быстро и селективно окисляет белый фосфор P_4 до триалкилфосфора в арено-спиртовом растворе J_2 и $NaNO_2$:

$$P_4+5O_2+12ROH \rightarrow 4(RO)_3PO+6H_2O \quad (2)$$

R - Et, Bu; арен - бензол, толуол.

Новая реакция окислительного P-O сочетания P_4 со спиртами (2) представляет не только научный, но и практический интерес как способ получения триалкилфосфатов. Последние широко применяются в качестве экстрагентов при извлечении, разделении и концентрации редкоземельных и радиоактивных элементов, а также в производстве полимеров, ингибиторов коррозии металлов и горения полимеров, присадок к горюче-смазочным материалам, тормозных жидкостей, пластификаторов и др. Продукты реакций выделяли путем высоковакуумной перегонки, а непрореагировавшие вещества использовали повторно.

Кинетика, механизм, оптимальные условия, основные, промежуточные и побочные продукты новой каталитической реакции окисления P_4 в спирте были детально изучены методами волюмометрии, редокс-потенциометрии, ГЖХ, ЯМР^{31}P-, ИК-спектроскопии, химического моделирования, ингибирования радикалов, орбитальной симметрии.

Реакцию (2) изучали на замкнутой изотермической установке, состоящей из интенсивно встряхиваемого реактора, снабженного потенциометрическим устройством и газометрических бюреток с O_2. После смешения в реакторе спиртового раствора J_2 и $NaNO_2$ с ареновым раствором P_4 начинали измерять скорость поглощения O_2 из бюретки (W, моль/л.мин), количество поглощенного O_2 (Q_2, моль/л) и редокс-потенциал пары J_2/J- (j, В) в данный момент времени (t, мин). После прекращения поглощения O_2 отбирали пробы раствора для анализа методами ГЖХ, ЯМР^{31}P-, ИК-спектроскопии и вводили в реактор следующую аликвоту раствора P_4 для проведения повторного цикла.

Результаты эксперимента представляли в виде кинетических (W-t), конверсионных (W-Q) и потенциометрических (j-t, j-Q) кривых. Показано, что начальная скорость окисления P4 кислородом в спирте, в присутствии J_2 и $NaNO_2$ мала (индукционный период 1-3 мин.), затем она возрастает, проходит через максимум и постепенно снижается до нуля. Такая картина развития каталитического процесса обусловлена тем, что частица, ответственная за катализ, не содержится изначально в исходной системе, а формируется в ходе реакци. Истинными катализаторами являются не J_2 и $NaNO_2$, а кислородные соединения иода и азота, образующиеся при взаимодействии J_2 и $NaNO_2$ с реакционной средой. Для определения природы каталитически активных частиц использовали потенциометрический метод.

Установлено, что каталитическое окисление P_4 до $(RO)_3PO$ кислородом в присутствии J_2 и $NaNO_2$ протекает по окислительно-восстановительному механизму и включает две ключевые стадии: восстановление J_2 тетрафосфором с образованием HJ и $(RO)_3PO$ (3) и окисление HJ кислородом до J_2 (4), ускоряемое нитратом натрия:

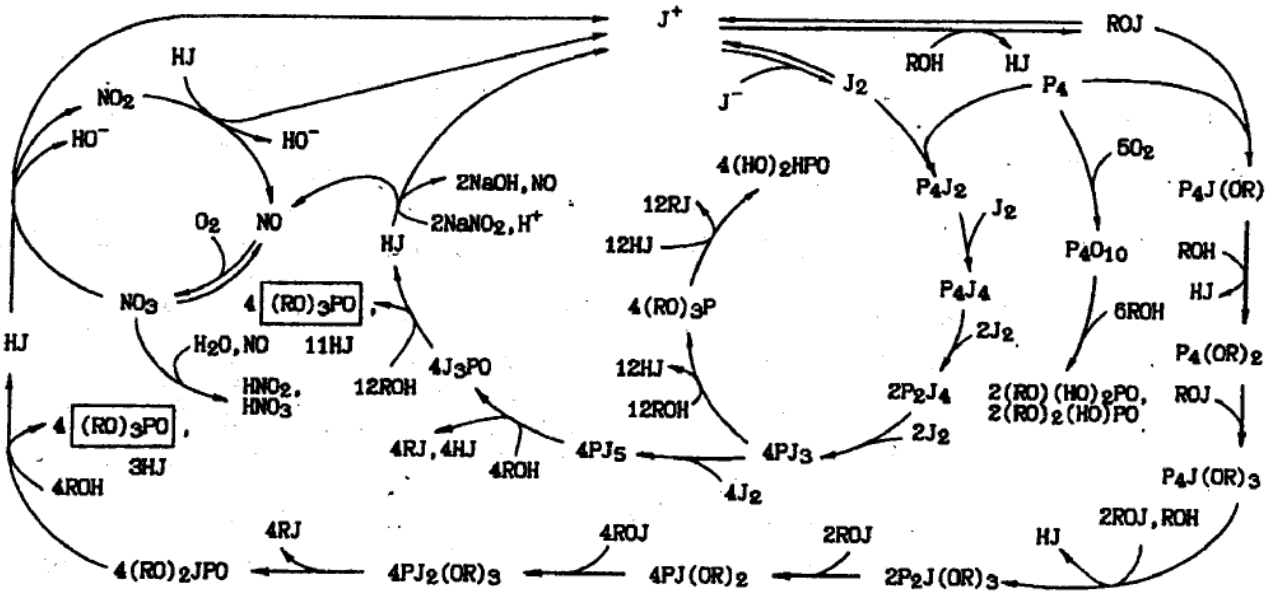

Схема основных и побочных реакций окисления P_4 кислородом в спирте в присутствии J_2 и $NaNO_2$