

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

238920

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 F 15/02

/22/ Prihlášené 26 08 83

/21/ PV 6205-83

(40) Zverejnené 15 05 85

(45) Vydané 16 03 87

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Spôsob prípravy bis/trifenylfosfánoxid/ tribromoželezitého komplexu

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

Podstata spôsobu podľa vynálezu spočíva v tom, že zlúčeniny železa zvolené zo súboru zahrňujúceho elementárny kov a soli silných anorganických kyselín, ako sú sírany, sa nechajú reagovať s kyselinou brómovodíkovou alebo bromidmi alkalických kovov a trifenylfosfánom Ph_3P v acetonitrile za prítomnosti dikyslíka.

Uvedený komplex sa používa ako katalyzátor oxidácie trifenylfosfánu dikyslíkom na trifenylfosfánoxid.

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

Uvedený komplex sa používa ako katalyzátor oxidácie trifenylfosfátu Ph_3P dikyslíkom na trifenylfosfánoxid Ph_3PO podľa vynálezu AO č. 205 483 a súčasne je potenciálnym katalyzátorom oxidácie ďalších substrátov ako sú terciárne fosfány a arzány, elefíny, styren, alkylbenzény.

Zlúčenina zloženia $\text{FeBr}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$ sa pripravuje podľa J. Chem. Soc. /A/ 1971, 859 priamou reakciou bezvodého FeBr_3 s trifenylfosfánoxidom a podľa AO č. 214 985 reakciou bezvodého FeBr_3 s trifenylfosfánom v prítomnosti O_2 .

Nevýhodou prvého spôsobu prípravy je, že sa vychádza z Ph_3PO , ktorý je nutné pripraviť oxidáciou Ph_3P . V druhom spôsobe sa už nevychádza z Ph_3PO , avšak sa musí tiež použiť bezvodý FeBr_3 .

Uvedené nevýhody možno odstrániť spôsobom prípravy bis/trifenylfosfánoxid/, tribromoželezitého komplexu podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že zlúčeniny železa zvolené zo súboru zahrňujúceho elementárny kov a soli silných anorganických kyselín ako sú sírany, sa nechajú reagovať s kyselinou brómovodíkovou alebo bromidmi alkalických kovov a trifenylfosfánom Ph_3P v mólovom 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 $\text{FeBr}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$ sa po skončení reakcie v reakčnej zmesi nachádza časť nezreagovaných východiskových látok, okrem trifenylfosfánu, ktorý sa katalicky zoxидуje na trifenylfosfánoxid.

V prípade použitia bromidu železnatého vzniká ako vedľajší produkt oxid železitý, ktorého vznik sa dá potlačiť na minimum pridaním bromidových aniónov do roztoku. Pri východiskových látkach hydrátov síranu železitého alebo železnatého vedľajším produktom je vždy síran alkalického kovu.

Po skončení reakcie sa reakčná zmes prefiltruje a z filtrátu po ochladení postupne kryštalizujú hnedočervené kryštáliky zloženia $\text{FeBr}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$, ktoré sa prekryštalizovávajú. Pri koncentrácii železa v oxidačnom stupni III, II alebo 0 rovnaj približne 0,1 M v acetonitrile /cca 30 cm³/ pri dodržaní horeuvedeného mólového pomeru sa dá získať komplex $\text{FeBr}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$ za prístupu kyslíka za 3 až 40 hodín podľa použitej východiskovej zlúčeniny železa.

Zvýšením teploty nad 50 °C sa reakcia urýchluje, ale je nutné chladením zachytávať acetonitril. Znížením teploty pod 50 °C sa reakčný čas predlžuje.

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 vloží $2,5 \cdot 10^{-4}$ mólov hydrátu síranu železitého $\text{Fe}_2/\text{SO}_4/3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $1,5 \cdot 10^{-3}$ mólov bromidu draselného KBr a 10^{-3} mólov trifenylfosfánu Ph_3P a po pripojení k aparátúre na meranie spotreby dikyslíka sa na dávkuje 10 cm³ acetonitrilu.

Sledovaním závislosti spotreby O_2 od času sa zistilo, že oxidácia Ph_3P prebehla za 5 hodín. Po odfiltrovaní vylúčeného síranu draselného K_2SO_4 z roztoku vvkryštalizovala zlúčenina $\text{FeBr}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$, tj. bis/trifenylfosfánoxid/ tribromoželezitý komplex.

Získané kryštáliky sa po filtrácii opláchli acetonitrilom, prípadne sa rekryštalizo-

vali a vysušili pri laboratórnej teplote. Čistota komplexu sa zisťovala elementárnou analýzou.

Výsledky analýz:

	Fe	Br	C	H
vypočítané %/	6,55	28,13	50,74	3,55
nájdené %/	6,51	28,10	51,12	3,65

Výťažok bol 80 %.

P r í k l a d 2

Do reakčnej banky sa naváži 1,1 g $\text{Fe}_2/\text{SO}_4/3.9\text{H}_2\text{O}$; 2,1 g Ph_3P a 1,4 g KBr . Po pridaní 50 cm^3 acetonitrilu sa zmes zahrieva pri 55°C za prístupu O_2 7 hodín. Po odfiltrovaní tuhých podielov z reakčnej zmesi, sa po odparení acetonitrilu z filtrátu získal hnedo-červený prášok, ktorý sa prekryštalizoval.

Získané kryštáliky zloženia $\text{FeBr}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$ sa vysušili a podrobili analýze.

Výsledky analýz

	Fe	Br	C	H
vypočítané %/	6,55	28,13	50,74	3,55
nájdené %/	6,52	28,00	49,90	3,60

Výťažok bol 80 %.

P r í k l a d 3

Do temperovanej reakčnej nádoby $/40^\circ\text{C}/$ sa vloží 0,08 až 0,09 g práškoveho železa, 0,8 g trifenylofosfánu a $0,6\text{ cm}^3$ 46 %-nej kyseliny bromovodíkovej v 30 cm^3 acetonitrilu za stáleho miešania sa privádza dikyslík. Oxidácia Fe^0 na Fe^{III} a Ph_3P na Ph_3PO prebehla asi za 10 hodín. Po ochladení z roztoku vykryštalizovali hnedočervené kryštáliky zloženia $\text{FeBr}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$, ktoré sa môžu prekryštalizovať.

Výsledky analýz

	Fe	Br	C	H
vypočítané %/	6,55	28,13	50,74	3,55
nájdené %/	6,48	28,02	50,03	3,57

Výťažok bol 85 %.

P r í k l a d 4

Do reakčnej nádoby vytemperovanej na 50°C sa vloží bezvodý bromid železnatý $/0,33\text{ g}/$, trifenylofosfán $/0,8\text{ g}/$ a $0,2\text{ cm}^3$ 46 % kyseliny bromovodíkovej v 25 cm^3 acetonitrilu a za stáleho miešania sa privádza O_2 .

Oxidácia Fe^{II} na Fe^{III} a Ph_3P na Ph_3PO trvala asi 3 hodiny. Po odfiltrovaní prípadných tuhých podielov, z roztoku vykryštalizoval $\text{FeBr}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$. Analogicky ako v príklade 1 sa vysušená vzorka podrobila analýze.

Výsledky analýz:

	Fe	Br	C	H
vypočítané %/	6,55	28,13	50,74	3,55
nájdené %/	6,50	27,99	50,18	3,50

Výťažok bol 75 %.

P r í k l a d 5

Do reakčnej banky obsahujúcej bromid železnatý $\text{FeBr}_2/5 \cdot 10^{-3}$ mólov/, trifenyľfosfán $\text{Ph}_3\text{P}/7 \cdot 10^{-3}$ mólov/ a 80 cm^3 acetonitrilu sa privádza dikyslík pri 40°C za miešania 1 deň. Reakciou vzniklo okrem $\text{FeBr}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/2$ aj malé množstvo nekoordinovaného trifenyľfosfánoxidu Ph_3PO a oxidu železitého Fe_2O_3 , ktorý sa odfiltroval.

Z filtrátu vykryštalizovali hnedočervené kryštáliky, ktoré sa po rekryštalizácii podrobili analýze podobne ako v príklade 1.

Výsledky analýz:

	Fe	Br	C	H
vypočítané %/	6,55	28,13	50,74	3,55
nájdené %/	6,56	28,16	50,00	3,51

Výťažok bol 50 %.

P r í k l a d 6

Do reakčnej nádoby vytemperovanej na 65°C sa vloží heptahydrát síranu železnatého $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/0,6 \text{ g/}$, trifenyľfosfán $\text{Ph}_3\text{P}/1,0 \text{ g/}$ a $0,75 \text{ cm}^3$ 46% kyseliny bromovodíkovej HBr /prípadne $0,7 \text{ g KBr/}$, 30 cm^3 acetonitrilu a za stáleho miešania sa privádza dikyslík.

Oxidácia Fe^{II} na Fe^{III} a Ph_3P na Ph_3PO trvala 40 hodín. Po odfiltrovaní tuhých podielov K_2SO_4 , stopy Fe_2O_3 , prípadne nezreagovaný $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a odparení acetonitrilu z filtrátu sa získal hnedočervený prášok, ktorý sa prekryštalizoval. Získané kryštáliky $\text{FeBr}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/2$ sa vysušili a analyzovali.

Výsledky analýz:

	Fe	Br	C	H
vypočítané %/	6,55	28,13	50,74	3,55
nájdené %/	6,49	28,18	50,80	3,65

Výťažok bol 60 %.

Identifikácia preparátov príkladu 1 až 6 sa uskutočňovala meraním elektrónových a infračervených spektier. Koniec oxidácie Ph_3P na Ph_3PO sa zisťoval porovnávaním elektrónového spektra produktu so spektrom čistého trifenyľfosfánoxidu Ph_3PO , ktorý má 4 absorpčné pásy s maximom absorpcie v oblasti 254, 260, 265 a 272 nm v acetonitrilovanom roztoku.

Prítomnosť koordinovaného Ph_3PO vo vzorke sa dokázala meraním infračervených spektier $\nu_{\text{P-O}} = 1143 \text{ cm}^{-1}$. Pre nekoordinovaný Ph_3PO je $\nu_{\text{P-O}} = 1190 \text{ cm}^{-1}$. Priebeh oxidácie Ph_3P na Ph_3PO je možné tiež sledovať meraním spotreby O_2 pri konštantnej teplote a atmosférickom 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/ tribromoželezitého komplexu vzorca $\text{FeBr}_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$, kde Ph značí fenyl, vyznačujúci sa tým, že zlúčeniny železa zvolené zo súboru zahrňujúceho elementárny kov a soli silných anorganických kyselín ako sú sírany, sa nechajú reagovať s kyselinou brómovodíkovou alebo bromidmi alkalických kovov a trifenyfosfánom Ph_3P v mólovom pomere 1 : 3 : 2 v acetonitrile za prítomnosti dikyslíka pri teplotách 20 až 80 °C.