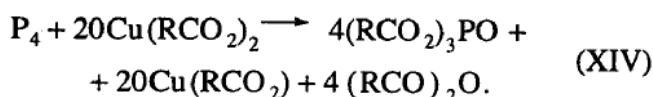
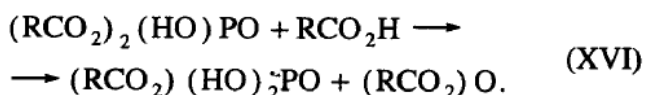
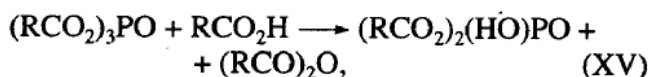


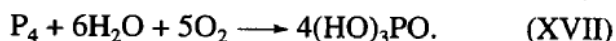
в отсутствие спирта протекает неизвестная ранее реакция окислительного ацилирования P_4 :



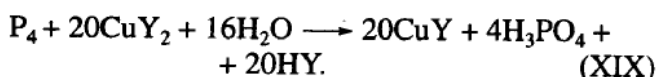
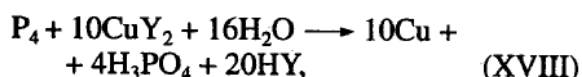
Триацилфосфаты при повышенной температуре частично распадаются с образованием ди- и моноацилфосфатов:



Вода, образующаяся в реакциях (I) - (IV), ингибирует окислительное алкоксилирование и стимулирует окислительное гидрокселирование P_4 :

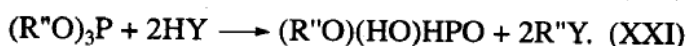
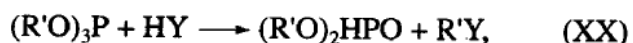


Даже незначительная добавка H_2O (~10%) приводит к резкому снижению суммарного выхода ФОС (в 2 - 3 раза). Этот эффект обусловлен тем, что H_2O легче, чем ROH координируется с CuY_2 . Анализ УФ-спектров водно-спиртовых растворов $Cu(II)$ показывает, что спиртовые комплексы $Cu(II)$ формируются, когда $[H_2O]$ не превышает 10%. При высоком содержании воды (>50%) в растворах $ROH-PhMe-H_2O$ спирт практически не участвует в реакции восстановления $Cu(II)$ тетрафосфором, и основную роль играют реакции с участием H_2O .



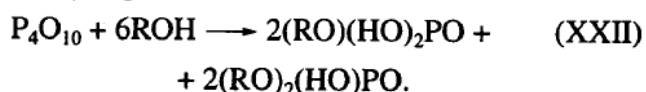
Добавка воды уменьшает константы скорости восстановления $Cu(II)$ тетрафосфором и окисления $Cu(I)$ кислородом (табл. 2).

Природа спирта. Константы скорости восстановления $Cu(II)$ тетрафосфором и окисления $Cu(I)$ кислородом слабо изменяются при увеличении молекулярной массы спиртов и при переходе от первичных ко вторичным и третичным спиртам. При замене первичных спиртов на вторичные и третичные изменяется характер продуктов. Если из первичных спиртов получают триалкилфосфаты и триалкилфосфиты, то из вторичного спирта (*i*-PrOH) образуется диалкилфосфит (реакция III), а из третичного спирта (*t*-BuOH) - моноалкилфосфит (реакции IV), (VIII)). Видимо, сначала вторичные и третичные спирты дают триалкилфосфиты (II), (VI), которые затем дезалкилируются:



Характер дезалкилирования зависит от природы радикалов, входящих в состав триэфиров [16]. Скорость и глубина дезалкилирования возрастают с увеличением нуклеофильной и падают с повышением электрофильной способности производных P(III) [16]. Поэтому из вторичных спиртов образуются лишь диалкилфосфиты, а из третичных спиртов - моноалкилфосфиты. Появление электроноакцепторного гидроксида, связанного с атомом P(III), препятствует полному дезалкилированию.

Природа арена. Неполлярный тетрафосфор плохо растворим в полярных и хорошо растворяется в малополярных и неполярных растворителях. Так, растворимость P_4 в сероуглероде составляет 10^4 , в алканах ~50, аренах ~30, эфире 20, четыреххлористом углероде 40, спиртах ~3, воде 10^{-3} гл⁻¹. Добавка бензола или толуола в систему $ROH-CuY_2-P_4$ существенно ускоряет реакции (I) - (VIII), так как способствует гомогенизации реакционной среды благодаря растворению P_4 . В арено-спиртовых растворах P_4 и CuY_2 облегчается реакция P_4 с ROH и замедляются побочные реакции P_4 с H_2O и O_2 . В отсутствие арена (т.е. в чисто спиртовом растворе) в значительном количестве образуется P_4O_{10} , медленно взаимодействующий со спиртом с образованием моно- и диалкилфосфатов:



В отсутствие CuY_2 в растворе $ROH-PhMe$ идет только реакция (XXI), а триалкилфосфаты не образуются.

Механизм восстановления $Cu(II)$ тетрафосфором

Данные по влиянию температуры, концентраций спирта, пиридина, воды и карбоновых кислот однозначно указывают на координационный механизм восстановления $Cu(II)$ тетрафосфором. Во всех случаях образуются только продукты взаимодействия координированного тетрафосфора с лигандами (RO^- , HO^- , RCO_2^-), имеющими неподеленную электронную пару. Пиридин, способствующий образованию алкоксолигандов [17, 18], промотирует, а карбоновая кислота, препятствующая депротонизации спирта, ингибирует реакцию окислительного алкоксилирования, облегчая окислительное ацилирование P_4 (XIV). Аналогичное действие оказывает вода, которая вытесняет спирт из координационной сферы $Cu(II)$, подавляя основную реакцию и вызывая побочную реакцию окислительного гидрокселирования P_4 (XVIII, XIX). О внутрисферном механизме восстановления $Cu(II)$ тетрафосфором свидетельствуют также низкая энергия активации и