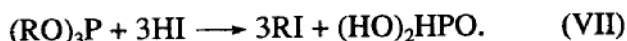
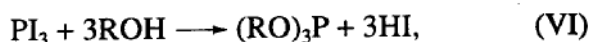
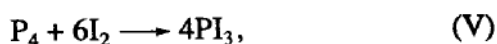
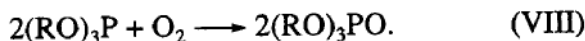


го, среднего и большого) циклов, отражающих основные и побочные реакции каталитического окисления  $P_4$  кислородом в спирте в присутствии  $I_2$  и  $NaNO_2$ .

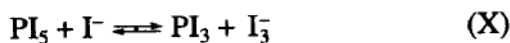
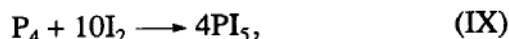
**Основные стадии окисления  $P_4$  иодом в спирте.** Тетрафосфор в толуольно-спиртовой среде быстро окисляется иодом. Скорость реакции несколько замедляется при накоплении иодид-ионов в растворе вследствие образования  $I_3^-$  ( $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$ ), характеризующегося меньшей реакционной способностью, чем  $I_2$  [13]. Природа продукта взаимодействия  $I_2$  с элементарным фосфором зависит от соотношения между иодом и фосфором, модификации фосфора и температуры [1]. В случае взаимодействия красного фосфора и иода в соотношениях 1 : 2 и 1 : 3 при нагревании образуются  $P_2I_4$  и  $PI_3$ , при 20°C в бензоле независимо от соотношения фосфора и иода (1 : 2, 1 : 3, 1 : 5) формируется  $PI_5$  [1]. Из белого фосфора в избытке иода в спирте образуется сначала  $PI_3$ ; алкоголиз последнего приводит к образованию триалкилфосфитов, дезалкилирующихся затем до фосфористой кислоты [1, 3]:



Дезалкилирование  $(RO)_3P$  под действием  $HI$  протекает быстро [14], а окисление триалкилфосфитов кислородом (VIII) идет медленно и в жестких условиях [15]:

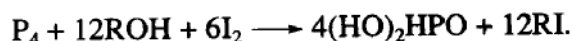


Процесс накопления  $PI_5$  тормозится иодид-ионом, способствующим галогенофильному восстановлению  $PI_5$  до  $PI_3$ :



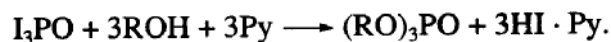
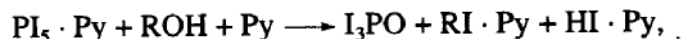
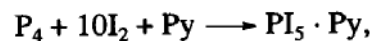
В растворе пентаиодид фосфора представляет собой равновесную смесь  $PI_3$  и  $PI_5$  [1]. Накоплению  $PI_5$  препятствует также повышенная реакционная способность  $PI_3$  по отношению к спиртам.

Таким образом, продуктами реакции  $I_2$  с  $P_4$  в спирте являются в основном алкилиодиды и фосфористая кислота (см. схему):



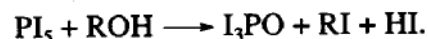
**Основные стадии окисления  $P_4$  иодом в спирте в присутствии пиридина.** Как отмечалось выше, добавление  $Py$  в толуольно-спиртовой раствор  $P_4$ - $I_2$  увеличивает выход  $(RO)_3PO$ . В присутствии  $Py$  окисление  $P_4$  иодом идет с образованием солей пиридиния  $HI \cdot Py$ , выпадающих в осадок. При

этом происходит связывание  $HI$  – агента галогенофильного восстановления  $PI_5$ , препятствующего накоплению пентаиодида фосфора:

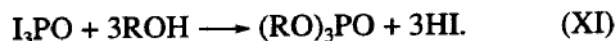


Пиридин связывает все галоидпроизводные ( $PI_5$ ,  $RI$ ,  $HI$ ), так как они по отношению к  $Py$  являются кислотами [16]. В зависимости от природы реагентов  $PI_5$  проявляет либо электрофильные, либо нуклеофильные свойства [1]. При взаимодействии с электрофильными агентами равновесие (X) смещается вправо, а с нуклеофильными – влево. Спирты отличаются от алифатических и ароматических аминов, реагирующих с  $PI_5$  как нуклеофилы, более высоким акцепторным числом [16]. По величине акцепторного числа спирты ближе к иодистым метилу и бензилу, которые взаимодействуют с  $PI_5$  как электрофилы [1]. Таким образом, пиридин, связывая  $HI$ , способствует окислению  $P_4$  иодом до  $PI_5$ , алкоголиз которого приводит к селективному образованию триалкилфосфата.

Пентаиодид фосфора подвергается алкоголизу с образованием иодооксида фосфора:



Образование прочной фосфорильной группы  $P=O$  является важнейшей особенностью взаимодействия  $PI_5$  со спиртами, как и с другими гидроксидсодержащими соединениями [5]. Иодооксид фосфора значительно менее реакционноспособен, чем пентаиодид  $PI_5$ . Скорость последующего алкоголиза  $I_3PO$  до  $(RO)_3PO$  (XI) возрастает с повышением температуры и pH среды [5]:



Взаимодействие фосфорилиодидов с  $RON$  протекает как ступенчатое элиминирование  $HI$  и значительно ускоряется в присутствии агентов, связывающих  $HI$  ( $Py$ ) [5].

Образовавшийся триалкилфосфат подвергается дезалкилированию в значительно меньшей степени, чем триалкилфосфит (VII):



Дело в том, что в реакциях нуклеофильного замещения соединения  $P(III)$  значительно более активны, чем производные  $P(V)$  [5]. Последние обладают менее электроноакцепторными разрыхляющими орбиталями, чем соединения  $P(III)$  [17]. Соединения  $P(V)$  более стабильны, что проявляется в укорочении связи  $P(V)$ -OR по сравнению со связью  $P(III)$ -OR. В соединениях  $P(III)$  дополнительно разрыхлению способствует  $\alpha$ -эффект, приводящий к понижению энергии  $\sigma$ -орби-