

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

238918

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 F 15/02

/22/ Prihlášené 26 08 83

/21/ PV 6203-84

(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/ tritiokyanátoželezitého komplexu

Vynález sa týka spôsobu prípravy bis/trifenylfosfánoxid/tritiokyanátoželezitého komplexu vzorca $\text{Fe/NCS/}_3\text{Ph}_3\text{PO/}_2$, 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 sa nechajú reagovať s tiokyanátmi alkalických kovov a trifenylfosfánom v acetonitrile za prítomnosti dikyslíka.

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

Vynález sa týka spôsobu prípravy bis /trifenylfosfánoxid/tritio-
kyanátoželezitého komplexu vzorca $\text{Fe/NCS/}_3/\text{Ph}_3\text{PO/}_2$, kde Ph tu i ďalej značí fenyl.

Táto zlúčenina sa používa ako katalyzátor pri oxidácii trifenylfosfánu Ph_3P dikyslíkom podľa vynálezu AO č. 205 483 a zároveň je potenciálnym katalyzátorom oxidácie rôznych substrátov ako sú terciárne fosfány a arzány, olefiny, alkylbenzény, styrén.

Komplex zloženia $\text{Fe/NCS/}_3/\text{Ph}_3\text{PO/}_2$ sa pripravuje podľa J. Chem. Soc. /A/ 1971, 850 priamou reakciou etanolového roztoku Fe/NCS/_3 s trifenylfosfánoxidom Ph_3PO alebo podľa AO č. 218 199 reakciou Fe/NCS/_3 s Ph_3P v mólovom pomere 1 : 2 za prívádzania O_2 v acetonitrile.

Nevýhodou prvého spôsobu prípravy je použitie Ph_3PO , ktorý je nutné pripraviť oxidáciou Ph_3P . Nevýhodou oboch spôsobom je nutnosť prípravy roztoku Fe/NCS/_3 z bezvodného FeCl_3 a KSCN.

Uvedené nevýhody možno odstrániť spôsobom prípravy bis/trifenylfosfánoxid/ tritio-
kyanátoželezitého 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 tiokyanátmi alkalických kovov a trifenylfosfánom 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 $\text{Fe/NCS/}_3/\text{Ph}_3\text{PO/}_2$ sa po skončení reakcie v reakčnej zmesi nachádza časť nezreagovaných východiskových látok, okrem trifenylfosfánu, ktorý sa katalyticky zoxидуje na trifenylfosfánoxid.

V prípade použitia chloridu železnatého FeCl_2 a rodanidu draselného DSCN vzniká ako vedľajší produkt chlorid draselný KCl a oxid železitý Fe_2O_3 , ktorého vznik sa dá potlačiť na minimum pridaním tiokyanátových aniónov NCS^- do rozpráškovaného železa alebo roztoku.

Pri východiskových látkach hydrátov síranu železitého alebo železnatého, práškoveho železa, rodaninu draselného a kyseliny sírovej vedľajším produktom je síran draselný. Po skončení reakcie sa reakčná zmes prefiltruje a z filtrátu po ochladení postupne kryštalizujú fialové kryštáliky zloženia $\text{Fe/NCS/}_3/\text{Ph}_3\text{PO/}_2$, ktoré sa prekryštalizovávajú. Pri koncentracii železa v oxidačnom stupni III, II alebo I rovnakej približne 0,1 M v acetonitrile cca 30 cm³/ pri dodržaní horeuvedeného mólového pomeru sa dá získať komplex $\text{Fe/NCS/}_3/\text{Ph}_3\text{PO/}_2$ za prístupu O_2 za 2,5 až 50 hodín, podľa použitej východiskovej zlúčeniny železa.

Zvýšením teploty nad 50 °C sa reakcia urýchľuje, ale zvyšujú sa straty odparením acetonitrilom. Znížením teploty pod 0 °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 $\text{Fe}_2/\text{SO}_4/3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $1,5 \cdot 10^{-3}$ mólov KSCN a 10^{-3} mólov Ph_3P a po pripojení k aparátúre na meranie spotreby O_2 sa nadávkuje 10 cm³ acetonitrilu.

Sledovaním závislosti spotreby O_2 od času sa zistilo, že oxidácia Ph_3P na Ph_3PO trvala 6 hodín. Získané kryštáliky $\text{Fe/NCS/}_3/\text{Ph}_3\text{PO/}_2$ sa prekryštalizovali z acetonitrilu a po vysušení pri laboratórnej teplote sa podrobili elementárnej analýze.

Výsledky analýz:

	Fe	C	H	N
vypočítané %/	7,099	59,54	3,84	5,34
nájdene %/	7,12	59,60	3,88	5,10
Výťažok bol 85 %.				

P r í k l a d 2

Do reakčnej nádoby sa navážia 0,6 g $\text{Fe}_2/\text{SO}_4/3.9\text{H}_2\text{O}$ - síran železitý, 1,1 g Ph_3P - trifenylyfosfán, 0,6 g KSCN - rodanid draselný a pridá sa 25 až 30 cm^3 acetonitrilu. Reakčná zmes sa zahrieva pri 55 °C za prístupu dikyslíka a miešania 7 hodín.

Po odfiltrovaní tuhých podielov z reakčnej zmesi, sa po odparení acetonitrilu z filtrátu získal fialovočervený prášok, ktorý sa prekryštalizova. Získané kryštáliky zloženia $\text{Fe}/\text{NCS}/_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$ sa vysušili a podrobili analýze.

Výsledky analýz:

	Fe	C	H	N
vypočítané %/	7,099	59,54	3,84	5,34
nájdené %/	7,08	59,90	3,90	5,25

Výťažok bol 85 %.

P r í k l a d 3

Do reakčnej nádoby vytemperovanej na 60 °C sa vloží 0,6 g síranu železnatého $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$; 1,1 g trifenylyfosfánu Ph_3P ; 0,6 rodaninu draselného KSCN a okolo 30 cm^3 acetonitrilu a za neustáleho miešania sa privádza dikyslík.

Oxidácia Fe^{II} na Fe^{III} a Ph_3P na Ph_3PO trvala asi 50 hodín. Reakcia sa urýchlí pridaním pár kvapiek koncentrovanej H_2SO_4 . Po odfiltrovaní K_2SO_4 ako vedľajšieho produktu, prípadne nezreagovaného FeSO_4 , z filtrátu kryštalizuje $\text{Fe}/\text{NCS}/_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$. Získané fialové kryštáliky sa môžu prekryštalizovať.

Výsledky analýz:

	Fe	C	H	N
vypočítané %/	7,099	59,54	3,84	5,34
nájdené %/	7,11	59,90	3,92	5,22

Výťažok bol 60 %.

P r í k l a d 4

Do temperovanej reakčnej nádoby /40 °C/ sa vloží 0,09 až 0,1 g 0,8 f trifenylyfosfánu Ph_3P , 0,44 g rodanidu draselného, 0,13 cm^3 93 %-nej H_2SO_4 a 30 cm^3 acetonitrilu a za stáleho miešania sa privádza O_2 .

Oxidácia Fe^{O} na Fe^{III} a Ph_3P na Ph_3PO trvala 10 hodín. Po odfiltrovaní vylúčeného K_2SO_4 , prípadne nezreagovaných východiskových látok, z filtrátu vykryštalizovali fialové kryštáliky zloženia $\text{Fe}/\text{NCS}/_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$. Po rekryštalizácii a vysušení sa látka podrobila analýze.

Výsledky analýz:

	Fe	C	H	N
vypočítané %/	7,099	59,54	3,84	5,34
nájdené %/	7,09	59,45	3,80	5,30

Výťažok bol 85 %.

P r í k l a d 5

Do temperovanej nádoby /50 °C/ vypláchnutej kyslíkom sa vloží $5 \cdot 10^{-4}$ mól FeCl_2 , $1,5 \cdot 10^{-3}$ mól KSCN , 10^{-3} mól Ph_3P a po pripojení k aparátúre na meranie spotreby dikyslíka sa nadávkuje $5 \cdot 10^{-4}$ mól HCl v 10 cm^3 acetonitrilu.

Sledovaním závislosti spotreby dikyslíka od času sa zistilo, že oxidácia trvala 140 min. Po odfiltrovaní vedľajšieho produktu /KCl/ z roztoku vykryštalizoval komplex $\text{Fe}(\text{NCS})_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$.

P r í k l a d 6

Do reakčnej banky obsahujúcej bezvodný chlorid železnatý /0,07 g/, rodanid draselný /0,07 g/ a 0,27 g trifenylofosfánu sa pridá 10 cm^3 acetonitrilu a za prístupu O_2 a miešania sa reakčná zmes zahrieva pri 50 °C 3 hodiny.

Po odfiltrovaní vedľajších produktov /KCl a Fe_2O_3 / sa z filtrátu vyizoloval komplex $\text{Fe}(\text{NCS})_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$. Po rekryštalizácii a vysušení získané fialové kryštálky podrobili analýze.

Výsledky analýz:

	Fe	C	H	N
vypočítané /%/	7,099	59,54	3,84	5,34
nájdene /%/	7,13	59,92	3,91	5,24

Výťažok bol 50 %.

Identifikácia preparátov podľa 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 trifenylofosfánoxidu Ph_3PO , ktorý má štyri absorpčné pásy s maximom absorpcie v oblasti 254, 260, 265 a 272 nm v acetonitrilovom roztoku.

Prítomnosť koordinovaného Ph_3PO vo vzorke sa dokázala meraním infračervených spektier / $\bar{\nu}_{\text{P-O}} = 1143 \text{ cm}^{-1}$ /. Pre nekoordinovaný Ph_3PO je $\bar{\nu}_{\text{P-O}} = 1190 \text{ cm}^{-1}$.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy bis /trifenylofosfánoxid/tritiokyanátoželezitého komplexu vzorca $\text{Fe}(\text{NCS})_3/\text{Ph}_3\text{PO}/_2$, 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 tiokyanátmi alkalických kovov a trifenylofosfánom v mólovom pomere 1 : 3 : 2 acetonitrile za prítomnosti dikyslíka pri teplotách 20 až 80 °C.