

кого анализа спиртов, арен, алкилиодидов, пиридина и триалкилфосфатов брали непосредственно из реакционной среды. Анализ осуществляли с применением пламенно-ионизационного детектора, повышая температуру колонок в программируемом режиме от 70 до 220°C, при скорости газа-носителя (Ar) 30 мл/мин и температуре испарителя 300°C. Продукты разделяли на стальной колонке 2000 × 3 мм, заполненной фазой Chromaton, пропитанной 5% апиэсона L.

Неорганические фосфаты определяли фотоколориметрическим методом (фотоколориметр СФ-56) в виде ванадомолибдофосфата [8]. Концентрацию I₂ в спирте находили титриметрически [8]. Оксиды азота (NO₂, NO, N₂O) анализировали в газовых кюветах ИК-спектрофотометра Spereord J-75 [9, 10] и методом Грисса-Илосвая [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства полифункциональной каталитической системы изучали, последовательно переходя от двух- к трех- и поликомпонентным системам.

Система P₄-РОН. Ниже 50°C тетрафосфор в спиртовом растворе практически не окисляется кислородом из-за очень низкой концентрации P₄.

Система P₄-РОН-PhMe. В толуольно-спиртовом растворе тетрафосфор окисляется кислородом медленно, так как хотя концентрация P₄ приблизительно на порядок выше, чем в спиртовом растворе, она все же недостаточна для развития цепи [5]. Продуктами реакции являются моно- и диалкилфосфаты [5].

Система P₄-NaNO₂-BuOH-PhMe. Нитрит натрия растворяется в спиртах с образованием достаточно устойчивого раствора. Редокс-потенциал пары NO₃⁻/NO₂⁻ в бутаноле, равный 0.23 В, не изменяется во времени. В газовой фазе над спиртовым раствором NaNO₂ по данным ИК-спектрофотометрии оксиды азота отсутствуют, а в жидкой фазе, помимо NO₃⁻ и NO₂⁻, содержатся в небольшом количестве NO₂, N₂O₄, NO и N₂O. Они появляются за счет восстановления NO₂⁻ спиртом и окисления кислородом воздуха продуктов восстановления нитрита. По данным хроматографического анализа вторичные спирты окисляются нитритом быстрее, чем первичные [12].

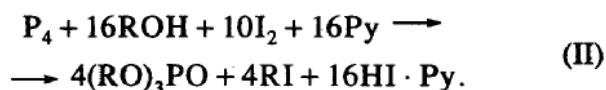
При введении толуольного раствора P₄(P₄/PhMe) в спиртовой раствор NaNO₂ при 60°C и отношении [NaNO₂]/[P₄] = 39 редокс-потенциал пары NO₃⁻/NO₂⁻ (0.23 В) не изменяется в течение получаса, кислород из бюретки не поглощается. Согласно данным ГЖХ, выход триалкилфосфата

составляет 2.5% (таблица). В этой системе образуются в основном неорганические фосфаты.

Система P₄-NaNO₂-BuOH-PhMe-Py. Добавка пиридина смещает редокс-потенциал φ пары NO₃⁻/NO₂⁻ в анодную сторону от 0.23 до 0.30 В. Введение P₄/PhMe в пиридин-спиртовой раствор нитрита натрия при 60°C и [NaNO₂]/[P₄] = 39 не сопровождается поглощением O₂. Редокс-потенциал пары NO₃⁻/NO₂⁻ при этом не изменяется (0.30 В). Выход трибутилфосфата равен 6.7% (таблица).

Система P₄-I₂-BuOH-PhMe. Иод хорошо растворим в спиртах. Спиртовой раствор I₂ достаточно устойчив. Редокс-потенциал пары I₂/I⁻, равный в BuOH 0.89 В, и концентрация I₂ в растворе в течение длительного времени не изменяются. Смешивание спиртового раствора I₂ с P₄/PhMe при 20°C и отношении концентраций [I₂]/[P₄] = 10 приводит к резкому смещению величины φ для пары I₂/I⁻ в отрицательном направлении от 0.89 до постоянного значения 0.22 В. В этой системе образуются в основном неорганические фосфиты и алкилиодиды. Кислород из бюретки не поглощается. Выход трибутилфосфата составляет всего 12% (таблица).

Система P₄-I₂-BuOH-Py-PhMe. Добавка пиридина в спиртовой раствор иода при 60°C и [Py]/[P₄] = 48 приводит к смещению величины φ пары I₂/I⁻ в катодную сторону от 0.89 до 0.75 В. Пиридиносодержащая система ведет себя так же, как система P₄-I₂-BuOH-PhMe. Введение P₄/PhMe в пиридин-спиртовой раствор I₂ при 60°C и отношении концентраций [I₂]/[P₄] = 6 в атмосфере O₂-Ar сопровождается резким скачком φ в катодную область от 0.76 до стационарной величины 0.20 В, кислород не поглощается. Выход трибутилфосфата достигает 34% (таблица). В пиридинсодержащей системе в отличие от системы P₄-I₂-РОН-PhMe, генерирующей неорганические фосфиты, формируются и триалкилфосфаты:



В ходе реакции (II) образуется белый осадок гидроиодида пиридиния. Реакции окисления спиртов иодом, характерные для щелочных водно-спиртовых растворов I₂, практически не протекают:

