

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

GIANCARLO ALBANESI, ENRICO GAVEZZOTTI

## Reazioni di alcuni complessi cobalto-carbonili con acqua

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.6, p. 497–504.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1966\\_8\\_41\\_6\\_497\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_6_497_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>



**Chimica.** — *Reazioni di alcuni complessi cobalto-carbonili con acqua* (\*). Nota di GIANCARLO ALBANESI e ENRICO GAVEZZOTTI, presentata (\*\*) dal Socio G. NATTA.

SUMMARY. — Studies were made on the reactivity with water of the following complexes: 4,4,4-tri(cobalt-tricarbonyl) butyric acid (I), butenolidyl-dicobalt-heptacarbonyl (II) and 4,4,4-tri(cobalt-tricarbonyl) crotonic acid (III).

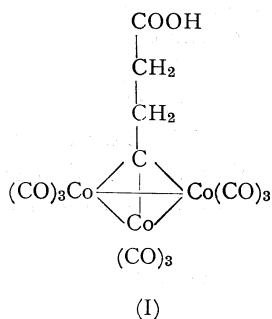
The organic products directly deriving from the degradation of the examined complexes were respectively: glutaric acid from complex (I);  $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolide from complex (II); vinyl acetic and glutaconic acids from complex (III); However, during the reactions carried out and in function of the operating conditions, complex (II) can also give complexes (I) and (III); and complex (III) can also produce complex (I). Therefore, the organic products that can be obtained from any single run, can all be those corresponding to the degradation of the relating cobalt-carbonyl complexes.

On the contrary, no direct hydrolysis reaction was observed on the examined complexes.

#### PREMESSA.

Nel quadro di uno studio intrapreso al fine di interpretare i meccanismi catalitici coinvolti nel corso delle reazioni di « idrocarbossilazione », che si possono effettuare tra acetilene, ossido di carbonio ed acqua, sotto l'azione catalitica di carbonili di cobalto [1] [2], è stata esaminata la reattività con acqua di alcuni complessi cobalto-carbonili che si possono preparare direttamente od indirettamente per reazione tra acetilene e carbonili od idrocarbonyli di cobalto.

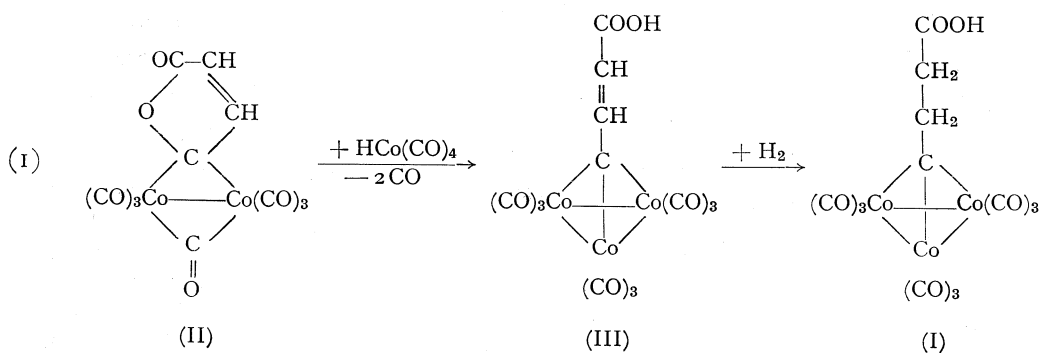
Nel corso di uno studio precedente [3] era stato isolato ed identificato, dalla miscela di reazione ottenuta in condizioni di regime durante il processo di « idrocarbossilazione » effettuato sull'acetilene, insieme ad idrocarbonyli di cobalto, il complesso acido 4, 4, 4,-tri(cobalto-tricarbonile)-butirrico (I):



(\*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(\*\*) Nella seduta del 10 dicembre 1966.

Questo complesso [I] può anche essere sintetizzato per altra via [3], precisamente a partire dal butenolidil-dicobalto-eptacarbonile [II] [4], secondo lo schema seguente (1):



cioè per reazione tra il complesso (II) ed  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  a formare l'acido 4,4,4-tri(cobalto-tricarbonile)-crotonico (III) e successiva riduzione di quest'ultimo mediante idrogeno od idrocarbonyli di cobalto.

Tenendo conto di queste inter-dipendenze, è stata esaminata separatamente la reattività con acqua dei tre complessi metallo-organici citati (I), (II) e (III).

#### PROVE EFFETTUATE.

Le reazioni tra i tre complessi in esame e l'acqua, sono state realizzate impiegando una miscela acetone-acqua, contenente circa il 25 % in volume di acqua, poiché tale è la miscela « standard » utilizzata nel processo catalitico di « idrocarbossilazione » effettuato sull'acetilene, al fine di riprodurre le condizioni operative del processo catalitico stesso.

Le esperienze sono state condotte inizialmente sotto pressioni elevate di ossido di carbonio, ma dopo avere riscontrato che i risultati erano qualitativamente analoghi, si è preferito operare in presenza di azoto sia a pressione atmosferica, a circa 60° C, che a pressioni relativamente elevate, a circa 110° C, temperatura alla quale viene condotto usualmente il processo catalitico di « idrocarbossilazione » sull'acetilene.

Alcuni saggi preliminari avevano poi indicato che, operando in presenza di acidità minerale, la reattività dei tre complessi metallo-organici in esame con acqua veniva esaltata, evitando lunghi periodi di induzione; pertanto tutte le prove sono state condotte in presenza di acidità minerale per acido solforico.

Nel corso delle esperienze relative al complesso butenolidil-dicobalto-eptacarbonile (II), si è anche esaminata l'influenza della concentrazione iniziale di acqua sull'andamento della reazione.

## RISULTATI OTTENUTI.

Le esperienze condotte sui complessi metallo-organici (I) e (III) a pressione atmosferica, e circa 60° C, rispetto a quelle condotte sotto pressione a circa 110° C, hanno indicato che, nel secondo caso, aumentava la quantità reagita di complesso inizialmente introdotto, e, a partire dal complesso (III), venivano favorite anche reazioni di riduzione precisamente la riduzione del complesso trinucleato (III), non saturo nel substrato organico, a complesso trinucleato (I) saturo: come conseguenza, a temperature e pressioni più elevate, i prodotti organici ottenuti al termine delle reazioni a partire dal complesso (III) sono stati quelli corrispondenti alla degradazione contemporanea dei due complessi metallo-organici (I) e (III) citati.

Le esperienze relative al complesso butenolidil-dicobalto-eptacarbonile (II), effettuate a pressione atmosferica e circa 60° C, hanno indicato che aumentando la concentrazione iniziale di acqua, diminuiva la quantità di complesso acido 4,4,4-tri(cobalto-tricarbonile)-crotonico (III) presente al termine delle reazioni; operando invece sotto pressione a circa 110° C, l'unico complesso trinucleato, presente al termine delle reazioni, era il complesso metallo-organico (I), saturo nel substrato organico, indicando l'intervento anche di reazioni di riduzione: i prodotti organici ottenuti al termine delle reazioni, sono stati: a pressione atmosferica e 60° C quelli corrispondenti alla degradazione contemporanea dei due complessi metallo-organici (II) e (III) e, sotto pressione a 110° C, quelli corrispondenti alla degradazione contemporanea dei tre complessi metallo-organici (I), (II) e (III).

Si è riscontrato poi, sorprendentemente, che nessuno dei tre complessi metallo-organici in esame era capace di produrre, attraverso reazioni di idrolisi dirette, quantità analiticamente apprezzabili di almeno uno degli acidi organici che sono sintetizzati invece cataliticamente nel corso del processo di « idrocarbossilazione » effettuato sull'acetilene e cioè: l'acido succinico, l'acido acrilico e l'acido propionico.

I composti organici isolati ed identificati nel corso del presente studio sono riassunti nella Tabella I, dove viene indicato anche il complesso metallo-organico dal quale possono derivare.

TABELLA I.

| COMPLESSO      | COMPOSTI ORGANICI                                                                            |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| (I) . . . . .  | acido glutarico                                                                              |
| (II) . . . . . | $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolide, acido vinil-acetico, acido glutaconico, acido glutarico |
| (III). . . . . | acido vinil-acetico, acido glutaconico, acido glutarico                                      |

A differenza dal complesso (II), i complessi trinucleati (I) e (III) sono risultati molto più reattivi con idrocarbonili di cobalto che con l'acqua, dando luogo prevalentemente ad una reazione globale di « idrocarbossilazione » su se stessi, con formazione di prodotti organici aventi un atomo di carbonio in più rispetto al substrato organico di partenza quali, rispettivamente per i due complessi, l'acido glutarico e l'acido glutaconico.

Inoltre durante le reazioni con acqua dei complessi metallo-organici (II) e (III), si è notato sviluppo di anidride carbonica insieme all'ossido di carbonio.

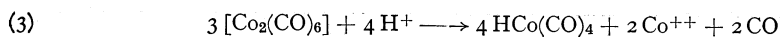
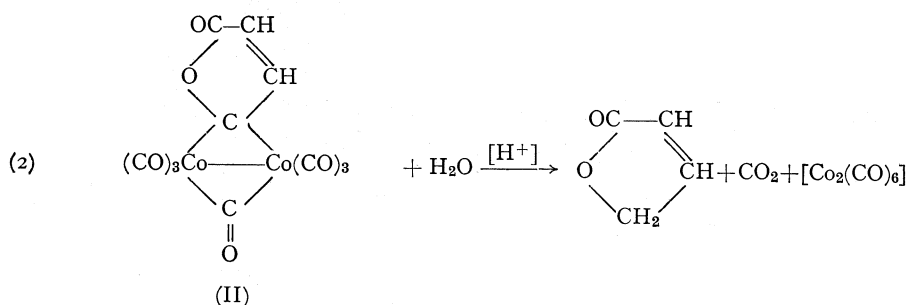
Lo studio effettuato ha indicato così che i tre complessi cobalto-carbonili esaminati possono essere coinvolti in reazioni di riduzione, di idrogenolisi e di « idrocarbossilazione », ma non subiscono reazioni dirette di idrolisi in modo apprezzabile; queste evidenze sperimentali inducono a pensare che nessuno dei tre complessi menzionati abbia un ruolo determinante nel meccanismo catalitico coinvolto durante il processo di « idrocarbossilazione » che si può effettuare sull'acetilene.

#### DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

I risultati ottenuti non sono sufficienti per interpretare esattamente tutte le possibili reazioni che avvengono quando i complessi cobalto-carbonili esaminati vengono trattati con acqua.

Tuttavia è possibile mettere in evidenza alcuni passaggi particolarmente interessanti.

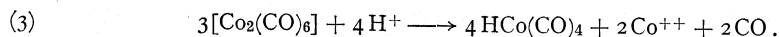
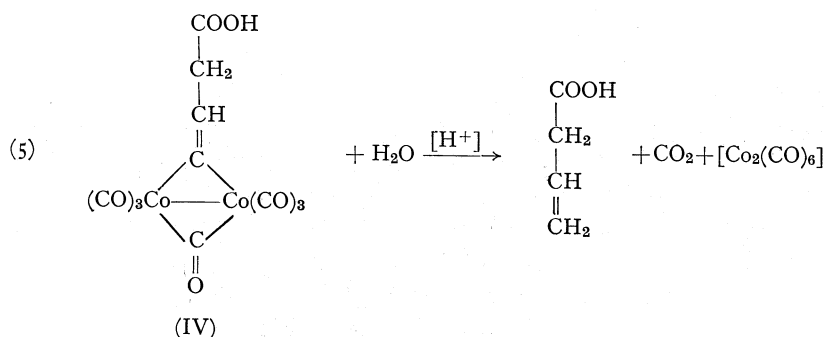
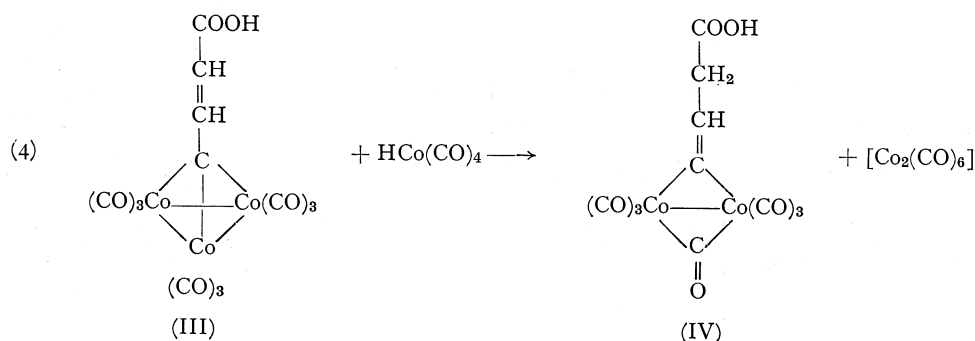
La formazione del  $\Delta^{\alpha,\beta}$  butenolide, a partire dal complesso butenolidil-dicobalto-eptacarbonile (II), può essere messa in relazione con lo sviluppo di anidride carbonica, osservato nel corso delle reazioni, secondo lo schema seguente:



dove la reazione (2) costituisce probabilmente il passaggio iniziale che permette di ottenere, partendo dal complesso (II) e attraverso la reazione (3), gli idrocarbonili di cobalto necessari alle ulteriori trasformazioni dello stesso complesso [II], tra le quali la formazione dell'acido 4,4,4-tri(cobalto-tricar-

bonile)-crotonico (III) e dell'acido 4,4,4-tri(cobalto-tricarbonile)-butirrico (I) secondo lo schema (1) menzionato in precedenza.

In modo analogo si può correlare la formazione dell'acido vinil-acetico con lo sviluppo di anidride carbonica, come si riscontra nelle reazioni tra complesso (III) ed acqua: si può pensare in questo caso ad una trasformazione del complesso trinucleato (III), per reazione con idrocarbonili di cobalto, in un ipotetico complesso (IV) avente un gruppo CO a ponte e capace di reagire successivamente con acqua, in modo analogo al complesso cobalto-carbonile (II), secondo lo schema seguente:



Nella reazione (4) si avrebbe un passaggio di idrogenolisi realizzato dall' $\text{HCo}(\text{CO})_4$  sopra un legame  $\text{Co}-\text{C}$ , accompagnato da una prototropia  $\gamma-\alpha$  nel gruppo acido crotonico del complesso (III).

I risultati sperimentali acquisiti sino ad ora non permettono invece di chiarire gli stadi iniziali di reazione, quando si trattano i complessi trinucleati (I) e (III), stadi che devono condurre alla formazione degli idrocarbonili di cobalto necessari per le ulteriori trasformazioni, come pure non è possibile ancora interpretare il meccanismo di « idrocarbossilazione » che, a partire dai complessi trinucleati (I) e (III), conduce rispettivamente all'acido glutarico ed all'acido glutaconico.

## PARTE SPERIMENTALE.

*Reazioni del complesso (I).*

Si riporta una tipica esperienza: g 3 di complesso (I), ricristallizzati da benzene, vengono disciolti in  $\text{cm}^3$  160 di una miscela acetone-acqua, contenente il 25 % in volume di acqua e  $\text{cm}^3$  2 di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.

La miscela è caricata in una autoclave di acciaio inossidabile, provvista di agitazione basculare, della capacità di  $\text{cm}^3$  320; si porta la pressione a 50 atm con azoto dopo avere scacciata l'aria. Si riscalda a  $110^\circ\text{C}$  per 6 h, con agitazione.

La miscela di reazione, scaricata a freddo, viene filtrata, ottenendo g 3,6 di sali inorganici di cobalto. Si diluisce con due volumi di acqua e ghiaccio, insolubilizzando una quantità non ponderabile di complesso (I) non reagito.

Si estrae con etere in perforatore per 72 h e dall'estratto etero, dopo avere allontanato i solventi, si ottengono circa g 0,3 di prodotto solido debolmente colorato in giallo dal quale, si recupera acido glutarico puro (p.f. =  $95-96^\circ\text{C}$ ), analizzato mediante analisi spettroscopica I.R.

*Reazioni del complesso (II).*

Si riportano due esempi di prove effettuate a pressione atmosferica e sotto pressione, in presenza di azoto:

a) g 10 di complesso (II), ricristallizzati da isoottano, vengono disciolti in  $\text{cm}^3$  180 di acetone, utilizzando un pallone di vetro della capacità di  $\text{cm}^3$  500, provvisto di condensatore, gocciolatore e valvola a mercurio.

Si scaccia l'aria con azoto e si riscalda all'ebollizione, aggiungendo lentamente, dal gocciolatore, una miscela di  $\text{cm}^3$  120 di acetone,  $\text{cm}^3$  10 di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. e  $\text{cm}^3$  25 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Si nota immediato sviluppo di gas che viene analizzato, riscontrando presenza di anidride carbonica. Si bolle a ricadere per 4 h.

La miscela di reazione, raffreddata, viene diluita con due volumi di acqua e ghiaccio; si filtra il prodotto insolubilizzato, ottenendo g 1,5 di complesso (III) (analisi spettroscopica I.R.).

Il filtrato viene neutralizzato con soluzione di  $\text{NaHCO}_3$  al 5 %; si allontana parte dell'acetone sotto vuoto e quindi si estrae con etere in perforatore per 24 h.

Dall'estratto etero, allontanati i solventi, si ottengono g 1,0 di  $\Delta^{\alpha,\beta}$  butenolide, analizzato mediante analisi spettroscopica I.R. [5].

Le acque di estrazione vengono acidificate con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e nuovamente estratte con etere in perforatore per 72 h.

Dall'estratto etero si ottengono circa g 1,5 di prodotti grezzi dai quali, per distillazione, si recuperano circa g 0,1 di acido vinil-acetico, analizzato mediante analisi spettroscopica I.R.; l'acido vinil-acetico ottenuto viene anche isomerizzato ad acido crotonico per ebollizione con soda caustica [6] ed

analizzato mediante cromatografia su carta Wathmann n. 1, eluente etanolo al 95 %:  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. (100 : 1,5) evidenziando con soluzione acida di  $\text{KMnO}_4$  e confrontando con campione puro.

Il residuo solido precedente viene poi trattato con benzene all'ebollizione, ottenendo una frazione solubile dalla quale si separa acido glutarico (circa g 0,5 con p.f. = 95–96°C), mentre il residuo insolubile (circa g 0,7), per sublimazione a 70°C a 0,3 mmHg, permette la separazione dell'acido glutarico-trans (p.f. = 131–135°C), analizzato mediante analisi spettroscopica I.R. e mediante cromatografia su carta Wathmann n. 1, eluente *n*-pentanolo: acido formico 1,5 N (1 : 1), sviluppo con soluzione acida di  $\text{KMnO}_4$  e confronto con campione puro.

b) g 15 di complesso (II), ricristallizzati da isoottano, vengono trattati in una autoclave di acciaio inox, capacità  $\text{cm}^3$  320, agitazione basculare, con una miscela di  $\text{cm}^3$  160 di acetone-acqua al 25 % in volume di acqua, contenente  $\text{cm}^3$  10 di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.

Scacciata l'aria, si porta la pressione a 50 atm con azoto e si riscalda a 110°C per 6 h, con agitazione.

A freddo la miscela di reazione viene scaricata, diluita con due volumi di acqua e ghiaccio, ottenendo, per insolubilizzazione, g 0,8 di complesso (I) (analisi spettroscopica I.R.).

Il filtrato viene neutralizzato con una soluzione di  $\text{NaHCO}_3$  al 5 %, si allontana parte dell'acetone sotto vuoto e quindi si estrae in perforatore con etere per 24 h. Dall'estratto eterico si recuperano circa g 0,1 di  $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolide (analisi spettroscopica I.R.).

Le acque di estrazione, acidificate con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vengono estratte nuovamente con etere in perforatore per 72 h.

Dall'estratto eterico si ottengono circa g 1,7 di prodotti grezzi dai quali, con le tecniche descritte negli esempi precedenti, si isolano, quantità minime di acido vinil-acetico e di acido glutarico, mentre la maggior parte è costituita da acido glutarico (p.f. = 95 ÷ 96°C) con bis-*p*-bromo-fenocilestere p.f. = 137°C (da etanolo).

#### *Reazioni del complesso (III).*

a) g 5 di complesso (III), ricristallizzati da benzene, vengono disciolti in  $\text{cm}^3$  150 di acetone, utilizzando una apparecchiatura in vetro analoga a quella descritta in precedenza, si addiziona all'ebollizione una miscela di  $\text{cm}^3$  150 di acetone,  $\text{cm}^3$  10 di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. e  $\text{cm}^3$  6 di acqua. Si riscalda e ricadere per 6 h, notando un debolissimo sviluppo di gas.

A freddo la miscela di reazione viene diluita con due volumi di acqua e ghiaccio, ottenendo, per insolubilizzazione, g 3 di complesso (III) inalterato.

Dopo avere allontanato parte dell'acetone sotto vuoto, si neutralizza con soluzione di  $\text{NaHCO}_3$  al 5 % e si estrae con etere in perforatore per 24 h.

Dalla frazione eterica, allontanati i solventi, rimane un residuo imponderabile.

Le acque di estrazione, dopo acidificazione con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vengono nuovamente estratte in perforatore con etere per 72 h.

Dall'estratto etero si ottengono circa g 0,1 di prodotti grezzi dai quali si distilla una frazione liquida che, all'analisi spettroscopica I.R., risulta essere acido vinil-acetico mentre la parte solida, analizzata mediante cromatografia su carta Wathmann n. 1, eluente *n*-pentanolo : acido formico 1,5 M (1 : 1), sviluppo con soluzione acida di  $\text{KMnO}_4$  e confronto con campione puro risulta essere essenzialmente acido glutaconico (p.f. =  $127 \div 136^\circ$ ).

b) g 21 di complesso (III), ricristallizzati da benzene, vengono trattati in una autoclave di acciaio inox della capacità di  $\text{cm}^3$  300, con riscaldamento in bagno ad olio e senza agitazione, con  $\text{cm}^3$  200 di una miscela acetone-acqua di 25 % in volume di acqua, contenente  $\text{cm}^3$  2 di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.

Scacciata l'aria, si porta la pressione a 48 atm con azoto e si riscalda a  $110^\circ$  per 6 h.

Dopo raffreddamento, la pressione risulta essere 65 atm. I gas scaricati vengono analizzati riscontrando presenza di anidride carbonica.

La miscela di reazione viene filtrata ottenendo circa g 11 di sali inorganici di cobalto.

Si diluisce il filtrato con due volumi di acqua e ghiaccio, ottenendo, per insolubilizzazione, g 3 di complesso (I).

Allontanato parte dell'acetone sotto vuoto, si neutralizza con soluzione di  $\text{NaHCO}_3$  al 5 % e si estrae con etere in perforatore per 24 h.

L'estratto etero, allontanati i solventi, non produce un residuo ponderabile.

Le acque di estrazione, dopo acidificazione con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vengono nuovamente estratte con etere in perforatore per 144 h.

Allontanati i solventi dall'estratto etero, si ottengono circa g 3 di prodotti grezzi.

Questi vengono esterificati con diazometano e gli esteri metilici ottenuti vengono analizzati mediante gas-cromatografo Perkin-Elmer 116, colonna di polidietilenglicolsuccinato, a due temperature:  $69^\circ\text{C}$  e  $141^\circ\text{C}$ , verificando la presenza di acido vinil-acetico ed acido glutarico in un rapporto di circa 1 : 100.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA e P. PINO, Brev. Scizz. 333.913 (1958).
- [2] G. NATTA e G. ALBANESI, «Chimica e Industria», 48, 1157 (1966).
- [3] G. ALBANESI e E. GAVEZZOTTI, «Chimica e Industria», 47, 1322 (1965).
- [4] H. W. STERNBERG, I. G. SHUKYS, C. DELLE DONNE, R. MARKBY, R. A. FRIEDEL e I. WENDER, «J. Am. Chem. Soc.», 81, 2339 (1959).
- [5] R. J. D. SMITH, R. M. JONES, «J. Com. Chem.», 37, 2092 (1959).
- [6] E. H. ROOD, *The Chemistry of carbon compounds*, vol. I<sup>a</sup> pag. 634 Elsevier. Amsterdam (1951).