ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

245880
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 01 G 49/00

(22) Prihlásené 13 02 85
(21) (PV 995-85)

(40) Zverejnené **16 01 86**

(45) Vydané 15 12 87

(75)
Autor vynálezu ONDREJKOVIČOVÁ IVETA ing.; ONDREJOVIČ GREGOR doc. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Bis (trijodid) tetra (trifenylfosfánoxid) železnatý a spôsob jeho prípravy

1

Riešenie sa týka spôsobu prípravy novej látky bis(trijodidu)tetra(trifenylfosfánoxid)železnatého vzorca $Fe(Ph_3PO)_4(I_3)_2$ kde Ph značí fenyl.

Podstata spôsobu prípravy látky spočíva v tom, že zlúčeniny železa zvolené zo súboru zahrňujúceho elementárny kov a soli silných anorganických kyselín sa nechajú reagovať s jodidmi alkalických kovov a trifenylfosfánom v mólovom pomere 1 : 6 : 4 v acetonitrile za prítomnosti dikyslíka pri teplote rovnej 293 až 353 K.

Uvedená zlúčenina sa používa ako katalyzátor oxidácie trifenylfosfánu dikyslíkom na trifenylfosfánoxid.

2

Vynález sa týka bis(trijodidu)tetra(trifenylfosfánoxidu) železnatého vzorca $Fe(Ph_3PO)_4(I_3)_2$, kde Ph značí fenyl a spôsob jeho prípravy.

Komplex zloženia $Fe(Ph_3PO)_4(I_3)_2$ v literatúre doteraz nebol opísaný. Bezvodý jodid železnatý FeI_2 reakciou s trifenylfosfánom v éteri, prípadne reakciou v tavenine dáva komplex $FeI_2(Ph_3P)_2$ (Gazz. Chim. Ital. **90**, 391 1960).

Tento komplex je tiež možné pripraviť reakciou FeI_2 a Ph_3P v benzéne pod refluxom (Inorg. Chem. **7**, 828 1968). V prítomnosti malého nadbytku jódu a za prístupu dikyslíka z komplexu $FeI_2(Ph_3P)_2$ vzniká komplex $[Fe(Ph_3P)_4](I_3)_2$ (Gazz. Chim. Ital. **90**, 391 1960).

Podstata spôsobu prípravy bis(trijodidu)-tetra(trifenylfosfánoxid) železnatého podľa vynálezu spočíva v tom, že zlúčeniny železa zvolené zo súboru zahrňujúceho elementárny kov a soli silných anorganických kyselín sa nechajú reagovať s jodidmi alkalických kovov a trifenylfosfánom v mólovom pomere 1 : 6 : 4 v acetonitrile za prítomnosti dikyslíka pri teplote T rovnej 239 až 353 K.

Ak uvedený mólový pomer nie je dodržaný, potom okrem komplexu $Fe(Ph_3PO)_4(I_3)_2$ sa nachádzajú v reakčnej zmesi po oxidácii buď nezreagované východiskové látky, alebo voľný trifenylfosfánoxid, ktorý vznikol autokatalytickou oxidáciou nadbytočného trifenylfosfánu Ph_3P. Pri nedostatku jodidových aniónov I vzniká vedľajší produkt oxid železitý Fe_2O_3. Pri východiskových látkach, ako sú hydráty síranu železitého alebo železnatého a jodidu draselného, vedľajším produktom je vždy síran draselný K_2SO_4. Po ukončení reakcie sa reakčná zmes prefiltruje a po ochladení z filtrátu pomaly kryštalizuje komplex zloženia $Fe(Ph_3PO)_4(I_3)_2$.

Uvedený komplex sa výhodne pripravuje reakciou práškového železa alebo zlúčeniny železa v oxidačnom stupni II alebo III, pri koncentrácii železa v reakčnej sústave okolo $1 . 10^{-3}$ mol . dm^{-3}, s kyselinou jodovodíkovou alebo jodidom draselným a trifenylfosfánom Ph_3P za prítomnosti kyslíka v acetonitrile (10 až 30 cm^3) pri dodržaní mólového pomeru $Fe : I . Ph_3P = 1 : 6 : 4$.

Výhodne je pracovať pri teplote T = 293 až 323 K, kedy reakcia trvá 1 až 5 hodín podľa toho, aké sa použijú východiskové látky a aká je teplota reakčnej zmesi.

Uvedený komplex je možné používať ako katalyzátor oxidácie trifenylfosfánu Ph_3P kyslíkom O_2 na trifenylfosfánoxid Ph_3PO a súčasne je potenciálnym katalyzátorom oxidácie ďalších substrátov ako sú terciárne fosfány a arzány, olefíny, styrén, alkylbenzény.

Predmet vynálezu je popísaný v nasledujúcich príkladoch riešenia.

Príklad 1

Do temperovanej reakčnej nádoby (T = = 323 K) vypláchnutej dikyslíkom sa vloží $2,5 . 10^{-4}$ mólov hydrátu síranu železitého $Fe_2(SO_4)_3 . 9 H_2O$, $1,5 . 10^{-3}$ mólov jodidu draselného a $1 . 10^{-3}$ mólov trifenylfosfánu Ph_3P a po pripojení k aparatúre na meranie spotreby kyslíka sa nadávkuje 10 cm^3 acetonitrilu. Sledovaním závislosti spotreby O_2 od času sa zistilo, že oxidácia Ph_3P prebehla za 50 min. Po odfiltrovaní nezreagovaného síranu železitého $Fe_2(SO_4)_3$ pridával sa 100 %-ný nadbytok a vylúčeného síranu draselného K_2SO_4 a Fe_2O_3 z filtrátu vykryštalizovala zlúčenina $Fe(Ph_3PO)_4(I_3)_2$, bis-(trijodid)tetra(trifenylfosfánoxid) železnatý.

Získané kryštály sa po filtrácii opláchli acetonitrilom, prípadne sa prekryštalizovali a vysušili pri laboratórnej teplote. Čistota pripravovaného komplexu sa zisťovala elementárnou analýzou.

Príklad 2

Do reakčnej banky sa naváži 0,8 g hydrátu síranu železitého $Fe_2(SO_4)_3 . 9 H_2O$, 2 g jodidu draselného, 2,1 g trifenylfosfánu Ph_3P a pridá sa 30 cm^3 acetonitrilu. Reakčná zmes sa zahrieva pri T = 323 K 3—4 hodiny, pričom sa za neustáleho miešania privádza kyslík. Reakciou okrem komplexu $Fe(Ph_3PO)_4(I_3)_2$ vzniká síran draselný K_2SO_4 a oxid železitý Fe_2O_3. Po skončení oxidácie sa vedľajšie produkty odfiltrujú a z filtrátu vykryštalizujú červenofialové kryštály, ktoré sa po vysušení analyzujú. Teplota topenia je 467 K.

Príklad 3

Do temperovanej nádobky (T = 303 K) sa vloží 0,28 g práškového železa Fe 5,25 g trifenylfosfánu, Ph_3P, 4,14 cm^3 57 %-nej kyseliny jodovodíkovej HI a 40 cm^3 acetonitrilu. Za stáleho miešania a zahrievania sa kyslík privádzal 4 hodiny. Po odfiltrovaní prípadných tuhých podielov z roztoku vykryštalizovali červenofialové kryštály, ktoré sa môžu prekryštalizovať. Po izolácii a vysušení sa analyzujú.

Príklad 4

Do reakčnej nádoby sa naváži 1,03 g FeI_2, 1,16 g Ph_3P a pridá sa 20 cm^3 acetonitrilu. Reakčná zmes sa zahrieva pri T = 313 K za prístupu O_2 a miešania 2 hodiny. Po odfiltrovaní tuhých podielov z reakčnej zmesi sa po odparení acetonitrilu získal hnedý prášok, ktorý sa prekryštalizoval. Získané kryštály zloženia $Fe(Ph_3PO)_4(I_3)_2$ sa vysušili a analyzovali.

Príklad 5

Do reakčnej banky obsahujúcej $FeSO_4 . 7 H_2O$ (1,39 g), KI (1,66 g) Ph_3P (1,75 g) a 25 cm^3 acetonitrilu sa privádza kyslík pri T = 323 K za miešania 4 hodiny. Reakciou vznikli okrem $Fe(Ph_3PO)_4(I_3)_2$ vedľajšie produkty K_2SO_4 a Fe_2O_3, ktoré sa odfiltrovali. Z filtrátu vykryštalizovali červenofialové kryštály, ktoré sa po rekryštalizácii podrobili analýze, podobne ako v predchádzajúcich príkladoch.

Komplex $Fe(Ph_3PO)_4(I_3)_2$ sa státím na vzduchu postupne rozkladá za uvoľňovania jódu.

Výsledky analýz pre $C_{72}H_{60}P_4O_4FeI_6$ (M = = 1 929,65):

Číslo príkl.	Vypočítané (%)	Fe	I	C	H	Výťažok (%)
		2,89	39,45	44,77	3,13	
1.	nájdené (%)	2,96	39,33	44,81	3,11	48
2.	nájdené (%)	2,98	39,32	44,80	3,12	45
3.	nájdené (%)	3,07	39,34	44,75	3,10	80
4.	nájdené (%)	2,80	39,30	44,82	3,15	30
5.	nájdené (%)	2,88	39,35	44,79	3,18	30

Komplex $Fe(Ph_3PO)_4(I_3)_2$ pripravený uvedeným spôsobom (príkl. 1—5) bol identifikovaný chemickou analýzou a charakterizovaný na základe infračerveného spektra, elektrónového spektra a magnetickej susceptibility. V infračervenom spetre komplexu $Fe(Ph_3PO)_4(I_3)_2$ je možné pozorovať posun (o —31 cm^{-1}) a zároveň rozštiepenie pásu prislúchajúceho valenčnej vibrácii ν (P—O). ν (P—O) $\neq$ cm^{-1} = 1 173 a 1 155 v porovnaní s nekoordinovaným trifenylfosfánoxidom Ph_3PO, ν (P—O)/cm^{-1} = 1 195 cm^{-1} (J. Chem. Soc. **1960,** 2 199).

K podobnému rozštiepeniu pásu dochádza aj v prípade komplexu $[Ni(Ph_3PO)_4](ClO_4)_2$, ν (P—O)/cm^{-1} = 1 170 a 1 145 (J. Chem. Soc. **1960,** 2 199).

Štiepenie pásu ν (P—O) v komplexoch môže byť spôsobené existenciou dvoch neekvivalentne viazaných ligandov Ph_3PO v uvedených komplexoch. Zo zistenej hodnoty magnetickej susceptibility μ = 4,85 B. M. pri teplote 295 K vyplýva, že získaný komplex $Fe(Ph_3PO)_4(I_3)_2$ patrí medzi vysokospinové komplexy. Predpokladáme, že komplex $Fe(Ph_3PO)_4(I_3)_2$ podobne ako komplex $[M(Ph_3PO)_4](ClO_4)_2$, kde M = Fe, Co, Ni, Zn (Inorg. Chim. Acta Reviens **1971,** 69), má iónovú štruktúru zloženú z komplexných katiónov $[Fe(Ph_3PO)_4]^{2+}$ a trijodidových aniónov I_3.

V elektrónovom spektre komplexu meraného v nulojovej suspenzii ako aj acetonitrilovom roztoku sa nachádzajú dva výrazné široké absorpčné pásy pri 34 000 a 27 600 cm^{-1} priradené trijodidovému aniónu.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Bis(trijodid)tetra(trifenylfosfánoxid) železnatý vzorca $Fe(Ph_3PO)_4(I_3)_2$, kde Ph značí fenyl.

2. Spôsob prípravy zlúčeniny podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že zlúčeniny železa zvolené zo súboru zahrňujúceho elementárny kov a soli silných anorganických kyselín sa nechajú reagovať s jodidmi alkalických kovov a trifenylfosfánom v mólovom pomere 1 : 6 : 4 v acetonitrile za prítomnosti kyslíka pri teplote rovnej 293 až 353 K.