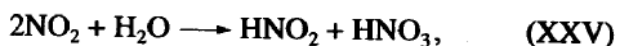
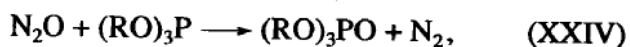
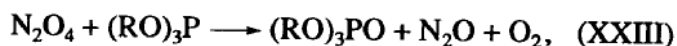
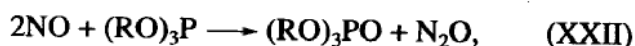
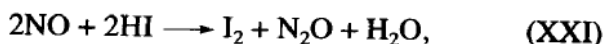
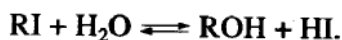


также высокие энергии образующихся связей P—O (336 кДж/моль) и P—I (183 кДж/моль). Однако ROИ реагирует с P<sub>4</sub> быстрее, чем I<sub>2</sub>, так как он имеет более высокий редокс-потенциал и формирует намного более прочную, чем P—I, связь P—O.

При повторных добавках P<sub>4</sub> в раствор I<sub>2</sub>—NaNO<sub>2</sub>—ROH—PhMe—O<sub>2</sub> скорость реакции постепенно падает вследствие снижения концентрации катализатора за счет потери иода на образование RI (реакция (III) и др.), а нитрита — в результате либо восстановления до N<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub>, либо формирования неорганических нитратов и алкилнитритов:



Образующаяся по реакциям (XXI) — (XXIII) закись азота, в отличие от NO, не окисляется кислородом в мягких условиях [40]. Однако эти побочные реакции идут относительно медленно и в более жестких условиях [15, 43 — 45]. Диспропорционирование NO<sub>2</sub> по реакции (XXV) происходит лишь в присутствии воды и в отсутствие NO [46], алкилнитрит по реакции (XXVI) формируется лишь в кислых средах, а алкилиодид частично гидролизуются [3]:



Восстановлению каталитической активности способствует повторное добавление NaNO<sub>2</sub> и I<sub>2</sub> в раствор. Однако резкое увеличение концентрации NaNO<sub>2</sub> и I<sub>2</sub> нецелесообразно из-за одновременного повышения скорости побочной реакции (XVII) и падения селективности реакции вследствие восстановления PI<sub>5</sub> до PI<sub>3</sub> избытком I. Оптимальными являются следующие соотношения концентраций в растворе:

$$[\text{NaNO}_2]/[\text{P}_4] = 20, \quad [\text{I}_2]/[\text{P}_4] = 10.$$

Таким образом, найдена новая простая каталитическая система, состоящая из I<sub>2</sub> и NaNO<sub>2</sub>, которая обеспечивает быстрое и селективное окисление P<sub>4</sub> в толуольно-спиртовом растворе кислородом до триалкилфосфата в мягких условиях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Феценко Н.Г., Горбатенко Ж.К. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 7. С. 1481.
2. Ромахин А.С., Заритов И.М., Будникова Ю.Г. и др. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 6. С. 780.

3. Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum. Berlin: Veb Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1976. 1480 s.
4. Постников Н.Н. Термическая фосфорная кислота. Химия и технология. М.: Химия, 1970. 310 с.
5. Corbridge D.E.C. Phosphorus. An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology. Amsterdam—Oxford—N.Y.: Elsevier scientific publishing company, 1980. 680 p.
6. Vetter K. Electrochemische Kinetik. Berlin: Springer—Verlag, 1961. 910 s.
7. Нифантьев Э.Е., Васянина Л.К. Спектроскопия ЯМР<sup>31</sup>P. М.: Изд-во МГПИ, 1986. 150 с.
8. Williams W.J. Handbook of anion determination. L.—Boston—Sydney—Wellington—Durban—Toronto: Butterwarths, 1979. 620 p.
9. Экспериментальные методы химической кинетики / Под ред. Эмануэля Н.М., Сергеева Г.Б. М.: Высшая школа, 1980. 375 с.
10. Другов Ю.С., Беликов А.Б., Дьякова Г.А., Тульчинский В.М. Методы анализа загрязнений воздуха. М.: Химия, 1984. 384 с.
11. Савельева Т.В., Хрусталева В.А. Руководство по методам определения вредных веществ в атмосферном воздухе. М.: Медицина, 1974. 280 с.
12. Дорфман Я.А., Емельянова В.С., Шокорова Л.А. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 4. С. 791.
13. Дорфман Я.А., Ефременко И.Г. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 5. С. 961.
14. Бельский В.Е. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 9. С. 1578.
15. Рахимов А.И. Синтез фосфорорганических соединений. Гомолитические реакции. М.: Наука, 1985. 248 с.
16. Reichardt C. Solvents and solvent effects in organic chemistry. Weinheim: VCH, 1988. 760 p.
17. Цветков Е.Н., Коркин А.А. / Под ред. Пудовика А.Н., Ерастова О.А. Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1987. С. 211.
18. Аршинова Р.П. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 4. С. 595.
19. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений. М.: Химия, 1979. 304 с.
20. Turney T.A., Wright G.A. // Chem. Rev. 1959. V. 59. № 3. P. 497.
21. Дорфман Я.А. Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления. Алма-Ата: Наука, 1984. 351 с.
22. Коган В.С., Емельянова В.С., Сердюкова Н.Г. и др. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 6. С. 1099.
23. Левина А.Б., Трусов С.Р. // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. № 1. С. 92.
24. Левина А.Б., Трусов С.Р. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 6. С. 1336.
25. Левина А.Б., Трусов С.Р. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 6. С. 1343.
26. Волхонский М.Г., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.А. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 2. С. 347.