

Einfluß von Liganden in Eisen(III)-Komplexen auf die katalytische Oxidation von Triphenylphosphin mit Dioxygen

V. VANČOVÁ, I. ONDREJKOVIČOVÁ und G. ONDREJOVIČ

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule,
CS-812 37 Bratislava

Eingegangen am 4. Mai 1982

Zur Publikation angenommen am 27. April 1983

Triphenylphosphin (PPh_3) wird in Acetonitrillösung mit Dioxygen in Anwesenheit von Eisen(III)-Verbindungen des Typs FeX_3 und $\text{FeX}_3(\text{OPPh}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$) als Katalysatoren, bei mäßig erhöhter Temperatur zu Triphenylphosphinoxid (OPPh_3) oxidiert. Die Geschwindigkeit der Oxidation von PPh_3 zu OPPh_3 hängt vom Charakter des im Komplex gebundenen Liganden X ab und wächst in Abhängigkeit von X in der Ordnung $\text{Cl} < \text{NCS} < \text{Br}$. Die Oxidationsgeschwindigkeit wird durch eine Verschiebung des Komplexgleichgewichtes in Richtung von $[\text{FeX}_n]^{3-n}$ ($n = 4-6$) wesentlich verringert.

Triphenylphosphine (PPh_3) in acetonitrile solution undergoes oxidation with dioxygen in the presence of iron(III) compounds of the type FeX_3 and $\text{FeX}_3(\text{OPPh}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$) as catalysts at moderately increased temperature, to give triphenylphosphine oxide (OPPh_3). The rate of oxidation of PPh_3 to OPPh_3 depends on the nature of the ligand X bonded in the complex. It increases depending on X in the order of $\text{Cl} < \text{NCS} < \text{Br}$. A shifting of the equilibrium of the complexes towards $[\text{FeX}_n]^{3-n}$ ($n = 4-6$) makes the oxidation rate essentially decrease.

Трифенилфосфин (PPh_3) в ацетонитриле подвергается окислению молекулярным кислородом в присутствии соединений Fe(III) типа FeX_3 и $\text{FeX}_3(\text{OPPh}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$), выступающих в роли катализаторов при умеренно повышенной температуре, с образованием трифенилфосфиноксида (OPPh_3). Скорость окисления PPh_3 до OPPh_3 зависит от природы лиганда X , входящего в комплекс. Она увеличивается в зависимости от X в ряду $\text{Cl} < \text{NCS} < \text{Br}$. Сдвиг равновесия в сторону образования комплексов $[\text{FeX}_n]^{3-n}$ ($n = 4-6$) ведет к значительному понижению скорости окисления.

In einer früheren Arbeit wurde festgestellt [1], daß die Reaktion einer Acetonitrillösung von FeCl_3 und PPh_3 mit O_2 bei erhöhter Temperatur zur Bildung des Komplexes $\text{FeCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$ führt. Wird ein Überschuß von PPh_3 verwendet, entsteht außer $\text{FeCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$ auch freies OPPh_3 . Die Eisen(III)-Verbindung katalysiert die Oxidation von PPh_3 .

Das Studium der katalytischen Oxidation von PPh_3 zu OPPh_3 mittels Dioxygen in Anwesenheit von Komplexen der Übergangsmetalle als Katalysatoren, ergab, daß Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{PPh}_3)_4]$, wobei $\text{M} = \text{Ni}$ und Pd , eine höhere katalytische Aktivität aufweisen [2, 3]; gleicherweise wirken die Komplexe von Ruthenium, z. B. $[\text{Ru}(\text{NCS})(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ [4, 5], Iridium $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [6], Rhodium $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ [7], Kobalt $[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{PMe}_2\text{Ph}_3)]$ [8] und Molybdän $[\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{NCR}_2)_2]$ [9]. Von den Eisenkomplexen sind es die Verbindungen $(\text{Ät}_4\text{N})_2[\text{Fe}(\text{mnt})_3]$, $(\text{Ät}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{mnt})_2]$ ($\text{mnt} = \text{cis-1,2 Dicyanoäthylen-1,2 Dithiolat}$) [10] und der Porphyrinkomplex $\text{PFe}(\text{II})$, wobei P das Porphyrindianion bezeichnet [11].

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Studium der katalytischen Aktivität von Eisen(III)-Verbindungen des Typs FeX_3 und $\text{FeX}_3(\text{OPPh}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$), bei der katalytischen Oxidation von PPh_3 zu OPPh_3 mittels Dioxygen in Acetonitrillösung. Zweck des Studiums war es, den Einfluß von Liganden X auf die Oxidationsgeschwindigkeit von PPh_3 zu untersuchen.

Experimenteller Teil

Chemikalien und analytische Verfahren

FeCl_3 wurde durch Reaktion von Pulvereisen mit Cl_2 dargestellt [12]. FeBr_3 wurde von der Fa. Cerac/Pure Inc., USA geliefert.

Die Acetonitrillösung von $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ wurde durch Vermischen von Acetonitrillösungen von FeCl_3 und KSCN im Stoffmengenverhältnis von 1:3 erhalten. Das verbleibende KCl wurde nach Abkühlung abfiltriert.

PPh_3 purum (Lachema, Brno) wurde durch Aktivkohle in Acetonlösung und nachfolgendem Filtrieren gereinigt. Das PPh_3 wurde mit Wasser aus dem Filtrat gefällt und bei 105°C getrocknet.

Acetonitril p. a. (Apolda, DDR) wurde nach Trocknen mit CaH_2 rektifiziert. Die entnommene Fraktion hatte ihren Siedepunkt bei $81,5^\circ\text{C}$.

Die Reinheit von PPh_3 wurde durch den Schmelzpunkt und die Elementaranalyse kontrolliert. Die Zusammensetzung der Katalysatoren wurde mittels komplexometrischer Bestimmung des $\text{Fe}(\text{III})$ -Gehaltes mit Chelaton 3 auf Sulfosalizylsäure geprüft; der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurde mittels Elementaranalyse ermittelt. Zur Bestimmung des Chlorid- und Bromidgehaltes wurde die argentometrische Methode mit der potentiometrischen Indikation des Äquivalenzpunktes angewandt.

Darstellung der Komplexe FeX₃(OPPh₃)₂

Die Komplexe von FeX₃(OPPh₃)₂ (X = Cl, Br, NCS) wurden durch eine Reaktion von FeX₃ mit PPh₃ im Stoffmengenverhältnis von 1 : 2, in Anwesenheit von Dioxygen dargestellt. Die Reaktion verlief in Acetonitrillösung der Konzentration 0,1 bis 5 · 10⁻⁴ mol dm⁻³ bei Temperaturen bis zu 80 °C. Nach beendeter Reaktion wurden die Lösung abgekühlt, die ausgeschiedenen Kristalle wurden durch Rekrystallisation aus Benzen gereinigt und analysiert.

FeCl₃(OPPh₃)₂ (gelb)

w_i(ber.)/% : Fe 7,78, Cl 14,79, C 60,14, H 4,20

w_i(gef.)/% : Fe 7,72, Cl 14,62, C 60,40, H 4,27

FeBr₃(OPPh₃)₂ (rotbraun)

w_i(ber.)/% : Fe 6,55, Br 28,13, C 50,74, H 3,55

w_i(gef.)/% : Fe 6,49, Br 28,26, C 51,12, H 3,80

Fe(NCS)₃(OPPh₃)₂ (dunkelrot)

w_i(ber.)/% : Fe 7,10, S 12,23, C 59,54, H 3,84, N 5,34

w_i(gef.)/% : Fe 7,05, S 12,10, C 59,90, H 3,79, N 5,27

Katalytische Oxidation von PPh₃ zu OPPh₃

Die katalytische Oxidation von PPh₃ zu OPPh₃ mittels Dioxygen verlief in Anwesenheit von FeX₃ oder FeX₃(OPPh₃)₂, bei PPh₃-Überschuß, d. h. bei dem Stoffmengenverhältnis von $n_{\text{PPh}_3} : n_{\text{Fe(III)}} > 2$. Die Reaktion von FeX₃, PPh₃ und O₂ in Acetonitrillösung ergibt den FeX₃(OPPh₃)₂-Komplex nebst freiem OPPh₃. Die Isolierung von Triphenylphosphinoxid aus der Mischung mit FeX₃(OPPh₃)₂ erfolgte auf die Weise, daß das Acetonitril aus der Lösung entfernt und der erhaltene Rest in Aceton gelöst wurde. Die Acetonlösung wurde zuerst mit Aktivkohle gewaschen und nach Filtrieren wurde OPPh₃ mit Wasser ausgefällt und bei 105 °C getrocknet. Schmp. 156 °C (nach [13] 156 °C).

Der Oxidationsverlauf wurde in einem temperierten Reaktionsgefäß, das mit einer Dosiervorrichtung in Form einer Kapillare mit Metallverschluß und Silikongummi-Dichtung ausgerüstet war, untersucht. An das Reaktionsgefäß waren zwei temperierte 100 cm³-Büretten angeschlossen, verbunden mit einer Sauerstoffbombe und versehen mit Dreiweghahnen und zwei Behältern für die Verschlußflüssigkeit, die durch ein Solenoidventil in die Büretten dosiert wurde. Das Solenoidventil wurde durch ein Transistorrelais betätigt, das durch einen Gleichrichter aus dem Netz gespeist wurde. Das Relais war mit einem Quecksilber-Kontaktmanometer verbunden, das den Druck in der Apparatur kontrollierte.

10⁻⁴ Mol wasserfreies FeCl₃ oder FeBr₃, evtl. 5 cm³ 5 · 10⁻² M-Fe(NCS)₃ wurde im Reaktionsgefäß mit festem PPh₃ vermischt und auf 10 cm³ Volumen mit Acetonitril aufgefüllt. Analog wurde auch bei Verwendung von FeX₃(OPPh₃)₂-Komplexen als Katalysatoren verfahren. Der Dioxygen-Verbrauch wurde als Abhängigkeit des Meßflüssigkeitsvolumens in der Gasbürette mit der Zeit beobachtet.

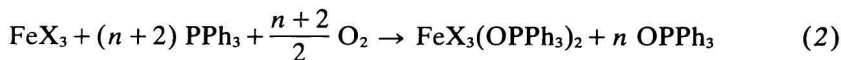
Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von FeX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$) mit PPh_3 im Stoffmengenverhältnis von $n_{\text{PPh}_3} : n_{\text{Fe(III)}} = 2$ in Acetonitril führt bei erhöhter Temperatur und in Anwesenheit von Dioxygen zur Bildung von Komplexen der Zusammensetzung von $\text{FeX}_3(\text{OPPh}_3)_2$. Im Verlauf der Reaktion wird PPh_3 zu OPPh_3 oxidiert



Diese Komplexe sind mit den durch direkte Synthese von FeCl_3 [14], FeBr_3 und $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ [15] mit OPPh_3 gewonnenen Verbindungen identisch.

Bei PPh_3 -Überschuß ($n_{\text{PPh}_3} : n_{\text{Fe(III)}} > 2$) wird das gesamte PPh_3 zu OPPh_3 oxidiert. In den Systemen $\text{FeX}_3\text{—PPh}_3\text{—Acetonitril}$ kommt es zur Bildung von $\text{FeX}_3(\text{OPPh}_3)_2$ sowie von freiem OPPh_3



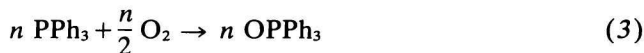
Diese Gleichung (2) definiert die katalytische Oxidation von PPh_3 zu OPPh_3 in Anwesenheit von Fe(III) -Komplexen.

Die Reaktionen (1) und (2) finden bei Temperaturen von 30—70 °C und beim atmosphärischen Druck von Dioxygen statt. Die Konzentration $c_{\text{Fe(III)}}$ in den Lösungen bewegte sich in der Spanne von $5 \cdot 10^{-2}$ — 10^{-1} mol dm⁻³.

Wie aus Gl. (2) folgt, ist es möglich bei Anwesenheit von 1 Mol des Katalysators $(n + 2)$ Mol PPh_3 zu oxidieren. Für den Katalysator $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ ist $n = 98$, so daß bis 100 Mol PPh_3 oxidiert werden kann. Die Begrenzung von $n = 98$ ist durch die Löslichkeit von PPh_3 und OPPh_3 in Acetonitril gegeben.

Als Katalysatoren wirken auch die Komplexe, die in den Systemen $\text{FeX}_3\text{—PPh}_3\text{—Acetonitril}$ im Verlauf der Oxidation gebildet werden (Gl. (2)).

Die katalytische Oxidation in Acetonitril in Anwesenheit von Phosphinoxidkomplexen von Fe(III) wird durch Gleichung (3) ausgedrückt



Die Oxidationsprodukte, deren Bildung die Gleichungen (1—3) veranschaulichen, wurden isoliert und identifiziert. Außer den Komplexen $\text{FeX}_3(\text{OPPh}_3)_2$ und OPPh_3 wurden keine anderen Reaktionsprodukte festgestellt.

Der Einfluß der Liganden X in den untersuchten Komplexen auf die Reaktionsgeschwindigkeit bis zur vollständigen Konversion von PPh_3 zu OPPh_3 wurde durch Messung des Dioxygenverbrauches untersucht.

Der Dioxygenverbrauch wird durch den Molenbruch ausgedrückt

$$x_{O_2} = \frac{n_{iO_2}}{\sum n_{iO_2}}$$

wo n_{iO_2} die Stoffmenge O_2 (Mol) verbraucht in der Zeit t_i ist, $\sum n_{iO_2}$ die Gesamtstoffmenge O_2 (Mol) verbraucht für die vollständige Oxidation von PPh_3 ist.

Wie festgestellt wurde, hängt der Verlauf der Oxidation von PPh_3 , katalysiert durch FeX_3 oder $FeX_3(OPPh_3)_2$, vom Liganden X ab, wobei die Oxidationsgeschwindigkeit, gemessen durch die Zeit, die zur vollständigen Konversion von PPh_3 zu $OPPh_3$ notwendig ist, in der Ordnung von $Cl < NCS < Br$ steigt (Abb. 1). Die gleiche Ordnung der Liganden wurde auch bei der Oxidation von PPh_3 , katalysiert durch $FeX_3(OPPh_3)_2$ -Komplexe festgestellt.

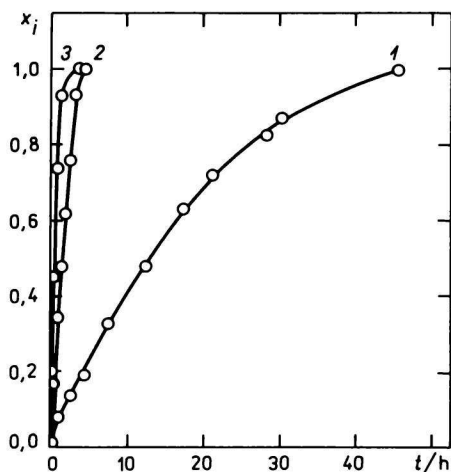


Abb. 1. Abhängigkeit des Dioxygenverbrauches von der Zeit bei der FeX_3 katalysierten Oxidation von PPh_3 zu $OPPh_3$.

$$c_{Fe(III)} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}; n_{PPh_3} : n_{Fe(III)} = 4.$$

1. $FeCl_3$; 2. $Fe(NCS)_3$; 3. $FeBr_3$.

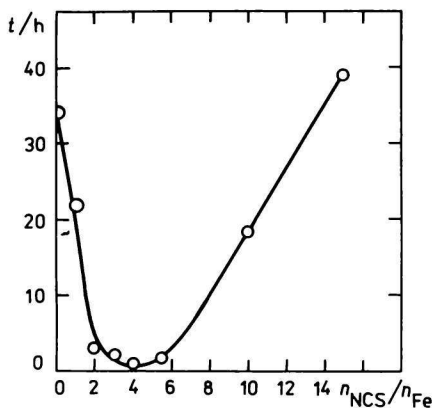


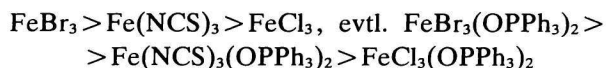
Abb. 2. Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit von PPh_3 zu $OPPh_3$ von Verhältnis $n_{NCS} : n_{Cl} : n_{Fe(III)}$.

Die Oxidationsgeschwindigkeit wurde durch die Zeit t gemessen, in der die vollständige Konversion von PPh_3 zu $OPPh_3$ erreicht wurde.

Außer von den Eigenschaften des Liganden X, der die Oxidation von PPh_3 wesentlich beeinflusst, hängt die Oxidationsgeschwindigkeit (von PPh_3) auch vom Stoffmengenverhältnis $n_X:n_{\text{Fe(III)}}$ ab. Im System Fe(III)—NCS—Cl ist die Geschwindigkeit der vollständigen Konversion von PPh_3 zu OPPh_3 bei einem Verhältnis von $n_{\text{NCS}}:n_{\text{Cl}}:n_{\text{Fe(III)}} = 4:0:1$ maximal (Abb. 2).

Schlußfolgerung

Die experimentellen Angaben zeigen, daß PPh_3 in Acetonitril durch Dioxygen in Anwesenheit von Fe(III) -Komplexen, die als selektive Katalysatoren wirken, zu OPPh_3 oxidiert wird. Die Oxidationsgeschwindigkeit hängt außer von den Eigenschaften der Liganden X ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$) auch von dem Stoffmengenverhältnis $n_X:n_{\text{Fe(III)}}$ ab. Die katalytische Aktivität der Fe(III) -Komplexe sinkt in der Ordnung



Eine Erhöhung der NCS-Ionenkonzentration in System von Thiocyanato-Eisen(III)-Komplexen, die sich durch eine verhältnismäßig hohe Aktivität auszeichnen, bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung von $[\text{Fe(NCS)}_6]^{3-}$. Durch allmähliche Sättigung der Koordinationssphäre von Fe(III) mit Thiocyanatoliganden wird das PPh_3 am Eintritt in die Koordinationssphäre gehindert. Die Oxidation verläuft wahrscheinlich in der inneren Koordinationssphäre nach erfolgter Koordination von PPh_3 an das Zentralatom. Wird das koordinations-sättigte und stabile $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$ verwendet, erfolgt im System $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}—\text{PPh}_3—\text{Acetonitril}$ überhaupt keine Oxidation.

Literatur

1. Vančová, V., Ondrejovič, G. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* 30, 86 (1976).
2. Wilke, G., Schott, H. und Heinbach, P., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 6, 92 (1967).
3. Sen, A. und Halpern, J., *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 8337 (1977).
4. Ceni, S., Fusi, A. und Caparella, G., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8, 127 (1972).
5. Cenini, S., Fusi, A. und Caparella, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33, 3576 (1971).
6. Takao, K., Fujiwara, Y., Imanaka, T. und Teranishi, S., *Bull. Chem. Soc. Jap.* 43, 1153 (1970).
7. Poddar, R. und Agarwala, U., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 9, 985 (1973).
8. Halpern, J., Goodall, G., Khare, G., Lim, H. und Pluth, J., *J. Amer. Chem. Soc.* 97, 2301 (1975).
9. Bargiacchi, M., *Thèse de docteur-ingénieur*, Paris 1976.
10. Sutin, N. und Yandell, J., *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 4847 (1973).

11. Chin, D. H., La Mar, G. N. und Balch, A. L., *J. Amer. Chem. Soc.* 102, 5945 (1980).
12. Kľučnikov, N. G., *Príručka anorganických syntéz*, S. 140. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1957.
13. Kaufman, H. C., *Handbook of Organometallic Compounds*. Van Nostrand, New York 1961.
14. Frazer, M. J., Gerrard, W. und Twaits, R., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25, 637 (1963).
15. Cotton, S. A. und Gibson, J. F., *J. Chem. Soc. A*1971, 859.

Übersetzt von T. Guttmanová