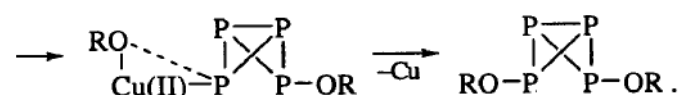
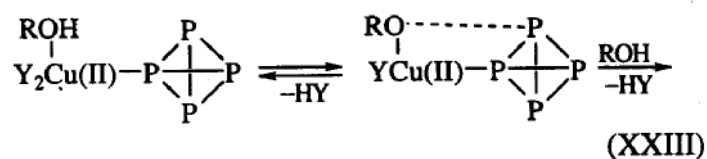
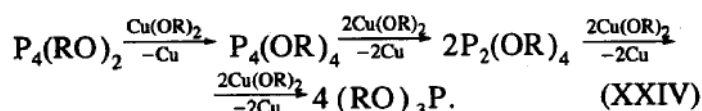


отрицательное значение энтропии активации этой реакции.

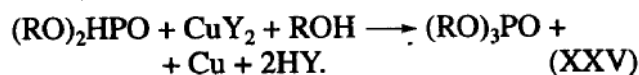
Перечисленные экспериментальные данные указывают на следующий механизм восстановления Cu(II) тетрафосфором:



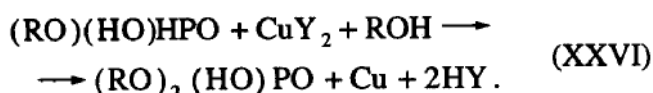
Реакция восстановления ацидоалкоксосокомплексов Cu(II) тетрафосфором до Cu(O) включает три этапа: депротонизацию спирта, внедрение P₄ по связи Cu(II)–OR с образованием моноалкокситетрафосфин-аниона P₄(OR)⁻ и восстановительное сочетание лигандов RO⁻ и P₄(OR)⁻ с выделением диалкокситетрафосфина P₄(OR)₂. Реакции внедрения P₄ по связи Cu(II)–OR и восстановительного сдвигания алкокси- и алкокситетрафосфин-анионов протекают благодаря высокой энергии связи P–O (340 кДж моль⁻¹), превышающей энергию связи P–P (220 кДж моль⁻¹), и значительному редокс-потенциалу пары Cu(II)/Cu(O) (0.34 В). Последующие стадии окислительного алкоксилирования циклических диалкокси- и тетраалкокситетрафосфинов и линейных тетраалкоксидифосфинов ацидоалкоксосокомплексами Cu(II) идут быстро:



Реакция окислительного алкоксилирования P₄ заканчивается на стадии образования (RO)₃P. Триалкилфосфит далее дезалкилируется до диалкилфосфита (XX), из которого в результате окислительного алкоксилирования формируется триалкилфосфат:



По данным [19] диалкилфосфиты легко подвергаются окислительному алкоксилированию в спиртовых растворах Cu(II). Диалкилфосфаты получают путем окислительного алкоксилирования моноалкилфосфитов, образующихся из первичных спиртов при повышенной температуре:



Промежуточные циклические продукты P₄(OR)₂, P₄(OR)₄ и линейный P₂(OR)₄, по данным ЯМР ³¹P, не накапливаются. Трехвалентный фосфор в та-

ких соединениях характеризуется химическим сдвигом в области 150 м. д. Фосфорильная группа P=O возникает после разрыва связи P–P, так как соединения P(V) типа (RO)₂P–P(O)(OR)₂, характеризующиеся химическим сдвигом 22 м. д., в спектрах ЯМР ³¹P не обнаружены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corbridge D.E.C. Phosphorus. An Outline of its chemistry, Biochemistry and Technology. Amsterdam–Oxford–N.Y.: Elsevier scientific publishing company, 1980. 680 p.
2. Черкасов P.A. // Металлоорган. химия. 1989. Т. 2. № 1. С. 13.
3. Di Vaira M., Stoppioni P., Peruzzini M. // Polyhedron. 1987. V. 6. № 3. P. 351.
4. Дорфман Я.А., Абдреимова P.P., Дорошкевич Д.М. // Теорет. эксперим. химия. 1991. № 6. С. 659.
5. Schwarzenbach G., Flaschka H. Die komplexometrische titration. Stuttgart: Ferdinand enke verlag, 1965. 360 s.
6. Williams W.I. Handbook of anion determination. London–Boston–Sydney–Wellington–Durban–Toronto: Butterworths, 1979. 624 p.
7. Никандров И.С., Семкин Н.Т., Кознев С.Е. // Вопросы кинетики и катализа. Межвузовский сборник. Иваново: Изд-во ХТИ, 1980. С. 87.
8. Moelwyn-Hughes E.A. The chemical statics and kinetics on solutions. London; N.Y.: Acad. press, 1971. 472 p.
9. Фельдман Д.П., Мацеевский Б.П. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 6. С. 1452.
10. Zuberbuhler A. // Helv. Chem. Acta. 1967. V. 50. № 54. S. 466.
11. Якубович Т.Н., Братушко Ю.И. // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 2. С. 460.
12. Ugo R.I. // Catalysis in C₁-chemistry. Ed. W. Keim, Dordrecht. Holland: D. Reidel publishing company, 1983. P. 128.
13. Colquhoun H.M., Holton J., Thompson D.J., Twigg M.V. New pathways for organic Synthesis. Practical applications of transition metals. N.Y.–London: Plenum Press, 1984. 400 p.
14. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология. М.: Химия, 1991. 415 с.
15. Нифантьев Э.Е., Васянина Л.К. Спектроскопия ЯМР ³¹P. М.: Изд-во МГПИ, 1986. 150 с.
16. Арбузов А.Е. Избранные труды по химии фосфорорганических соединений. М.: Химия, 1977. 356 с.
17. Гринберг А.А., Гильденгершель Х.И., Буданова В.Ф. // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. № 17. С. 1365.
18. Фридман Я.Д., Левина М.Г., Долгашева Н.В. и др. Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворах. Фрунзе: Илим, 1971. 180 с.
19. Okamoto Y., Kusano T., Takatuki S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. V. 61. № 9. P. 3359.