



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

218199

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 03 12 80

(21) (PV 6839-81)

(40) Zverejnené 28 05 82

(45) Vydané 15 09 84

(51) Int. Cl.³

C 07 F 9/28

C 07 F 15/02

(75)

Autor vynálezu

VANČOVÁ VLASTA ing. CSc., ONDREJKOVIČOVÁ IVETA ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy bis/trifenylfosfánoxid/tritiokyanátoželezitého komplexu

Vynález rieši spôsob prípravy bis(trifenylfosfánoxid)tritiokyanatoželezitého komplexu. Postupuje sa tým spôsobom, že tiokyanatan železitý vzorca $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ reaguje s trifenylfosfánom vzorca PPh_3 v mólovom pomere 1:2 v acetonitrilovom roztoku za privádzania molekulárneho kyslíka pri teplotách 15 až 80 °C, ďalej sa ochladením vzniknuté kryštálíky odsajú, prekryštalizujú a vysušia.

Vynález sa týka spôsobu prípravy bis(trifenylfosfánoxid)tritiokyanátoželezitého komplexu vzorca $\text{Fe}(\text{NCS})_3(\text{OPPh}_3)_2$, kde Ph znamená tu i ďalej fenyl.

Táto zlúčenina sa používa ako katalyzátor pri oxidácii trifenyfosfánu vzorca PPh_3 molekulárnym kyslíkom, ako je uvedené v čl. autorskom osvedčení č. 205 483 a zároveň je potenciálnym katalyzátorom oxidácie rôznych substrátov, napr. trifenylarzánu vzorca AsPh_3 , olefinov, alkylbenzénov.

Komplex zloženia vzorca $\text{Fe}(\text{NCS})_3(\text{OPPh}_3)_2$ sa pripravuje podľa J. Chem. Soc. (A) 1971, 859 priamou reakciou etylalkoholového roztoku vzorca $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ s trifenyfosfánoxidom vzorca OPPh_3 . Nevýhodou uvedeného spôsobu prípravy je použitie OPPh_3 , ktorý je nutné pripraviť oxidáciou PPh_3 , ako je popísané v publikáciách Handbuch der präparativen Chemie, Stuttgart 1937 alebo J. Amer. Chem. Soc. 84, 3093 (1962; 95, 4847 (1973) a ďalších.

Uvedená nevýhoda je odstránená u vynálezu popisujúceho spôsob prípravy bis(trifenylfosfánoxid)tritiokyanátoželezitého komplexu $\text{Fe}(\text{NCS})_3(\text{OPPh}_3)_2$, ktorého podstatou je reakcia tiokyanátu železitého vzorca $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ s trifenyfosfánom vzorca PPh_3 v mólovom pomere 1:2 v roztoku acetonitrilu a za privádzania dikyslíka pri teplotách od 15 do 80 °C, ďalej sa roztok ochladí, kryštálky sa odsajú a čistia rekryštalizáciou z benzénu a vysušia sa.

Pri koncentrácii tiokyanatanu železitého 0,125 M v acetonitrile za dodržania uvedeného pomeru sa dá získať komplex vzorca $\text{Fe}(\text{NCS})_3(\text{OPPh}_3)_2$ v objeme 200 cm³ acetonitrilového roztoku pri intenzívnom prebublávaní roztoku molekulárnym kyslíkom už za 8 h. Vedľajšie produkty reakciou nevznikajú. Ochladením vylúčená látka sa čistí rekryštalizáciou z benzénu a odstránením rozpúšťadla vo vákuovej sušiarňi.

Pri použití nadbytku trifenyfosfánu ($n_{\text{PPh}_3} : n_{\text{Fe}(\text{NCS})_3} > 2$) vzniká okrem $\text{Fe}(\text{NCS})_3(\text{OPPh}_3)_2$ tiež nadbytočný OPPh_3 .

Predmet vynálezu je popísaný v nasledujúcich príkladoch riešenia.

Príklad 1

Do temperovanej reakčnej nádoby na teplotu 50 °C vypláchnutej molekulárnym kyslíkom sa vloží 10⁻³ mólov trifenyfosfátu vzorca

PPh_3 a 5 cm³ acetonitrilu a po pripojení k aparátúre na meranie spotreby dikyslíka sa injekčnou striekačkou nadáva 5 cm³ 10⁻¹ M roztoku $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ v acetonitrile. Sledovaním závislosti spotreby O₂ od času sa zistilo, že oxidácia PPh_3 na OPPh_3 prebehla za jednu hodinu. Po ochladení reakčnej nádoby z roztoku vykryštalizovala zlúčenina zloženia $\text{Fe}(\text{NCS})_3(\text{OPPh}_3)_2$ — bis(trifenylfosfánoxid)tritiokyanátoželezitý komplex. Infračervenou spektroskopiou boli zistené charakteristické pásy pre $\text{Fe}(\text{NCS})_3(\text{OPPh}_3)_2$: $\nu(\text{P-O})$ 1142 cm⁻¹; $\nu(\text{C-N})$ 2060 cm⁻¹ Sh 2 100 cm⁻¹; $\nu(\text{Fe-NCS})$ 280 cm⁻¹, ktoré sú zhodné s hodnotami nájdenými v literatúre J. Chem. Soc. (A), 1971, 859 a J. Chem. Soc. (A), 1970, 1352.

Príklad 2

Do temperovanej reakčnej nádoby s teplotou 80 °C sa vloží 5 · 10⁻² mólov trifenyfosfánu vzorca PPh_3 rozpustených v 100 cm³ acetonitrilu a potom sa pridá 100 cm³ 0,25 M roztoku tiokyanátu železitého vzorca $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ v acetonitrile. Acetonitrilový roztok $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ sa pripraví z bezvodého chloridu železitého a tiokyanatanu draselného v mólovom pomere 1:3. Vzniknutý chlorid draselný, v acetonitrile málo rozpustný, sa odfiltruje. Oxidácia PPh_3 na OPPh_3 kvantitatívne prebieha za cca 8 h. Po ochladení roztoku vykryštalizovali fialové kryštálky bis(trifenylfosfánoxid)tritiokyanátoželezitého komplexu vzorca $\text{Fe}(\text{NCS})_3(\text{OPPh}_3)_2$. Tieto boli ďalej čistené rekryštalizáciou z benzénu a vo vákuovej sušiarňi bolo odstránené rozpúšťadlo. Výťažok bol 80 %-ný. Čistota preparátu sa zisťovala elementárnou analýzou a bodom topenia.

Výsledky analýzy $\text{Fe}(\text{NCS})_3(\text{OPPh}_3)_2$:

prvok	vypočítané	nájdené
Fe	7,099 %	7,05 %
S	12,23 %	12,11 %
C	59,54 %	59,90 %
H	3,84 %	3,79 %
N	5,34 %	5,27 %

Bod topenia: 209—210 °C.

Zlúčenina $\text{Fe}(\text{NCS})_3(\text{OPPh}_3)_2$ pripravená spôsobom podľa vynálezu je čistá a využíva sa ako katalyzátor pri oxidácii trifenyfosfánu molekulárnym kyslíkom.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy bis(trifenylfosfánoxid)tritiokyanátoželezitého komplexu vzorca $\text{Fe}(\text{NCS})_3(\text{OPPh}_3)_2$, kde Ph značí fenyl, vyznačujúci sa tým, že tiokyanatan železitý vzorca $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ reaguje s trifenyfosfánom vzorca PPh_3 , kde Ph je to isté ako vyššie, v mólo-

vom pomere 1:2 v acetonitrilovom roztoku za privádzania molekulárneho kyslíka pri teplotách 15 až 80 °C, ďalej sa ochladením vzniknuté kryštálky odsajú, prekryštalizujú a vysušia.