

**OBTENÇÃO DE ETILENO GLICOL A PARTIR DE CO E H<sub>2</sub> USANDO SOLUÇÕES  
HOMOGÊNEAS DE HIDRETOS CATIÔNICOS DE Mo e W COM  
CARBONILAS ANIÔNICAS DE Rh e Co.**

Romeu José Daroda

Departamento de Química. Centro de Ciências Naturais e Exatas. UFSM.  
Santa Maria, RS.

Geoffrey Wilkinson

Chemistry Department, Imperial College of Science and Technology,  
London. SW7 2AY.

RESUMO

Este trabalho descreve a redução estequiométrica do monóxido de carbono, coordenado a um metal, pelo hidrogênio (na forma de hidreto) usando sistemas iônicos homogêneos formados pela combinação de dois complexos iônicos tais como  $[\text{MoH}_3(\text{PMePh}_2)_3]^+$  ou  $[\text{WH}_5(\text{PMePh}_2)_4]^+$  com  $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}]^{2-}$  ou  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  dissolvidos em solventes polares. Na atmosfera de gás de síntese ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ), usando pressões que variam de 5 a 100 atms. e temperaturas de 25 a 200°C, foi produzida quantidade detectável de etileno glicol e este identificado por meio de cromatografia-líquida-gasosa (g.l.c.), espectroscopia de infravermelho, ressonância nuclear magnética protônica ( $^1\text{H}$  r.n.m.) e cromatografia gasosa, acoplada com espectrometria de massa (G.C./M.S.).

SUMMARY

DARODA, R.J. and WILKINSON, G., 1980. Stoichiometric production of ethylene glycol from CO and H<sub>2</sub> using homogeneous solutions of Mo or W hydride cations with Rh or Co carbonyl anions. *Ciência e Natura* (2): 33-40.

In this paper we report the stoichiometric reduction of carbon monoxide coordinated to a metal, by hydrogen (hydride) using a homogeneous ionic system formed by combining two ionic complexes such as  $[\text{MoH}_3(\text{PMePh}_2)_3]^+$  or  $[\text{WH}_5(\text{PMePh}_2)_4]^+$  with  $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}]^{2-}$  or  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  in polar medium acting as solvent. In a atmosphere of synthesis-gas, using pressures from 5 to 100 atms. and temperatures from 25 to 200°C a detectable amount of ethylene glycol were produced and identified by gas-liquid-chromatography (g.l.c.), infrared,  $^1\text{H}$  n.m.r. and gas chromatography - mass spectra (G.C./M.S.).

INTRODUÇÃO

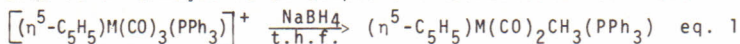
A hidrogenação do monóxido de carbono, embora conhecida desde o início do século, somente na última década apresentou interesse

generalizado devido a maior necessidade na obtenção de combustível alternativo e matéria prima para a indústria química, provocada pelos problemas políticos e econômicos da exploração do petróleo.

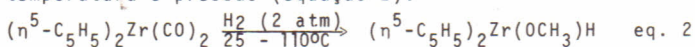
A obtenção de combustível e derivados a partir do gás de síntese, oriundo da gaseificação do carvão, pode ser feita através da catálise heterogênea (1). Este processo, no entanto, ainda não é um método seletivo para compostos contendo mais de um átomo de carbono.

Hidrogenações homogêneas de carbono, razoavelmente seletivas, podem ser realizadas usando altas pressões e temperaturas ( $> 2000$  atm. e  $> 400^{\circ}\text{C}$ ) através de complexos derivados de ródio (2) e rutênio (3). Com rutênio obtém-se metanol e formiato de metila e com ródio produz-se metanol, etanol e polialcoois incluindo etileno glicol, que é matéria prima básica na indústria química. Embora, entre os processos conhecidos, a catálise homogênea seja processo de alta seletividade, a dificuldade reside na descoberta de um sistema que ative o monóxido de carbono e hidrogênio em condições brandas de temperatura e pressão, sem exigir uma tecnologia sofisticada.

Em diversas pesquisas foi observado que a ativação do monóxido de carbono e sua subsequente hidrogenação pode ser realizada de maneira mais efetiva pelo uso de complexos polares com catalisadores. Desta forma a hidrogenação do CO ou a carbonilação de hidrogênio ligados a complexos catiônicos metálicos podem ser de grande interesse nos estudos da catálise. Da mesma forma, a carbonilação de hidrogênio ou a hidrogenação de monóxido de carbono ligados a átomos neutros de metais eletropositivos, também, mostram interesse catalítico. Vários trabalhos referem a viabilidade deste processo. Treichel & Shubkin (4) observaram que a hidrogenação do CO coordenado ao Mo ou W no complexo catiônico  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ML}(\text{CO})_3]^+$  (M=Mo, W e L=P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) com  $\text{BH}_4^-$  resulta na redução do CO a  $-\text{CH}_3$  (equação -1). O mecanismo proposto envolve a formação de um complexo intermediário formilado.



Bercaw *et alii* (5) verificaram que a hidrogenação do complexo  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  ou  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CO})\text{H}_2$  com hidrogênio molecular resulta na redução estequiométrica do CO a  $-\text{OCH}_3$ , em condições brandas de temperatura e pressão (equação 2).



Adição de HCl ao complexo  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{OCH}_3)\text{H}$  produz metanol, hidrogênio e bis-(ciclopentadienilo) dicloro zircônio. Num trabalho idêntico Shoer & Schwartz (6) hidrogenaram cataliticamente CO coordenado a complexos de Zr(II), usando hidreto metálico ácido (ex.  $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ ).

No entanto nesta reação o hidreto metálico é consumido sem possibilidade de regeneração.

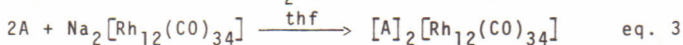
Complexos carbonílicos de Mn e Re (7,8,9) sofrem hidrogenação em presença de hidretos aniônicos ( $AlH_4^-$ ,  $BH_4^-$ ) com formação de complexos contendo o grupo formil (-CHO). Há poucos exemplos de hidrogenação estequiométrica do CO coordenado a um metal que não proponham mecanismo com formação de complexos intermediários contendo o grupo formil.

A ativação de monóxido de carbono coordenado a um complexo iônico metálico e a fácil ativação de  $H_2$  molecular num centro metálico é a chave de modelo catalítico que atue em condições suaves. A estabilidade do hidreto formado e do complexo carbonílico, também, são aspectos importantes na descoberta do sistema ideal.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A presença de hidreto iônico que, além de ativar o hidrogênio molecular, atue também como agente ácido no ataque ao monóxido de carbono da mistura reativa levou-nos a considerar o uso de sistemas mixtos formados por hidretos metálicos e complexos carbonil-metálicos.

A tentativa apresentada por Labinger *et alii.* (10) de reagir  $(\eta^5C_5H_5)_2NbH_3$  com  $Fe(CO)_5$ , em solução homogênea, falhou levando somente à formação de um complexo mixto de fórmula  $(\eta^5C_5H_5)_2(CO)Nb-(\mu-H)Fe(CO)_4$  sem nenhuma atividade catalítica. Nosso objetivo foi procurar formar sistemas iônicos que eliminassem a possibilidade de formação de complexos neutros inativos. Para isso reagimos hidretos catiônicos de Mo e W ( $[MoH_3(PMePh_2)_3]^+$  e  $[WH_5(PMePh_2)_4]^+$ ) com complexos carbonílicos aniônicos de Rh e Co ( $[Rh_{12}(CO)_{34}]^{2-}$  e  $[Co(CO)_4]^-$ ) sob atmosfera de CO e  $H_2$  (equações 3 e 4).



Usando pressões de CO e  $H_2$  que variavam entre 5 e 100 atms., e temperaturas entre  $25^\circ C$  e  $200^\circ C$  em diferentes solventes, resultou na obtenção, quase estequiométrica, de etileno glicol. No entanto, nenhuma atividade catalítica foi observada. Os resultados obtidos e as condições de reação estão listados na Tabela I.

Junto com etileno glicol, um segundo composto orgânico o benze

TABELA I. CONDIÇÕES E PRODUTOS OBTIDOS NAS REAÇÕES COM HIDRETOS CATIONICOS DE MOLIBDÊNIO E TUNGSTÊNIO E CARBONILAS ANIÔNICAS DE RÔDIO E COBALTO.

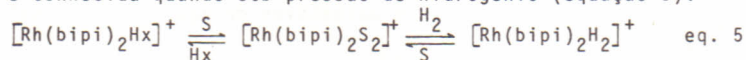
Hidreto Metálico Câtion	Metal Carbonilo ânion	a) Solvente	Tempo de Reação em (Horas)	b) pressão ( atm .)	Temperatura °C	Compostos Orgânicos		
$[\text{MoH}_3(\text{PMePh}_2)_3]^+$	$[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}]^{2-}$	thf	12	20	150	etileno glicol, benzeno		
			24	20	150	etileno glicol, benzeno		
			48	20	150	benzeno		
		glima	6	20	150	etileno glicol, benzeno		
			12	20	150	benzeno		
			6	80	180	benzeno		
	diglima			6	20	150	benzeno	
				6	100	150	benzeno	
				24	20	150	benzeno	
		$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	thf		12	50	150	etileno glicol, benzeno
					12	100	150	etileno glicol, benzeno
					6	50	80	benzeno
$[\text{WH}_5(\text{PMePh}_2)_4]^+$	$[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}]^{2-}$	thf	12	6	80	etileno glicol, benzeno		
			24	6	80	benzeno		
			12	50	80	etileno glicol, benzeno		
		diglima			12	50	150	benzeno
					12	6	80	benzeno
					12	50	80	benzeno
	$[\text{Co}(\text{CO})_4]$	thf		12	6	80	etileno glicol, benzeno	
				12	50	150	etileno glicol, benzeno	
				12	50	80	benzeno	
		diglima			12	6	80	etileno glicol, benzeno
					12	50	150	etileno glicol, benzeno
					12	50	80	benzeno

a) Outros solventes foram usados tais como benzeno, tolueno, dioxano e monoéteres sem nenhum resultado ;  
 b) Gás utilizado: CO e H<sub>2</sub> (1:1)

no, foi identificado após as reações. A presença do benzeno é resultado da decomposição do ligante fosfina (PMePh<sub>2</sub>) presente nos hidretos catiônicos de Mo e W. A decomposição de fosfinas, já observada anteriormente em reações com fosfino-complexos de ródio (11), é talvez, a responsável pela inativação da mistura. Esta inativação é causada, provavelmente, pela transformação dos complexos iônicos em espécies neutras contendo pontes de fósforo entre os átomos metálicos. Embora supondo a existência destas pontes entre os metais, o precipitado escuro obtido após as reações não pode ser identificado. Os espectros de infravermelho mostram somente uma série complexa de bandas na região das carbonilas.

O mecanismo destas reações ainda permanece obscuro. Entretanto, esta tentativa representa importante passo pois, este é o primeiro sistema que produz um composto orgânico oxigenado isolável, resultante da hidrogenação de duas moléculas acopladas de monóxido de carbono, em condições realmente brandas de temperatura e pressão.

Procurando eliminar a presença das fosfinas como ligantes de estabilização nos hidretos catiônicos, evitando com isso sua de composição e a conseqüente desativação do catalisador, outros complexos catiônicos foram testados, entre estes, os cátions  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]_2\text{MH}_3^+$  (12) onde M pode ser Mo ou W e o seguinte complexo  $[\text{bipi}]_2\text{RhHx}^+$  (13) (bipi=2,2-bipiridina, Hx=1,5-hexadieno), cuja transformação em hidreto é conhecida quando sob pressão de hidrogênio (equação 5).



Estes hidretos metálicos em presença dos complexos aniônicos de Ródio e Cobalto mostraram, sob atmosfera de CO e H<sub>2</sub>, total inatividade na redução do monóxido de carbono, mesmo em condições mais energéticas de temperatura e pressão.

A obtenção de etileno glicol a partir do gás de síntese é uma das reações mais procuradas nos laboratórios de catálise, uma vez que, ele é um dos produtos básicos da indústria química. Embora estes sistemas tenham falhado na obtenção catalítica de produtos pela redução do monóxido de carbono representam, no entanto, uma contribuição no caminho para descobrir o catalisador ideal. Outros sistemas homogêneos formados por complexos iônicos estão sendo desenvolvidos e testados sob atmosfera de gás de síntese.

#### Parte Experimental

Os espectros de infravermelho foram traçados num espectrômetro *Perkin-Elmer* modelo 597 e os espectros de ressonância nuclear magnética protônica num *Perkin-Elmer* R32 (90 MHz). Para as medidas

de g.l.c. usou-se o cromatógrafo *Perkin-Elmer* F33 com detector de ionização de chama (FID). As áreas dos picos foram computadas com o integrador digital-automático *Infotronic* modelo CRS-208, acoplado com a impressora *Monroe* 1310. A separação dos componentes nas soluções, após cada reação, foram efetuadas numa coluna com Chromosorb 101 (80-100 mesh). Os resultados de G.C./M.S. foram obtidos com o cromatógrafo *Perkin-Elmer* acoplado, através de um separador de fluxo, ao espectrômetro de massa duplo foco *VG-Micromass* 7070B.

Secou-se os solventes, benzeno e tetrahydrofurano (thf) refluando-os sobre sódio metálico e benzofenona em atmosfera de  $N_2$  e destilando-os, imediatamente, antes do uso. O etileno glicol dimetil éter (monoglîma) e o dietileno glicol dimetil éter (diglîma) foram secados refluando-os sobre sódio metálico em atmosfera de  $N_2$  e, ao destilar, somente a fração principal ( $1^\circ C$  do p.e.) foi coletada. A pureza dos solventes foi determinada por g.l.c. antes de usá-los nas reações químicas.

Os complexos  $Na_2Rh_{12}(CO)_{34}$  (14),  $NaCo(CO)_4$  (15),  $[MoH_3(PMePh_2)_3]BF_4$  e  $[WH_5(PMePh_2)_4]BF_4$  (16) foram sintetizados de acordo com métodos conhecidos.

O CO e  $oH_2$  da *British Oxygen Company* foram usados sem qualquer purificação.

As reações foram realizadas em garrafas de vidro com revestimento plástico (*pop bottle*) e em autoclaves de aço (316) com volume de 25 ml.

#### Reações

1. Os complexos  $[MoH_3(PMePh_2)_3]BF_4$  (0,14 g) e  $[Rh_{12}(CO)_{34}]Na_2$  (0,2g) foram dissolvidos em 10 ml de thf em atmosfera de  $CO/H_2$  (1:1) e a solução foi agitada durante uma hora. Após a filtração, a solução foi colocada numa autoclave de aço e pressurizada com 20 atms. de  $CO/H_2$  (1:1) e aquecida a  $150^\circ C$ . Após 12 horas de reação a autoclave foi esfriada à temperatura ambiente e a pressão residual, lentamente, liberada. Etileno glicol e benzeno (este formado pela decomposição de  $PMePh_2$ ) foram detectados por g.l.c. e, posteriormente, identificados por  $^1H$  r.n.m., infravermelho e GC/MS. Com o uso da diglîma como solvente, os mesmos produtos orgânicos foram detectados após 6 horas de reação.

2. Juntou-se os compostos  $[WH_5(PMePh_2)_4]BF_4$  (0,1 g) e  $[Rh_{12}(CO)_{34}]Na_2$  (0,12 g) em 10 ml de thf, a temperatura ambiente e sob uma atmosfera de  $Co$  e  $H_2$ . Após agitou-se o sistema durante 1 hora e a solução de intensa cor vermelha foi filtrada para dentro de uma *pop bottle*. Esta foi pressurizada com 6 atm. de  $CO/H_2$  (1:1) e aquecida em banho de

óleo a 80°C. Após 12 horas de reação, a solução homogênea transformou-se em suspensão precipitando um pó marrom-escuro. A garrafa foi esfriada e a pressão residual liberada. Após filtração, o etileno glicol e o benzeno foram detectados através de g.l.c. e identificados por meio de espectros de  $^1\text{H}$  r.n.m. e infravermelho. Os mesmos resultados foram obtidos, em presença de monoglicol ou de diglicol após 12 horas de reação.

3. O complexo  $[\text{MoH}_3(\text{PMePh}_2)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$  (0,3 g), preparado de acordo com o método de Wilkinson *et alii* (16), foi dissolvido em 10 ml de thf. Após 12 horas de reação a 150°C e 50 atm de  $\text{CO}/\text{H}_2$  (1:1) em autoclave, a análise cromatográfica revelou a presença de glicol e benzeno. Estes foram identificados como nos exemplos acima.

Nenhum complexo organometálico pode ser identificado na solução após a reação.

4. O complexo  $[\text{WH}_5(\text{PMePh}_2)_4][\text{Co}(\text{CO})_4]$  (0,4 g), preparado pela reação representada pela eq. 4 (mesmo método usado na preparação do composto da reação 3) foi dissolvido em 10 ml de thf produzindo uma solução vermelho-tijolo. A solução foi transferida para uma *pop bottle* e após borbulhar  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  durante 15 minutos, a garrafa foi pressurizada com 6 atm de  $\text{CO}/\text{H}_2$  (1:1) e aquecida a 60°C em banho de óleo. Após o período de 12 horas de reação a análise cromatográfica confirmou a presença de etileno glicol e de benzeno na solução. Aumentando a pressão ou temperatura, os mesmos compostos orgânicos foram obtidos, porém, num tempo de reação mais curto.

Resultados de diferentes condições de temperatura, solvente e pressão, estão listados na Tabela I.

#### AGRADECIMENTOS

R.J.Daroda agradece a CAPES (Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e UFSM (Universidade Federal de Santa Maria), pelo apoio e suporte financeiro durante a realização deste trabalho.

#### BIBLIOGRAFIA CITADA

1. C.Masters, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol 17, F.G. Stone e R.West, eds., Academic Press, New York, p. 61.
2. R.L.Pruett e W.E.Walker, U.S. Patent 3.833.634 (1974) e 3.957.857 (1976).
3. John S.Bradley, in *Homogeneous Catalysis*, Vol 3, Minoru Tsutsui, ed., Plenum Press, New York, 1979, p. 165.
4. P.M.Treichel e R.L.Shubkin, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1328.
5. Juan M.Manriquez, D.R.McAlister, R.D.Sanner e John E.Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 6733.

6. L.I.Shoer e J.Schwartz, *J.Am.Chem.Soc.*, 1977, 99, 5830.
7. J.A.Gladisz; G.M.Williams, Wilson Tam e Denis Johnson, *J.Organometallic Chem.*, 1977, 140, C-1.
8. J.A.Gladisz e J.C.Selover, *Tetrahedron Letters*, 1978, 319.
9. Wilson Tam, Wai-Kwok Wong e J.A.Gladisz, *J.Am.Chem.Soc.*, 1979, 101, 1589.
10. J.A.Labinger, K.S. Wong e W.R.Scherdt, *Inorg. Chem.*, 1978, 3254.
11. R.L.Pruett, *Annals New York Academy of Science*, 1977, 295, 239.
12. M.L.H.Green, J.A.McCleverty, L.Pratt e G.Wilkinson, *J.Chem.Soc.*, 1961, 4854.
13. G.Mestroni, R.Spogliarich, A.Camus, F.Martinelli e G.Zassinovich, *J.Organometallic Chem.*, 1978, 157, 345.
14. P.Chini e S.Martinengo, *Inorg. Chim. Acta*, 1969, 3, 299.
15. Preparado a partir de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  em thf na presença de Na/Hg (1%).
16. E.Carmona-Guzman e G.Wilkinson, *J.Chem.Soc. Dalton*, 1977, 1716.

Recebido em outubro, 1980; aceito em novembro, 1980.