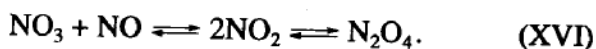
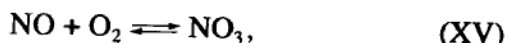
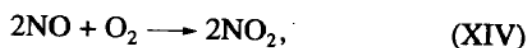


родом (XIV), проходящей через две бимолекулярные стадии (XV, XVI):



Формирование пероксида азота  $\text{NO}_3$  в процессе окисления  $\text{NO}$  кислородом установлено ИК-спектроскопическим методом [27 - 37]. В химических реакциях  $\text{NO}_3$  действует как сильный окислитель с редокс-потенциалом пары  $\text{NO}_3/\text{NO}_3^-$ , равным 2.3 - 2.6 В [31]. Появление  $\text{NO}_3$  в качестве промежуточного соединения наблюдали также в реакциях кислородных соединений  $\text{N(V)}$  с очень сильными окислителями [32, 33] и радикалами [34 - 37]. Скорость образования  $\text{NO}_3$  растет при повышении температуры, однако константа равновесия при этом снижается [38].

Окисление  $\text{NO}$  кислородом происходит в газовой или жидкой фазах в зависимости от соотношения объемов этих фаз и поверхности раздела газ-жидкость. При малом объеме жидкой фазы и небольшой межфазовой поверхности реакция (XIV) осуществляется в газовой фазе и описывается кинетическим уравнением

$$w = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2].$$

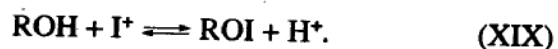
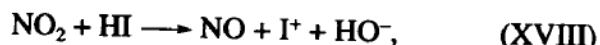
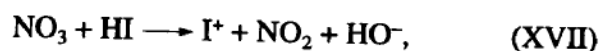
При  $25^\circ\text{C}$   $k = 2.8 \times 10^4 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $E = -5.7 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -179 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  [39]. Если же межфазовая поверхность велика, а объем газовой фазы мал, то реакция (XIV) проходит в жидкой фазе и ее скорость зависит от кислотности среды [40]:

$$w = k[\text{NO}][\text{O}_2][\text{HNO}_3].$$

При  $70^\circ\text{C}$  и  $[\text{HNO}_3] < 1 \text{ моль/л}$   $k = 2 \times 10^{-1} \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $E = 31 \text{ кДж/моль}$  [40]. Когда каталитическую реакцию (I) проводят в интенсивно встряхиваемом реакторе, жидкая фаза находится в капельно-пенном состоянии с развитой поверхностью раздела фаз. В этом случае реакция окисления  $\text{NO}$  кислородом характеризуется первым порядком по  $\text{NO}$  и положительной энергией активации.

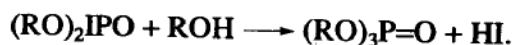
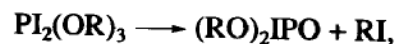
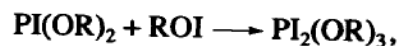
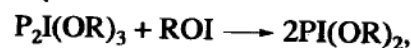
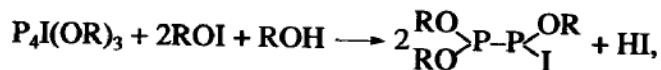
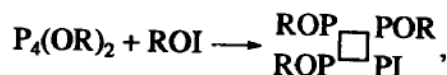
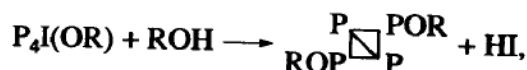
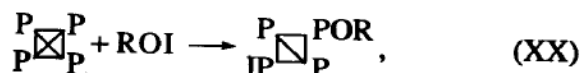
Полученные экспериментальные результаты и литературные данные [12, 13, 19 - 41] позволяют предположить, что в спирте, который имеет низкую диэлектрическую проницаемость и значительно лучше, чем вода, растворяет  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ , пероксид азота формируется в жидкой фазе и реагирует не с  $\text{NO}$ , а с иодид-ионом (малый цикл схемы). Потенциометрические данные указывают на высокий (0.70 - 0.85 В) редокс-потенциал каталитического раствора при осуществлении

реакции (I). Поэтому можно предположить, что  $\text{NO}_3$  окисляет иодид-ион не до  $\text{I}_2$ , а до  $\text{I}^+$ :



В присутствии сильных окислителей  $\text{NO}_3$  и  $\text{NO}_2$  иодид-ион окисляется глубже и иодирующим агентом становится иод-катион  $\text{I}^+$ , формирующий со спиртом алкилгипоидит  $\text{ROI}$  (XIX). Иодирующая способность соединений  $\text{I}^+$  быстро растет в ряду  $\text{I}_2 < \text{IOH} < \text{IAsO} < \text{IH}_2\text{O}^+ < \text{I}^+$  [42]. Иод-катион формируется путем окисления  $\text{I}_2$  или  $\text{I}^-$  сильными окислителями  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{MeCO}_3\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{HIO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , так как редокс-потенциал пары  $\text{I}^+/\text{I}^-$  имеет высокое значение 0.8 В [42].

После восстановления  $\text{NaNO}_2$  до  $\text{NO}$ , а  $\text{I}_2$  до  $\text{I}^-$  (на ниспадающем участке кинетических и конверсионных кривых) процесс осуществляется в каталитическом по кислороду режиме (большой цикл графа). Катализатором процесса на этом этапе, как уже отмечалось, является система  $\text{I}^-/\text{NO}$ . Из-за недостатка  $\text{I}_2$  во второй половине процесса три- и пентаиодиды фосфора не формируются. Образующийся по реакции (XIX) алкилгипоидит  $\text{ROI}$  взаимодействует с  $\text{P}_4$  с формированием иодалкокситетрафосфина  $\text{P}_4\text{I}(\text{OR})$ . Промежуточные продукты ( $\text{P}_4\text{I}(\text{OR})$  и др.) этерифицируются до конечного продукта  $(\text{RO})_3\text{PO}$ , одновременно происходит регенерация катализатора ( $\text{I}^-$ ) по схеме:



В лимитирующей стадии (XX) образуется  $\text{P}_4\text{I}(\text{OR})$ . Последующие стадии совместного окислительно-иодирования и алкоксилирования циклических и линейных иодалкокситетра- и дифосфинов иодирующим агентом  $\text{ROI}$  идут быстрее. Движущей силой реакции  $\text{P}_4$  с  $\text{ROI}$  или  $\text{I}_2$  являются значительные редокс-потенциалы  $\text{ROI}$  (0.80 В) и  $\text{I}_2$  (0.56 В), а