

REPUBBLICA ITALIANA
Ministero
dell'Industria e del Commercio
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 609886

u 232

Classe

C01g

Montecatini - Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Raffaele Ercoli e Fausto Calderazzo

Data di deposito: 23 aprile 1959
Data di concessione: 3 ottobre 1960

COPIA DA CONSERVARE
IN CARTELLINA

Composti contenenti il gruppo vanadio-esacarbonilico e procedimento
per la loro preparazione

Il presente brevetto ha per oggetto composti del vanadio finora sconosciuti, contenenti il gruppo vanadio-esacarbonilico [V (CO)₆]. Più particolarmente ha per
5 oggetto il vanadio esacarbonile VCO₆ e composti che contengono l'anione esacarbonil-vanadato, [V (CO)₆]⁻, salificato con cationi semplici o complessi.
Sino ad ora non erano conosciuti composti in cui un atomo di vanadio fosse legato coordinatamente a sei molecole di ossido di carbonio: erano noti soltanto carbonili di metalli di transizione aventi numero atomico eguale o superiore a 24.
15 D'altronde considerazioni relative alla configurazione elettronica di un ipotetico esacarbonile di vanadio [V (CO)₆]_n lasciavano molti dubbi sulla possibilità di isolare un esacarbonile di questo metallo,
20 così come di metalli a numero atomico inferiore.
Noi abbiamo invece trovato che per carbonilazione di molti composti del vanadio è possibile ottenere sali in cui il vanadio è presente in un anione [V (CO)₆]⁻, dai quali, con opportune operazioni, si può arrivare a separare il vanadio esacarbonile, elettricamente neutro.
25 La carbonilazione del vanadio, sotto forma di composti semplici e comunemente accessibili, può essere ottenuta per reazione di detti composti, in soluzione o in sospensione in solventi organici inerti, con ossido di carbonio o sue miscele con
35 idrogeno, con l'ausilio di sistemi riducen-

ti costituiti da metalli più elettropositivi del vanadio, o loro derivati aventi proprietà riducenti, ed ammine organiche.
I composti del vanadio utilizzabili in questo processo sono per esempio i sali
40 contenenti il vanadio come catione, o come costituente di un catione, in qualunque stato di ossidazione.
Si possono così adoperare gli alogenuri VX_n, dove n = 2,3,4,5 ed X = Cl, Br, I, 45
gli ossialogenuri VOX_n, dove n = 1,2,3 ed X = Cl, Br, I oppure altri sali inorganici di vanadio e di vanadile; sali di vanadio o di vanadile di anioni organici, come per es. acetati, propionati, butirrati, etilesanoati, naftenati, ecc. e complessi, come
50 per es. con β-dichetoni, come gli acetilacetoni, e complessi in cui il vanadio a bassa valenza è legato a gruppi organici coordinati, come ciclopentadienile, benzolo, α, α' dipiridile ecc. I sistemi riducenti sono preferibilmente del tipo metallo-ammina, costituiti per es. da:
60 a) metalli molto elettropositivi (elettro-negatività inferiore a 1.6 nella scala di Pauling), come sodio, potassio, litio, berillio, magnesio, calcio, zinco, alluminio, o, preferibilmente, loro miscele, oppure leghe, fra loro o con altri metalli, loro idruri o alchil-idruri, e:
65 b) basi azotate anidre, preferibilmente terziarie, come la piridina, la chinolina e loro omologhi, trialchil-ammine alifatiche e in genere ammine della formula generale NR₁R₂R₃ dove gli R possono essere
70

40
45
50
55
60
65
70

indifferentemente radicali idrocarburici alchilici, cicloalchilici o arilici, eguali o diversi.

5 La presenza di attivatori contenenti alogeno è necessaria; si possono all'uopo usare alogeni elementari, specie jodio, alogenuri dei metalli riducenti su elencati o, in genere, alogenuri, inorganici od
10 organici, capaci di trasferire alogeno sui metalli stessi. Si prestano all'uopo gli alogenuri di metalli dei gruppi dal IV all'VIII del sistema periodico e gli alogenuri alchilici, cicloalchilici o arilici. Se si usano composti di vanadio contenenti
15 alogeni, l'aggiunta dell'attivatore può essere evitata.

20 Come mezzo di reazione può essere usata la stessa base organica, come la piridina, oppure un diluente inerte, come per es. un idrocarburo alifatico o aromatico, o, meglio, un etere preferibilmente alifatico.

25 La carbonilazione avviene, come detto, per azione di ossido di carbonio, di sue miscele con idrogeno, o con gas inerti, come azoto, ecc., a temperature nell'ambito 50°-250°, preferibilmente 80°-150°, e sotto pressioni superiori a 10 atm., preferibilmente superiori a 50 atmosfere; la reazione viene preferibilmente continuata sino a che non si ha più assorbimento di
30 ossido di carbonio.

35 La miscela complessa che si ottiene alla fine della reazione contiene in generale, accanto ai composti contenenti il gruppo vanadio esacarbonilico, che si comportano come sali dell'anione $[V(CO)_6]^-$, i sali formati dai metalli o composti metallici usati come riducenti, con l'anione inizialmente legato al composto di vanadio di partenza (oltre all'eventuale metallo o composto metallico riducente in eccesso). Dopo evaporazione totale o parziale, preferibilmente a pressione ridotta, del solvente e/o della base azotata impiegati, che vengono così recuperati, si ottiene un residuo, che, allo scopo di ottenere i prodotti desiderati, deve essere ulteriormente lavorato, in assenza di ossigeno. Dal
50 residuo, contenente composti esacarbonilvanadici, di tipo ionico, questi possono essere separati per estrazione con adatti solventi, come p. es. basi amminiche, previa eventuale breve lavaggio con poca acqua e/o etere.
55

60 Dalle soluzioni amminiche così ottenute si possono preparare composti vari contenenti l'anione $[V(CO)_6]^-$, p. es. per precipitazione con adatti cationi e per reazioni di scambio ionico.

I possibili sali dell'anione esacarbonilvanadato possono essere rappresentati con le formule generali:

$Me^+ [V(CO)_6]^-$ dove Me^+ è un catione monovalente positivo come ad esempio Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Cu^+ , Tl^+ , Hg^+ , NH_4^+ , NR_4^+ , etc.; $Me^{++} [V(CO)_6]^-$

dove Me^{++} è un catione bivalente positivo come ad esempio Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} , Hg^{++} , Zn^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} , Cr^{++} , Mn^{++}

etc. Catione trivalenti Me^{+++} o tetravalenti Me^{++++} che abbiano scarse proprietà ossidanti possono dar luogo a sali facilmente idrolizzabili. Particolare interesse, per la facilità di preparazione, presentano i sali di cationi complessi in cui il catione è coordinato a base azotate come ammoniaca, ammine alifatiche, piridina, α - α' bipyridine, o-fenantrolina, diammine alifatiche come l'etilendiammina etc. Tali cationi sono rappresentabili con la formula generale $Me(B)_n^{+x}$ dove Me è un metallo (come ad es. Ni), B è una base azotata contenente uno o più atomi di azoto, n il numero di molecole di base azotata coordinate al catione (spesso 2,3,4,6) ed x la valenza elettrostatica del catione complesso (spesso 2 o 3). Soluzioni acquose contenenti l'anione $[V(CO)_6]^-$ possono essere preparate anche direttamente per trattamento del residuo originario con soluzioni acquose di idrossidi alcalini e successiva filtrazione.

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

Dalla miscela ottenuta per acidificazione del grezzo, il vanadio esacarbonile, grazie alla sua volatilità, può essere separato anche per trascinalamento in fase vapore con una corrente di gas inerte, come azoto, ossido di carbonio o idrogeno.

Esso può essere purificato per sublimazione a pressione ridotta (10-100 Torr) a temperatura compresa fra 40° e 60°. Il

120

<p>vanadio esacarbonile è un solido cristallino di odore sgradevole caratteristico; espuesto all'aria si decompone rapidamente, talvolta accendendosi spontaneamente; riscaldato in azoto si decompone, senza fondere, al disopra dei 70°. E' molto volatile, e ciò fa presumere che sia, almeno in prevalenza, monomero. Tuttavia, per analogia con i carbonili di altri metalli, come il manganese e il cobalto, aventi numero atomico dispari, si può presumere che esista anche in forma dimerica $[V(CO)_6]_2$ e che possa fornire un idrocarbonile $HV(CO)_6$.</p> <p>Il vanadio esacarbonile è poco solubile in idrocarburi e moderatamente solubile negli eteri alchilici. Le sue soluzioni sono in generale poco stabili; l'esame all'infrarosso di una soluzione in n-eptano (concentrazione 0,2%, spessore della cella 0,5 mm) rivela una banda intensa a 5.075 μ, corrispondente a 1970 cm^{-1}, caratteristica dei gruppi CO nei metallo carbonili.</p> <p>Il vanadio esacarbonile reagisce con molti composti organici, come le ammine e gli alcoli. Se lo si tratta con un eccesso di jodio in solventi organici, esso libera 6 moli di CO per ogni atomo di vanadio.</p> <p>Dalle sue soluzioni in solventi organici è possibile, attraverso reazioni di diverso tipo (ad es. dismutazioni o riduzioni) trasformarlo in anioni carbonilvanadati, ad es. $[V(CO)_6]^-$, che possono sussistere in soluzione, od essere precipitati come sali di cationi pesanti. Fra le reazioni che portano alla formazione di anioni di questo tipo si possono considerare: la riduzione con amalgama di sodio, per preparare soluzioni acquose di esacarbonilvanadato sodico, o la dismutazione provocata da soluzioni acquose alcaline o da altri agenti fortemente elettroni donatori, in analogia con quanto è noto dalla chimica del cobalto ottacarbonile. In particolare la tendenza del vanadio esacarbonile a formare il corrispondente anione esacarbonilvanadato è dimostrato dalla reazione di dismutazione che si verifica per semplice trattamento della soluzione terrea del composto con soluzioni acquose di cloruro di Ni (o fenantrolina₃). In tal caso infatti circa il 50% del $V(CO)_6$ impiegato viene trasformato in anione $[V(CO)_6]^-$ che precipita come Ni (fenantrolina)₃ $[V(CO)_6]_2$. Il vanadio esacarbonile, ed i suoi composti contenenti carbonilvanadati presentano interessanti possibilità di impiego come catalizzatori di diverse sintesi organiche, come la carbonilazione con CO e idro-</p>	<p>geno o composti a idrogeno mobile, la polimerizzazione di composti insaturi, ecc. Un altro interessante impiego del vanadio esacarbonile è legato alla sua labilità termica, per cui esso è facilmente decomponibile, con formazione di vanadio metallico, su supporti porosi, come allumina, silice, farina fossile, ecc., consentendo così la preparazione di masse catalitiche al vanadio.</p> <p>Tutte le operazioni descritte nell'esemplificazione sono state eseguite in atmosfera di azoto.</p> <p style="text-align: center;">ESEMPIO 1</p> <p>In un'autoclave oscillante di acciaio inossidabile della capacità di 500 cm^3 vengono introdotti:</p> <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 80%;">VCl₃ anidro</td> <td style="text-align: right;">g. 15,7</td> </tr> <tr> <td>Mg polvere</td> <td style="text-align: right;">g. 7,5</td> </tr> <tr> <td>Zn polvere</td> <td style="text-align: right;">g. 20,0</td> </tr> <tr> <td>Piridina</td> <td style="text-align: right;">g. 220,0</td> </tr> <tr> <td>Iodio</td> <td style="text-align: right;">g. 1,0</td> </tr> </table> <p>Dopo allontanamento dell'aria e lavaggio con azoto, si comprime nell'autoclave ossido di carbonio fino alla pressione di 150 atmosfere. L'autoclave viene posta in agitazione e quindi riscaldata a 130-150°C per 18 ore: si osserva in questo tempo una progressiva diminuzione della pressione, da 225 a 180 atmosfere. Dopo raffreddamento ed allontanamento dei gas, il contenuto dell'autoclave viene raccolto in atmosfera di azoto e decantato dai metalli ancora presenti. Si recupera la piridina mediante evaporazione nel vuoto, si sospende il residuo ottenuto in etere etilico e si tratta a freddo con 200 cm^3 di acido solforico 4 N. Si lava l'estratto etero, si essicca su solfato sodico e si distilla l'etere, dapprima a pressione ordinaria, e, in ultimo, a temperatura ambiente, a pressione ridotta. Il residuo solido viene sublimato a 60-70°C a 20 torr. Si ottengono in tal modo 8 grammi di vanadio esacarbonile come solido di colore verde blu, di odore molto sgradevole. Resa rispetto al vanadio impiegato: 36%. Analisi: 0,117 g del composto vengono decomposti quantitativamente con iodio in un apparecchio adatto alla misura gas-volumetrica del gas sviluppato. Si ottengono 71,3 Ncm^3 di gas, che all'analisi cromatografica risulta essere CO puro. (CO teorico per $V(CO)_6$: 72,1 N. cm^3). Sul residuo proveniente dalla determinazione descritta si determina il contenuto in va-</p>	VCl ₃ anidro	g. 15,7	Mg polvere	g. 7,5	Zn polvere	g. 20,0	Piridina	g. 220,0	Iodio	g. 1,0	<p>65</p> <p>70</p> <p>75</p> <p>80</p> <p>85</p> <p>90</p> <p>95</p> <p>100</p> <p>105</p> <p>110</p> <p>115</p> <p>120</p>
VCl ₃ anidro	g. 15,7											
Mg polvere	g. 7,5											
Zn polvere	g. 20,0											
Piridina	g. 220,0											
Iodio	g. 1,0											

nadio: trovato: V = 23,41% (teorico per V(CO)₆ = 23,28%).

Trovato Calcolato per Ni [V(CO)₆] (o-fenantrolina)₃ p.mol. 1037.31

5	ESEMPIO 2	N % 8.04 CO » 31.02 Ni » 5.60 V » 9.53	8.12 32.41 5.66 9.83	65
10	<p>Nella stessa autoclave e con le stesse modalità operative descritte nell'esempio 1 viene sottoposta a carbonilazione una miscela costituita da:</p>		<p>Il precipitato è moderatamente stabile all'aria, e si decompone senza fondere se riscaldate a temperatura superiore a 175° in azoto.</p>	
15	<p>VOCl₃ g. 23 Zn g. 20 Mg g. 10 Piridina g. 300 Jodio g. 1</p>	70		
20	<p>La miscela proveniente dalla carbonilazione viene evaporata a secchezza e trattata come descritto nell'esempio 1. La miscela acidificata viene estratta molto rapidamente con tre successive porzioni di 200 cc di etere etilico. Si separa l'estratto</p>		<p>ESEMPIO 4</p> <p>Questo esempio illustra un modo di operare per la preparazione di miscele solide contenenti l'anione esacarbonilvanadato [V(CO)₆]⁻, direttamente dalla miscela di reazione proveniente dalla carbonilazione dei composti di vanadio. Tutte le operazioni descritte sono eseguite in atmosfera di azoto.</p>	
25	<p>etereo che viene immediatamente evaporato a pressione ridotta. Per sublimazione del residuo si ottengono 5 g di vanadio esacarbonile sublimato.</p>			
30	ESEMPIO 3	<p>a) Preparazione di una miscela contenente l'anione [V(CO)₆]⁻</p> <p>La miscela grezza di reazione ottenuta dalla carbonilazione di 2,14 gr. di VOCl₃ come descritto nell'esempio 1, viene evaporata a secchezza operando a temperatura ambiente e a pressione ridotta. Il residuo bruno-nero viene triturato e lavato con poco etere etilico esente da perossidi. Per filtrazione si ottiene una massa polverulenta di colore rosso cupo non omogenea, facilmente essiccabile nel vuoto, del peso di grammi 7. La polvere così preparata non contiene vanadio-esacarbonile libero, in quanto non fornisce nessun sublimato a 40-70°C a 15 torr, mentre è presente l'anione esacarbonilvanadato [V(CO)₆]⁻, come è dimostrato nel seguente paragrafo b). Analisi del contenuto in ossido di carbonio: grammi 0,765 della polvere, trattati con una soluzione di iodio in eccesso, come descritto nell'es. 1, sviluppano 80,1 N cm³ di CO: contenuto in [V(CO)₆]⁻ = 17% del peso della polvere.</p>		
35	<p>Nella stessa autoclave vengono introdotti:</p>			
40	<p>V (acetilacetato) g. 20,5 Mg polvere » 7,0 Zn polvere » 15,0 Piridina » 150,0 Jodio » 1,0</p>	85		
45	<p>La reazione di carbonilazione viene condotta come nell'esempio 1 operando a 120-130°C per 7 ore, sotto una pressione di ossido di carbonio di 190 atm.</p>		90	
50	<p>Il vanadio-esacarbonile viene separato con le stesse modalità descritte nell'esempio 1. Si ottengono g 4 V(CO)₆ corrispondenti ad una resa del 31% rispetto al vanadio impiegato. Dal carbonio così isolato si possono ottenere, per dismutazione e precipitazione con adatti reagenti, composti solidi moderatamente stabili. Per reazione di una soluzione di 1 g del carbonile in etere purissimo, in assoluta assenza di ossigeno, con cloruro di nichel-o-fenantrolina si ottiene per es. un precipitato rosso bruno, che, dopo filtrazione ed essiccamento sotto vuoto, dà alla</p>		95	
55	<p>analisi i seguenti risultati:</p>		100	
60	<p>b) Preparazione di un solido omogeneo contenente l'anione [V(CO)₆]⁻ ed esente da polveri metalliche e da ioni alogenidrici.</p> <p>Grammi 5 della polvere non omogenea ottenuta in (a) vengono lavati sul filtro con 150 cm³ di etere etilico esente da perossidi e successivamente per 3 volte</p>		105	
			110	
			115	
			120	

- con 70 cm³ di acqua disaerata. Dopo breve essiccamento, a pressione di 1 torr, la polvere viene sospesa ed agitata a lungo in 150 cm³ di piridina. La sospensione viene filtrata su setto poroso e il filtrato evaporato a secchezza a temperatura ambiente, a pressione ridotta. Si ottengono grammi 2 di un solido bruno-nero omogeneo.
- 5
- 10 Analisi del contenuto in anione [V(CO)₆]⁻
- Grammi 0,180 del solido vengono sciolti in 10 cm³ di piridina e trattati con un eccesso di soluzione acquosa concentrata di Ni (fenantrolina)₃ Cl₂. Per diluizione con 100 cm³ di acqua disaerata, precipita immediatamente il sale complesso Ni (fenantrolina)₃ [V(CO)₆]₂ che viene isolato come descritto nell'esempio 3.
- 15
- 20 Resa: g 0,130 di complesso, corrispondente ad un contenuto del 15% di anione [V(CO)₆]⁻ nella polvere.
- 25 **RIVENDICAZIONI**
1. - Composti del vanadio contenenti il raggruppamento vanadio-esacarbonilico [V(CO)₆], sotto forma ionica o sotto forma di molecola elettricamente neutra.
- 30
2. - Composti contenenti l'anione vanadio esacarbonile [V(CO)₆]⁻.
3. - Composti carbonilici del vanadio, caratterizzati da un rapporto $\frac{CO}{V} = 6$.
- 35
4. - Il composto vanadio esacarbonile.
5. - Procedimento per ottenere composti del vanadio comprendenti il raggruppamento vanadio esacarbonile, consistente nel far reagire composti contenenti vanadio in un catione, con ossido di carbonio, o miscele di ossido di carbonio con idrogeno e/o gas inerti, e con un sistema riducente costituito da basi organiche azo-
- 40
- 45
- tate e metalli o composti metallici riducenti.
6. - Procedimento come da rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che si aggiungono alogeni o composti alogenati inorganici od organici come attivatori.
- 50
7. - Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si opera a 50°-250°C e a pressioni comprese fra 10 e 400 atm.
- 55
8. - Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si usano come riducenti metalli aventi una elettronegatività minore di 1,6 nella scala di Pauling.
- 60
9. - Procedimento come da rivendicazione precedente, in cui si impiegano uno o più metalli scelti fra quelli dei gruppi I, II, III del sistema periodico, in particolare, litio, sodio, potassio, berillio, magnesio, calcio, zinco, alluminio.
- 65
10. - Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che come riducenti si usano idruri e alchil-idruri di metalli del I, II e III gruppo del sistema periodico.
- 70
11. - Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la base organica è scelta fra le piridine, chinoline e le trialchilammine.
- 75
12. - Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che i composti di vanadio di partenza sono alogenuri o acetilacetoni di vanadio o di vanadile.
- 80
13. - Procedimento per separare il vanadio esacarbonile dal prodotto ottenuto secondo le rivendicazioni da 4 a 11, caratterizzato dal fatto che le soluzioni concentrate per evaporazione sotto vuoto vengono acidificate con acidi non ossidanti sino a pH uguale o minore di 4 e il vanadio esacarbonile liberato viene separato per filtrazione oppure estratto con solventi organici.
- 85
- 90

Prezzo L. 200