

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

238919

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 F 15/02

/22/ Prihlášené 26 08 83

/21/ PV 6204-83

(40) Zverejnené 16 04 85

(45) Vydané 16 03 87

(75)
Autor vynálezu

ONDREJKOVIČOVÁ IVETA ing., ONDREJOVIČ GREGOR doc. ing. CSc.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy bis(trifenylfosfánoxid) trichloroželezitého komplexu

Vynález sa týka spôsobu prípravy bis-/trifenylfosfánoxid/ trichloroželezitého komplexu vzorca $\text{FeCl}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$, kde Ph značí fenyl.

Podstata spôsobu podľa vynálezu spočíva v tom, že zlúčeniny zvolené zo súboru zahrňujúceho elementárny kov a soli silných anorganických kyselín sa nechajú reagovať s chloridmi alkalických kovov a trifenylfosfánom v molárnom pomere 1 : 3 : 2 v acetonitrile za prítomnosti dikyselika pri teplotách 20 až 80 °C.

Vynález sa týka spôsobu prípravy bis/trifenylfosfánoxid/ trichloroželezitého komplexu vzorca $\text{FeCl}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$, kde Ph tu i ďalej značí fenyl.

Túto zlúčeninu je možné použiť ako katalyzátor pri oxidácii trifenyfosfánu Ph_3P dikyslíkom podľa AO č. 205 483 a zároveň je potenciálnym katalyzátorom oxidácie rôznych substrátov ako sú terciárne fosfány a arzány, olefiny, styren, alkylbenzény.

Komplex zloženia $\text{FeCl}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$ sa pripravuje podľa J. Chem. Soc. /A/ 1971, 859 priamou reakciou etanolového roztoku FeCl_3 s trifenyfosfánoxidom Ph_3PO alebo podľa Chem. Zvesti 30, 86 /1976/ reakciou FeCl_3 a Ph_3P s O_2 v acetonitrile.

Nevýhodou oboch spôsobov prípravy je použitie bezvodého FeCl_3 a v prvom spôsobe nutnosť prípravy Ph_3PO oxidáciou Ph_3P . Uvedené nevýhody možno odstrániť spôsobom prípravy bis/trifenylfosfánoxid/ trichloroželezitého komplexu podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že zlúčeniny železa zvolené zo súboru zahrňujúceho elementárny kov a soli silných anorganických kyselín sa nechajú reagovať s chloridmi alkalických kovov a trifenyfosfánom v molárnom pomere 1 : 3 : 2 v acetonitrile za prítomnosti dikyslíka pri teplotách 20 až 80 °C.

Ak molárny pomer uvedených látok nie je zachovaný, potom okrem komplexu $\text{FeCl}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$ sa v reakčnej zmesi po oxidácii nachádzajú nezreagované východiskové látky, okrem trifenyfosfánu, ktorý sa katalyticky zoxидуje na trifenyfosfánoxid.

V prípade chloridu železnatého pri nedostatku chloridových iónov ako vedľajší produkt vzniká oxid železitý. Pri východiskových látkach hydrátov síranu železitého alebo železnatého vedľajším produktom je vždy síran draselný.

Po skončení reakcie sa reakčná zmes prefiltruje a z filtrátu po ochladení pomaly kryštalizujú žlté kryštáliky zloženia $\text{FeCl}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$, ktoré sa prekryštalizovávajú. Pri koncentrácii železa v oxidačnom stupni III, II alebo 0 rovnaj približne 0,1 M v 30 cm³ v reakčnej zmesi pri dodržaní horeuvedeného mólového pomeru sa získa komplex $\text{FeCl}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$ pri intenzívnom styku s dikyslíkom za 3 - 4 dni.

Znížením teploty pod 50 °C sa čas reakcie predlžuje. Pri vyššej teplote sú zas straty odparovaním sa acetonitrilu. Predmet vynálezu je popísaný v nasledujúcich príkladoch riešenia.

P r í k l a d 1

Do temperovanej reakčnej nádoby /50 °C/ vypláchnutej kyslíkom sa vložilo $2,5 \cdot 10^{-4}$ mólov $\text{Fe}_2/\text{SO}_4/_{3.9} \text{H}_2\text{O}$; $1,5 \cdot 10^{-3}$ mólov KCl a 10^{-3} mólov Ph_3P a po pripojení k aparátúre na meranie spotreby O_2 sa nadávkovalo 10 cm³ acetonitrilu.

Sledovaním závislosti spotreby O_2 od času sa zistilo, že oxidácia Ph_3P na Ph_3PO trvala 4 dni. Po odfiltrovaní K_2SO_4 ako vedľajšieho produktu z roztoku vykryštalizovala zlúčenina $\text{FeCl}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$ - bis/trifenylfosfánoxid/trichloroželezitý komplex.

Získané kryštáliky sa po filtrácii opláchli acetonitrilom, prípadne sa rekryštalizovali a vysušili pri laboratórnej teplote. Čistota komplexu sa zistovala elementárnou analýzou. Výsledky analýz:

Fe - vyp. 7,77	exp. 7,83 %
Cl - vyp. 14,79	exp. 14,85 %
C - vyp. 60,16	exp. 59,97 %
H - vyp. 4,21	exp. 4,05 %

Výťažok 80 %.

P r í k l a d 2

Do reakčnej banky sa navážilo 0,5 g KCl; 1,0 g Ph_3P a 0,6 g $\text{Fe}_2/\text{SO}_4/3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Po pridaní asi 30 cm^3 acetonitrilu sa zmes zahriala pri 55 °C za prístupu O_2 a miešania 3,5 dňa. Po odfiltrovaní tuhých podielov z reakčnej zmesi z filtrátu sa po odparení acetonitrilu získal žltý prášok, ktorý sa prekryštalizoval z acetonitrilu. Získané kryštáliky sa vysušili a podrobili analýze.

Výsledky analýz:

Fe - vyp.	7,77 %	exp.	7,82 %
Cl - vyp.	14,79 %	exp.	14,82 %
C - vyp.	60,16 %	exp.	60,05 %
H - vyp.	4,21 %	exp.	4,08 %

Výťažok 80 %.

P r í k l a d 3

Do temperovanej reakčnej nádoby /60 °C/ sa vložilo 0,09 až 0,1 g práškoveho železa, 0,8 Ph_3P a 0,40 cm^3 36% HCl v 30 cm^3 acetonitrilu. Za neustáleho privádzania O_2 a miešania reakcia trvala 4 dni.

Po odfiltrovaní vedľajších produktov z filtrátu postupne vykryštalizovávali žlté kryštáliky zloženia $\text{FeCl}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$. Vysušené kryštáliky sa podrobili analýze ako v príklade 1.

Výsledky analýz:

Fe - vyp.	7,77 %	exp.	7,80 %
Cl - vyp.	14,79 %	exp.	14,75 %
C - vyp.	60,16 %	exp.	60,10 %
H - vyp.	4,21 %	exp.	4,18

Výťažok bol 60 %.

P r í k l a d 4

Do reakčnej nádoby temperovanej na 70 °C sa vložilo 0,556 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ /heptahydrát síranu železnatého/, 1,05 g Ph_3P a 0,45 g KCl a 30 cm^3 acetonitrilu a za stáleho miešania sa privádzal O_2 .

Oxidácia Fe^{II} na Fe^{III} a Ph_3P na Ph_3PO trvala 4 dni. Reakciu je možné urýchliť pridaním pár kvapiek koncentrovanej HCl. Po odfiltrovaní vedľajšieho produktu z filtrátu vykryštalizoval komplex $\text{FeCl}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$, ktorý sa po opláchnutí s acetonitrilom a vysušení /podobne ako v príklade 1/ podrobil analýze.

Výsledky analýz:

Fe - vyp.	7,77 %	exp.	7,79 %
Cl - vyp.	14,79 %	exp.	14,78 %
C - vyp.	60,16 %	exp.	60,20 %
H - vyp.	4,21 %	exp.	4,15 %

Výťažok bol 40 %.

P r í k l a d 5

Do temperovanej reakčnej nádoby /50 °C/ sa vložilo 0,26 g bezvodého chloridu železnatého-

ho FeCl_2 ; 1,05 g Ph_3P a 0,17 cm³ 36% HCl v 30 cm³ acetonitrilu. Za neustáleho privádzania dikyslíka a miešania oxidácia trvala 4 dni. Po odfiltrovaní vedľajšieho produktu z roztoku vykryštalizovala zlučienina $\text{FeCl}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$. Analogicky ako v príklade 1 sa vysušená vzorka podrobila analýze.

Výsledky analýz:

Fe - vyp.	7,77 %	exp.	7,82 %
Cl - vyp.	14,79 %	exp.	14,86 %
C - vyp.	60,16 %	exp.	59,98 %
H - vyp.	4,21 %	exp.	4,08 %

Výťažok bol 60 %.

P r í k l a d 6

Do reakčnej banky obsahujúcej 0,25 g bezvodného FeCl_2 , 1,1 g trifenyľfosfán Ph_3P /1,1 g/ a 25 cm³ acetonitrilu sa privádzal kyslík pri 40 °C za miešania 4 dni. Reakciou východiskových látok vznikol komplex $\text{FeCl}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$, nekoordinovaný Ph_3PO a oxid železitý Fe_2O_3 .

Izolovaný Fe_2O_3 bol znečistený malým množstvom komplexu $\text{FeCl}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$. Po izolácii, rekryštalizácii a vysušení bol komplex podrobený elementárnej analýze.

Výsledky analýz $\text{FeCl}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$:

Fe - vyp.	7,77 %	exp.	7,84 %
Cl - vyp.	14,79 %	exp.	14,85 %
C - vyp.	60,16 %	exp.	59,92 %
H - vyp.	4,21 %	exp.	4,19 %

Výťažok 38 %.

Výsledky analýz Fe_2O_3 znečisteného s $\text{FeCl}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$:

Fe - exp.	56,6 %
C - exp.	4,70 %
H - exp.	4,21 %

Jeden mól Fe_2O_3 je znečistený asi 0,03 mólmi $\text{FeCl}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$.

Identifikácia preparátov pripravených podľa príkladu 1 až 6 sa uskutočňovala meraním elektrónových a infračervených spektier. Koniec oxidácie Ph_3P sa zisťoval porovnávaním elektrónového spektra, produktu so spektrom čistého trifenyľfosfánoxidu Ph_3PO , ktorý má štyri absorbné pásy s maximom absorpcie v oblasti 254, 260, 265 a 272 nm v acetonitrile.

Prítomnosť koordinovaného Ph_3PO vo vzorke sa dokázala meraním infračervených spektier $\nu_{\text{P-O}} = 1\,149\text{ cm}^{-1}$. Pre nekoordinovaný Ph_3PO je $\nu_{\text{P-O}} = 1\,190\text{ cm}^{-1}$.

Priebeh oxidácie Ph_3P na Ph_3PO sa sledoval meraním spotreby O_2 pri konštantnej teplote a atmosferickom tlaku. Po oxidácii sa spotrebované množstvo O_2 ustálilo na konštantnej hodnote zhodnej s vypočítaným množstvom O_2 .

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy bis/trifenylfosfánoxid/ trichlorželezitého komplexu vzorca $\text{FeCl}_3/\text{Ph}_3\text{PO}_2$, kde Ph značí fenyl, vyznačujúci sa tým, že zlúčeniny železa zvolené zo súboru zahrňujúceho elementárny kov a soli silných anorganických kyselín sa nechajú reagovať s chloridmi alkalickej kovov a trifenyfosfánom v molárnom pomere 1 : 3 : 2 v acetonitrile za prítomnosti dikyslíka pri teplotách 20 až 80 °C.