [O_2]}{k_{ок} [O_2] + k_b [ROH] [P_4]} \quad (5)$$

Константы скорости k_b и $k_{ок}$ находили путем графического решения уравнения (5) в линейной форме (рис. 4):

$$\frac{[O_2] [Cu]_{\Sigma}}{w_{max}} = \frac{1}{k_{ок}} + \frac{1}{k_b} \frac{[O_2]}{[ROH] [P_4]} \quad (6)$$

Концентрации компонентов, моль/л (рис. 4):

I $[PhMe] = 6.6$; $[O_2] = 1.03 \times 10^{-3}$;

№ точки	$[Cu(C_{17}H_{35}CO_2)_2]$	$[P_4] \times 10^2$	$[PrOH]$
1	0.12	1.95	3.95
2	0.12	1.3	3.95
3	0.16	1.25	3.95
4	0.03	1.2	3.95
5	0.08	1.15	3.9
6	0.16	1.05	3.9
7	0.12	0.8	3.8
8	0.12	0.65	3.8
9	0.12	0.5	3.75
10	0.08	0.4	3.9

II $[Cu(C_3H_7CO_2)_2] = 0.21$; $[PhMe] = 1.9$; $[O_2] = 4.6 \times 10^{-4}$;

№ точки	$[P_4] \times 10^2$	$BuOH$	Py
11	1.5	8.15	0.6
12	1.4	5.35	3.7
13	0.8	7.55	2.5
14	1.1	2.05	7.4
15	0.5	2.0	7.4

Кинетика реакции окислительно-алкоксилирования P_4 при варьировании концентраций компонентов каталитического раствора в интервалах $[CuY_2] = (0.1 - 6.0) \times 10^{-1}$, $[P_4] = (0.7 - 2.2) \times 10^{-2}$, $[спирт] = 2 - 10$, $[арен] = 2 - 8$, $[Py] = 0 - 7$, $[H_2O] = 0 - 5.6$, $[CH_3CO_2H] = 0 - 1.0$, $[O_2] = (0.4 - 1.3) \times 10^{-3}$ моль/л хорошо описывается соотношением (6). Величины k_b и $k_{ок}$ зависят от температуры и состава раствора (табл. 2). Полученные значения $k_{ок}$ согласуются с литературными данными [9 - 14] об относительно медленном окислении $Cu(I)$ кислородом в неводных средах.