

УДК 542.943.7:541.124:547.438.1:541.49

ОКИСЛЕНИЕ ТЕТРАФОСФОРА КИСЛОРОДОМ В СПИРТЕ В ПРИСУТСТВИИ ИОДА И НИТРИТА НАТРИЯ

© 1996 г. Я. А. Дорфман, Р. Р. Абдреймова, Г. С. Полимбетова,
С. М. Айбасова, Д. Н. Акбаева

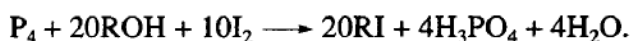
Институт органического катализа и электрохимии НАН Республики Казахстан, Алма-Ата

Поступила в редакцию 01.11.93 г.

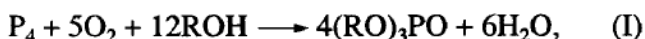
После доработки 13.06.95 г.

Тетрафосфор быстро и селективно окисляется кислородом до триалкилфосфата при 20 - 60°C в арен-спиртовом растворе иода и нитрита натрия. Методами волнометрии, потенциометрии, химического моделирования, газовой хроматографии, ЯМР³¹P- и ИК-спектроскопии изучены кинетика и механизм процесса, найдены оптимальные условия этой новой каталитической реакции.

Известно [1, 2], что фосфор при 60 - 80°C быстро окисляется иодом в спирте с образованием иодистых алкилов и фосфорной кислоты:



Эта реакция используется как общий способ получения иодистых алкилов [3], а также широко применяется при анализе тетрафосфора [4]. Нами установлено, что при 20 - 60°C кислород быстро и селективно окисляет P₄ до триалкилфосфата в арен-спиртовом растворе I₂ и NaNO₂:



Новая реакция (I) представляет не только научный, но и практический интерес как способ получения триалкилфосфатов. Последние применяются в качестве экстрагентов при извлечении, разделении и концентрировании редкоземельных и других элементов, а также в производстве полимеров, ингибиторов коррозии, пластификаторов и др. [5].

В настоящей работе приводятся данные, полученные при исследовании новой реакции методами волнометрии, потенциометрии, химического моделирования, газовой хроматографии, ЯМР³¹P- и ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию (I) изучали в замкнутой изотермической системе, состоящей из интенсивно встряхиваемого реактора, снабженного потенциометрическим устройством, и газометрических бюреток с O₂. В качестве запорной жидкости в бюретках использовали спирт. опыты проводили следующим образом. В реактор объемом 150 см³ заливали

10 мл спирта (или спирта с пиридином), засыпали навески I₂ и NaNO₂, продували реактор смесью Ar-O₂ и начинали встряхивание до установления постоянного значения редокс-потенциала пары I₂/I⁻. Затем в реактор вводили аренный раствор P₄ из закрытой капельной воронки с помощью трубки, доходящей до дна реактора. Во время опыта измеряли скорость поглощения O₂ из бюретки (w, моль л⁻¹ мин⁻¹), количество поглощенного O₂ (Q, моль/л), редокс-потенциал пары I₂/I⁻ (φ, В) и проводили отбор проб для анализа методами хроматографии, ЯМР³¹P- и ИК-спектроскопии. После прекращения поглощения O₂ из бюретки в реактор вводили следующую аликвоту раствора P₄ и проводили повторный цикл.

Предварительно кислород и аргон осушали хлористым кальцием, спирты очищали кипячением над СаО с последующей перегонкой. Пиридин осушали перегонкой над металлическим натрием, нитрит натрия - нагреванием при 80°C. Иод марки "ч." использовали без дополнительной очистки. Навеску тетрафосфора промывали в бензоле при комнатной температуре, а затем растворяли в безводном бензоле или толуоле при 45°C. Концентрацию P₄ в арене определяли иодометрическим титрованием [4].

Отношение I₂/I⁻ в ходе реакции находили потенциометрическим методом [6]. Потенциал пары I₂/I⁻ измеряли милливольтметром рН-673М при помощи устройства, состоящего из платинового и каломельного электродов со шлифом в качестве электролитического ключа, и пересчитывали по водородной шкале.

Триалкилфосфаты анализировали методами газовой хроматографии (хроматограф модели 3700) и спектроскопии ЯМР³¹P (спектрометр Bruker WP-80) [7]. Пробы для хроматографичес-