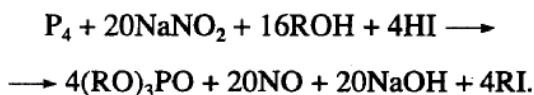


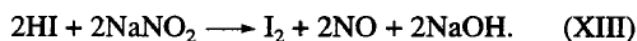
талей связей и способствующий проявлению σ -акцепторных свойств атома O [18].

Основные стадии каталитического окисления P_4 нитритом натрия в спирте в присутствии I_2 .

Во время индукционного периода на кривых $w-\tau$ и $w-Q$ тетрафосфор в избытке $NaNO_2$ и I_2 преимущественно окисляется не кислородом, а нитритом натрия с образованием $(RO)_3PO$ и NO (средний цикл схемы). Катализатором процесса на этом этапе является иодид-ион:

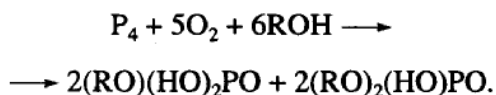


Каталитический процесс включает восстановление I_2 тетрафосфором с образованием триалкилфосфата (III) и окисление I^- нитритом до I_2 (XIII):



В инертной атмосфере (Ar) количества выделившегося NO и образовавшегося $(RO)_3PO$ соответствуют стехиометрии реакций (III) и (XIII).

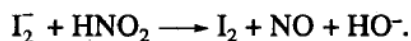
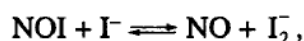
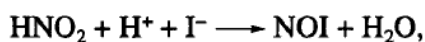
При исходном отношении $[NaNO_2]/[P_4] \approx 15 - 20$ наблюдается практически количественный выход $(RO)_3PO$ в расчете на прореагировавший фосфор (80 - 100%) (таблица). При отношениях $[NaNO_2]/[P_4] < 16$ выход триалкилфосфата падает в результате протекания побочной реакции окисления P_4 кислородом до моно- и диалкилфосфатов (см. схему):



Добавление $NaNO_2$ к спиртовому раствору I_2 вызывает изменение продукта реакции окисления P_4 . Обнаруженный эффект обусловлен тем, что $NaNO_2$, окисляя I^- до I_2 , удаляет из реакционной среды иодид-ионы, восстанавливающие PI_5 до PI_3 . В результате в системе резко падает концентрация PI_3 , формирующего фосфористую кислоту, и возрастает содержание PI_5 , образующего $(RO)_3PO$.

Скорость окисления HI до I_2 нитритом натрия зависит от кислотности среды [19, 20]: $w = k [HNO_2][H^+][I^-]$. При $25^\circ C$ $k = 6.7 \times 10^{-4} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Кислотный катализ реакции (XIII) обусловлен промежуточным образованием в лимитирующей стадии неустойчивого иодида нитрозила, реагирующего по схеме:



В водных растворах при $pH > 4.5$ реакция (XIII) не протекает, так как окислителем является не ион NO_2^- , а молекула HNO_2 ($pK_a = 3.4$), которая не существует в нейтральной и щелочной водных средах [19].

Известно, что спирт и пиридин увеличивают константы устойчивости кислот более, чем на шесть порядков [16]. Дело в том, что логарифмы констант устойчивости HNO_2 и HI обратно пропорциональны диэлектрической проницаемости (ДП) растворителя, величина которой у спирта (ДП = 31) в 2.5, а у пиридина (ДП = 12) в 6.5 раз меньше, чем у воды (ДП = 78). Поэтому в нейтральной спиртовой и даже щелочной пиридин-спиртовой средах реакция (I) протекает достаточно быстро, однако при переходе от спиртового к пиридин-спиртовому раствору скорость реакции снижается, а при добавлении уксусной кислоты (НОАс) закономерно растет (рис. 2). В кислой среде существенно ускоряется реакция (XIII), в которой I_2 , участвующий в образовании основного продукта $(RO)_3PO$, генерируется за счет ликвидации HI , способствующего образованию побочного продукта - фосфористой кислоты. При $[НОАс] \leq 2$ моль/л наблюдаются высокие скорость и селективность реакции (I), но несколько увеличивается расход $NaNO_2$ на образование $NaNO_3$ (таблица).

Основные стадии каталитического окисления P_4 кислородом в спирте в присутствии I_2 и $NaNO_2$. Известно [12, 13, 21 - 26], что HNO_2 является эффективным катализатором окисления многих органических соединений кислородом в водных и водно-органических средах. Бирадикальный O_2 в отсутствие катализатора окисляет эти соединения медленно, так как "встречает" запреты по спине в двухэлектронных и по термодинамике - в одноэлектронных химических реакциях с нерадикальными молекулами [21]. В отличие от O_2 молекула HNO_2 относительно легко окисляет многие вещества с образованием радикала NO , быстро реагирующего с O_2 [21]. Особенно эффективна смешанная бифункциональная система $NO-I_2$, которая содержит оксид азота, связывающий O_2 , и иод, окисляющий многие неорганические [22] и органические [12, 13, 23 - 26] соединения.

Из экспериментальных данных следует, что если в избытке $NaNO_2$ и I_2 (начало опыта) P_4 окисляется нитритом натрия, то после точки максимума на кривых $w-\tau$ и $w-Q$ (после восстановления $NaNO_2$ до NO , а I_2 до I^-) тетрафосфор окисляется кислородом (большой цикл схемы). Катализатором процесса становится система I^-NO .

Каталитическое окисление P_4 кислородом в присутствии бифункционального катализатора I^-NO начинается с реакции окисления NO кисло-