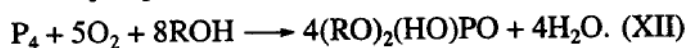


Рис. 4. Графическое решение уравнения (6) для систем $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2)_2$ -PrOH-PhMe- P_4 - O_2 при 333 К (I) и $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2$ -BuOH-Pr-PhMe- P_4 - O_2 при 353 К (II). Концентрации компонентов см. в тексте.

Температура реакции. Константы скорости восстановления CuY_2 тетрафосфором и окисления CuY кислородом возрастают при повышении температуры (табл. 2). Эти данные были использованы для расчета энергии (E^\ddagger) и энтропии активации (ΔS^\ddagger) реакций восстановления $\text{Cu}(\text{II})$ тетрафосфором (E_b^\ddagger , ΔS_b^\ddagger) и окисления $\text{Cu}(\text{I})$ кислородом ($E_{\text{ок}}^\ddagger$, $\Delta S_{\text{ок}}^\ddagger$). Активационные параметры заметно зависят от состава комплекса:

Y ⁻	Спирт	E_b^\ddagger	$E_{\text{ок}}^\ddagger$	$-\Delta S_b^\ddagger$	$-\Delta S_{\text{ок}}^\ddagger$
		кДж моль ⁻¹		Дж моль ⁻¹ К	
CH_3CO_2^-	<i>i</i> -PrOH	46 ± 3	43 ± 3	100 ± 8	55 ± 4
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2^-$	BuOH	70 ± 4	62 ± 4	33 ± 2	5 ± 1

В области температур 313 - 363 К соотношение продуктов $(\text{RO})_3\text{PO}/(\text{RO})_2(\text{HO})\text{PO}$ почти не изменяется. При температурах 370 - 420 К образуется диалкилфосфат:



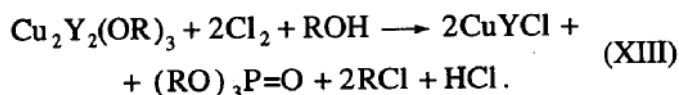
Отношение $(\text{RO})_3\text{PO}/(\text{RO})_2(\text{HO})\text{PO}$ падает от 8 до 1 при повышении температуры. Органические фосфаты можно отделить от катализатора экстракцией гептаном с последующей перегонкой под вакуумом. При давлении 4 - 5 мм рт. ст. триалкилфосфат отгоняется, а диалкилфосфат остается в кубовом остатке.

Концентрация ROH. Влияние концентрации ROH на протекание реакции в растворе ROH-PhMe- $(\text{RO})_3\text{PO}$ - CuY_2 - P_4 - O_2 изучали путем проведения повторных опытов. В ходе окисления новых порций P_4 спирт постепенно расходуется на образование ФОС. Заметной потери активности

Таблица 2. Константы скорости ключевых стадий реакции окислительного алкоксилирования P_4 в присутствии карбоксилатов $\text{Cu}(\text{II})$

CuY_2	Спирт	Добавка	T, К	k_b , л ² моль ⁻² мин ⁻¹	$k_{\text{ок}} \times 10^{-3}$, л моль ⁻¹ мин ⁻¹
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	<i>i</i> -PrOH	Pr	323	4.0	0.6
»	»	»	333	6.7	1.0
$\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2$	BuOH	-	333	4.0	0.4
»	»	-	343	8.4	0.7
»	AmOH	-	353	11.4	1.0
»	<i>i</i> -AmOH	H_2O	353	4.0	0.4
»	BuOH	Pr	353	29.0	1.4
$\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2)_2$	PrOH	-	333	6.8	0.4
»	BuOH	-	343	14.5	0.6

и селективности в процессе окислительного алкоксилирования последовательных порций P_4 в одном и том же каталитическом растворе не наблюдается до достижения отношения $[\text{ROH}]/\Sigma[\text{ФОС}] = 20$. По мере дальнейшего уменьшения этого отношения триалкилфосфаты и фосфиты постепенно вытесняют ROH из координационной сферы $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{I})$, замедляя как восстановление $\text{Cu}(\text{II})$ тетрафосфором, так и окисление $\text{Cu}(\text{I})$ кислородом. Триалкилфосфиты, характеризующиеся в спектрах ЯМР ^{31}P химическим сдвигом 130 - 140 м. д., в свободном состоянии не обнаружены. Они образуют в растворе прочные комплексы с ионами $\text{Cu}(\text{I})$ типа $\text{CuY}(\text{OR})_3$ и $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{P}(\text{OR})_3$, которые хорошо проявляются в спектрах ЯМР ^{31}P в области -6 - 10 м. д. [15]. Триалкилфосфитные комплексы $\text{Cu}(\text{I})$ представляют собой белые вещества с консистенцией мази. Их температура плавления зависит от природы алкоксигруппы и составляет от 360 до 450 К. Они растворимы в эфире, арене, ацетоне, спиртах, легко разрушаются хлором.



Поэтому $(\text{RO})_3\text{P}$ анализировали по количеству $(\text{RO})_3\text{PO}$, образующегося в результате обработки раствора после опыта смесью Ag- Cl_2 с низким содержанием хлора при 340 К.

Кислотность. Влияние pH на скорость и направление реакций (I) - (IV) изучали путем добавления в систему пиридина и карбоновой кислоты. Оказалось, что добавка пиридина ускоряет как восстановление $\text{Cu}(\text{II})$ тетрафосфором, так и окисление $\text{Cu}(\text{I})$ кислородом (табл. 2), а добавка уксусной кислоты замедляет обе ключевые стадии. Кроме того, в арен-уксусно-кислом растворе