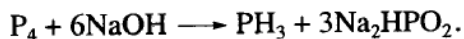


Рис 1. Кинетические (а), конверсионные (б) и потенциометрические кривые окисления P_4 кислородом при 40°C в растворах следующего состава, моль/л:

Номер кривой	$[I_2]$	$[NaNO_2] \times 10^2$	$[P_4] \times 10^2$	$[O_2] \times 10^3$	$[BuOH]$	$[PhMe]$
1	0.1	3.0	2.0	1.4	6.5	3.8
2	0.1	7.5	2.0	1.4	6.5	3.8
3	0.1	3.0	1.8	7.0	6.5	3.8
4	0.2	7.5	2.0	1.4	6.5	3.8

Не идет и реакция диспропорционирования P_4 , протекающая лишь в щелочных водных растворах:



Система $P_4-I_2-NaNO_2-ROH-PhMe$. Спиртовый раствор, содержащий I_2 и $NaNO_2$, достаточно устойчив. В смешанном растворе равновесные редокс-потенциалы пар I_2/I^- и NO_3^-/NO_2^- равны. В стационарных условиях, в отличие от равновесных, величина ϕ для пары I_2/I^- выше, чем для пары NO_3^-/NO_2^- , так как последний навязывается медленнее первого [6]. Поэтому далее о потенциале раствора, содержащего I_2 и $NaNO_2$, судили по величине ϕ пары I_2/I^- . Редокс-потенциал пары I_2/I^- и концентрации I_2 и $NaNO_2$ в растворе остаются постоянными в течение долгого времени.

Введение толуольного раствора P_4 в спиртовый раствор I_2-NaNO_2 в атмосфере O_2-Ag вызывает резкое смещение ϕ пары I_2/I^- в $BuOH$ от 0.88 до 0.39 В (в $EtOH$ – от 0.65 до 0.38 В). Одновременно начинается поглощение кислорода из бюретки. В газовой фазе над раствором появляются оксиды азота, идентифицируемые ИК-спектроскопически по интенсивным полосам поглощения (cm^{-1}): NO_2 (749, 1318, 1617), NO (1880) и N_2O (2190, 2220). По мере поглощения O_2 редокс-потенциал возвращается в анодную область. Выход триалкилфос-

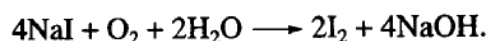
фата в системе $P_4-I_2-ROH-NaNO_2-PhMe$ достигает 91 - 98% (таблица).

Добавка $NaNO_2$ к раствору $I_2-ROH-P_4-PhMe-O_2$ позволяет осуществить каталитическое окисление P_4 кислородом до $(RO)_3PO$. Если без нитрита натрия этот раствор не поглощает O_2 и формируются в основном неорганические продукты, то в присутствии $NaNO_2$ селективно протекает реакция (I) с образованием триалкилфосфата.

Начальная скорость окисления P_4 кислородом в спирте в присутствии $NaNO_2$ и I_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 реакции. Истинными катализаторами являются не I_2 и $NaNO_2$, а кислородные соединения иода и азота, образующиеся при взаимодействии I_2 и $NaNO_2$ с реакционной средой. Для установления природы каталитически активных частиц использовали потенциометрический метод. Поведение системы $I_2-ROH-NaNO_2-P_4-PhMe-O_2$ исследовали при помощи кинетических ($w-\tau$), конверсионных ($w-Q$) и потенциометрических ($\phi-\tau$, $\phi-Q$) кривых (рис. 1, 2).

В начале опыта скорость поглощения O_2 возрастает, что обусловлено ростом концентрации каталитически активных частиц. Однако одновременно происходит падение концентрации реагентов (P_4 , ROH , I_2 , $NaNO_2$), поэтому кривые $w-\tau$ и $w-Q$ проходят через максимум.

Система $P_4-NaI-NaNO_2-BuOH-PhMe$. При использовании вместо I_2 раствора NaI без добавления P_4 происходит поглощение O_2 до установления постоянного ϕ пары I_2/I^- :



Система $P_4-I_2-NaNO_2-BuOH-Py-PhMe$. Раствор $I_2-NaNO_2-ROH-Py$ достаточно устойчив. Введение пиридина в спиртовый раствор I_2-NaNO_2 сопровождается падением ϕ пары I_2/I^- от 0.88 до 0.64 В. Пиридинсодержащая система ведет себя подобно системе $P_4-I_2-NaNO_2-ROH-PhMe$. Добавка $P_4/PhMe$ в пиридин-спиртовый раствор I_2-NaNO_2 приводит к резкому скачку ϕ в катодную сторону (на ~ 0.3 В) с последующим возвратом его в анодное положение по мере поглощения кислорода. В присутствии Py , как и в его отсутствие, протекает реакция (I), хотя скорость поглощения O_2 снижается (рис. 2). В оптимальных условиях выход трибутилфосфата достигает 100% (таблица).

Из полученных экспериментальных данных следует, что каталитическое окисление P_4 кислородом до $(RO)_3PO$ в присутствии I_2 и $NaNO_2$ протекает по окислительно-восстановительному меха-

