



Были последовательно рассмотрены основные и побочные реакции каталитического окисления  $P_4$  кислородом в спирте, представленные на схеме, состоящей из трех (малого, среднего и большого) циклов.

Окисление  $P_4$  кислородом в спирте. Ниже  $50^\circ C$  тетрафосфор в спиртовом растворе практически не окисляется кислородом из-за очень низкой концентрации  $P_4$ , недостаточной для развития цепи. В арене концентрация тетрафосфора на порядок выше, поэтому в арено-спиртовом растворе  $P_4$  медленно окисляется кислородом до моно- и диалкилфосфатов (ветвь внутри большого цикла схемы).

Окисление  $P_4$  иодом в спирте. Тетрафосфор в арено-спиртовой среде быстро окисляется иодом до  $PJ_3$ , в результате алкоголиза которого образуется  $(RO)_3P$ . Однако под действием  $HJ$  триалкилфосфит дезалкилируется с образованием алкилиодида и фосфорной кислоты (ветвь внутри среднего цикла схемы).

Каталитическое окисление  $P_4$  нитратом натрия в спирте в присутствии  $J_2$ . Во время индукционного периода реакции (2) (в избытке  $NaNO_2$  и  $J_2$ ) тетрафосфор преимущественно окисляется не кислородом, а нитратом натрия является иодид-ион. Каталитический процесс включает восстановление  $J_2$  тетрафосфором с формированием триалкфосфата (3) и окисление  $J^-$  нитратом до  $J_2$  (средний цикл схемы).

Образование триалкилфосфата в присутствии  $NaNO_2$  обусловлено тем, что последний, окисляя  $J^-$  до  $J_2$ , способствует формированию  $PJ_3$ , алкоголиз которого приводит к  $(RO)_3PO$ .

Каталитическое окисление  $P_4$  кислородом в спирте в присутствии  $J_2$  и  $NaNO_2$ . Из экспериментальных данных следует, что если в начале опыта  $P_4$  окисляется нитратом натрия, то после точки максимума на  $W-t$  и  $W-Q$  кривых (после восстановления  $NaNO_2$  до  $NO$ , а  $J_2$  до  $J^-$ ) тетрафосфор окисляется кислородом. Катализатором процесса становится смешанная система  $J^- - NO$ .

Каталитические окисления  $P_4$  кислородом в спирте в присутствии бифункционального катализатора  $J^- - NO$  начинается с реакции окисления  $J^-$  до  $J^+$  кислородом в присутствии со-катализатора  $NO$  (малый цикл схемы). Промежуточные диоксид  $NO_2$  и пероксид  $NO_3$  азота окисляют  $J^-$  не до  $J_2$ , а более глубоко до  $J^+$ , о чем свидетельствуют потенциометрические данные, указывающие на высокий (0.70-0.85 В) редокс-потенциал каталитического раствора при осуществлении реакции (2).

Иод-катион  $J^+$  формирует со спиртом алкилгипоидит  $ROJ$ , взаимодействующий в лимитирующей стадии с  $P_4$  с образованием иодалкокситетрафосфина  $P_4J(OR)$ . Промежуточные продукты ( $P_4J(OR)$ ,  $P_4(OR)_2$  и др.) быстро подвергаются этерификации до конечного продукта  $(RO)_3PO$  с одновременной регенерацией со-катализатора  $J^-$  (большой цикл схемы). Количественный (80-100%) выход  $(RO)_3PO$  в расчете на взятый  $P_4$  наблюдается при исходном отношении  $[J_2]/[P_4] \sim 15-20$ .

Таким образом, разработан новый простой способ получения триалкилфосфата в мягких условиях, исходя из аренового раствора  $P_4$ , спирта и кислорода в присутствии смешанного катализатора, содержащего  $J_2$  и  $NaNO_2$ .

## СИНТЕЗ ТРИАЛКИЛФОСФАТОВ, ДИАЛКИЛФОСФАТОВ И ДИАЛКИЛФОСФАТОВ ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ КРАСНОГО ФОСФОРА И ФОСФИДА ЦИНКА КИСЛОРОДОМ В ВОДНО-СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДОВ МЕДИ (II)

**Я.А.Дофман**, М.М.Алешкова, Ж.У.Ибраимова

Институт органического катализа и электрохимии им Д.В.Сокольского,  
г.Алматы

В синтезе фосфорорганических соединений фосфид цинка не используется, а красный фосфор очень редко применяется. Между тем перечисленные низковалентные неорганические производные фосфора являются

крупнотоннажными отходами электротермического производства фосфора и фосфорных соединений. Проблема разработки новых синтезов ФОС непосредственно из красного фосфора и фосфида цинка особенно