

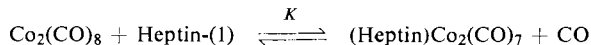
Ferenc Ungváry und László Markó

Kinetischer Nachweis von Heptin-dikobalt-heptacarbonyl bei der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Heptin-(1)

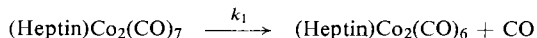
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität für Chemische Industrie, Veszprém, Ungarn

(Eingegangen am 3. Januar 1972)

Die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Heptin-(1) ist der CO-Konzentration umgekehrt proportional. In einem vorgelagerten Gleichgewicht bildet sich Heptin-dikobalt-heptacarbonyl,



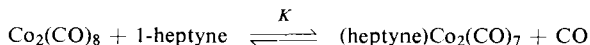
das im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt verbraucht wird:



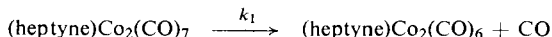
Die Brutto-*RG*-Konstante läßt sich in die Konstante des vorgelagerten Gleichgewichtes und in die Geschwindigkeitskonstante des langsamsten Schrittes zerlegen.

Kinetic Proof of Heptynedicobaltheptacarbonyl in the Reaction of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ with 1-Heptyne

The observed rate of reaction between $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and 1-heptyne is inversely proportional to the CO-concentration. Heptynedicobaltheptacarbonyl is formed in a fast pre-equilibrium

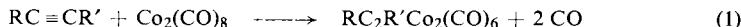


and is consumed in the rate-determining step:



The overall rate constant can be separated into the constant of the pre-equilibrium and into the rate constant of the rate-determining step.

In der Reaktion zwischen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Alkinen entstehen Kobaltcarbonylalkin-Komplexe¹⁾:



Tirpak und Mitarbb.²⁾ haben im Falle von Hexin-(1) und Hexin-(2) die Geschwindigkeit der Kohlenoxid-Entwicklung mit möglichen Reaktionsmechanismen rechen-technisch verglichen. Sie hielten einen Mechanismus für wahrscheinlich, in dem die reaktive Form B des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in einem Vergleichsgewicht gebildet wird.



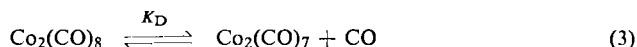
¹⁾ H. Greenfield, H. W. Sternberg, R. A. Friedel, J. H. Wotiz, R. Markby und I. Wender, J. Amer. chem. Soc. **78**, 120 (1956).

²⁾ M. R. Tirpak, Ph. D. Thesis, Univ. of Pittsburgh 1958; M. R. Tirpak, J. H. Wotiz und C. A. Hollingsworth, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4265 (1958).

B soll sich vom $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ durch die homolytisch gespaltene Kobalt-Kobalt-Bindung unterscheiden. Als weiteres Zwischenprodukt vermuteten *Tirpak* und Mitarbeiter das Auftreten des Hexin-dikobalt-heptacarbonyls.

Wir stellten fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Radikalfänger wie z. B. Hydrochinon nicht beeinflusst wird, was die Rolle eines Radikals wie B fraglich erscheinen läßt. Hingegen wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des gelösten Kohlenoxids stark beeinflusst: sie steigt mit sinkendem CO-Partialdruck.

Auf Grund einer ähnlichen Beobachtung haben wir früher aus der Kinetik der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Wasserstoff die Dissoziation des Dikobaltoctacarbonyls als ein Vorgleichgewicht erfaßt und dessen Gleichgewichtskonstante quantitativ bestimmt³⁾:



In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir die Kinetik der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Heptin-(1), um die Natur des Vorgleichgewichtes kennen zu lernen.

Die Geschwindigkeit der CO-Freisetzung bei der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit einer äquimolaren Menge Heptin-(1) folgt zwischen 15 und 35° der zweiten Reaktionsordnung (Tab. 1).

Tab. 1. Scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit ($k_{\text{sch}} \pm 5\%$) der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Heptin-(1) bei 25° in n-Heptan. CO-Atmosphäre, Gesamtdruck 751 Torr.

$$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]_{t=0} = [\text{Heptin-(1)}]_{t=0} = 0.02084 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Zeit (Min.)	Volumen des freigesetzten Kohlenoxids, gemessen bei 11° und 751 Torr (ccm)	$k_{\text{sch}} \cdot 10^2$ ($\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
3	2.02	6.29
5	2.99	6.44
10	4.70	6.52
20	6.54	6.60
30	7.44	6.63
40	8.04	6.61
50	8.34	6.41
60	8.59	6.23
90	9.24	6.44
100	9.39	6.65
∞	10.48	

Die CO-Abhängigkeit der Reaktion untersuchten wir durch Starten unter verschiedenen CO/H₂-Gasgemischen, also bei unterschiedlichen CO-Konzentrationen. Durch Multiplikation der Anfangsgeschwindigkeiten mit den dazu gehörenden CO-Konzentrationen erhält man annähernd konstante Zahlen. Daraus ergibt sich in Bezug auf die CO-Konzentration die negative erste Ordnung (Tab. 2). Diese Tatsache kann mit einem Vorgleichgewicht erklärt werden, in dem ein kohlenoxid-ärmeres Kobaltcarbonyl als Zwischenstufe gebildet wird.

³⁾ F. Ungváry, J. organomet. Chem. 36, 363 (1972).

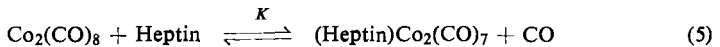
Tab. 2. Anfangsgeschwindigkeiten (k_{Anf}) der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit einer äquimolaren Menge von Heptin-(1) bei verschiedenen Kohlenoxid-Konzentrationen in n-Heptan bei 25°

$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]_{t=0} \cdot 10^2$ (Mol · l ⁻¹)	$[\text{CO}] \cdot 10^2$ (Mol · l ⁻¹)	$k_{\text{Anf}} \cdot 10^2$ (l · Mol ⁻¹ · sec ⁻¹)	$k_{\text{Anf}} \cdot [\text{CO}] \cdot 10^4$ (sec ⁻¹)
4.22	1.07	5.8	6.2
3.98	1.08	5.8	6.3
2.61	0.70	8.8	6.2
3.05	0.70	8.7	6.1
2.07	0.56	11.2	6.3
2.41	0.56	11.1	6.2
2.41	0.22	27.1	6.0
2.64	0.22	26.4	5.8
2.46	0.14	42	5.9
1.95	0.14	41	5.8

Die aus dem vorgelagerten Gleichgewicht resultierende CO-Konzentration kann aus den unter Argon gemessenen Anfangsgeschwindigkeiten errechnet werden. Ist nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Konzentration umgekehrt proportional, so besteht folgender Zusammenhang zwischen der Anfangsgeschwindigkeit in Argon und der Reaktionsgeschwindigkeit in CO:

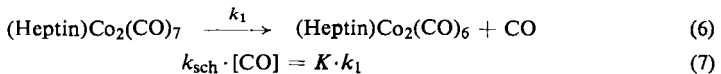
$$(k_{\text{sch}} \cdot [\text{CO}])_{\text{in CO}} = (k_{\text{Anf}} \cdot [\text{CO}]_{\text{Gleichgewicht}})_{\text{in Ar}} \quad (4)$$

$[\text{CO}]_{\text{Gleichgewicht}}$ bedeutet hier jene Konzentration von CO, die durch das sich unter CO-Entwicklung schnell einstellende Vorgleichgewicht entsteht. Gleichung (4) ermöglicht es, aus dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten die so freigesetzte Menge von CO zu ermitteln. Berechnet man aus diesen CO-Konzentrationen die Gleichgewichtskonstante K_D für die Reaktion (3), so erhält man Werte, die einen erkennbaren Gang mit der Heptin-Konzentration zeigen. Deshalb müssen wir annehmen, daß nicht nur das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und das CO, sondern auch das Heptin nach der Gleichung (5) am Vorgleichgewicht beteiligt ist:



Die Daten von Tab. 3 zeigen, daß sich auf Grund dieser Annahme befriedigende Konstanten für die Reaktion (5) errechnen lassen.

Wenn die Umsetzung des im Vorgleichgewicht (5) gebildeten $(\text{Heptin})\text{Co}_2(\text{CO})_7$ -Komplexes nach Gleichung (6) als geschwindigkeitsbestimmend angenommen wird, so kann die Brutto-RG-Konstante $k_{\text{sch}} \cdot [\text{CO}]$ als das Produkt von K und k_1 aufgefaßt werden.



Die zwischen 15 und 35° gemessenen Brutto-RG-Konstanten und die daraus auf diese Weise berechneten Konstanten K und k_1 sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Die kinetischen Messungen wurden auch in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt. Verglichen mit n-Heptan beeinflußt Toluol das Gleichgewicht (5) praktisch nicht,

Tab. 3. Anfangsgeschwindigkeiten (k_{Anf}) der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit einer äquimolaren Menge von Heptin-(1) sowie die Gleichgewichtskonstanten K_D und K nach Gleichung (3) bzw. (5) in n-Heptan bei 25° in Argonatmosphäre

[Heptin] ₀ · 10 ² (Mol · l ⁻¹)	k_{Anf} (l · Mol ⁻¹ · sec ⁻¹)	[CO] · 10 ³ (Mol · l ⁻¹)	$K_D = \frac{[\text{Co}_2(\text{CO})_7][\text{CO}]}{[\text{Co}_2(\text{CO})_8]} \cdot 10^5$ (Mol · l ⁻¹)	$K = \frac{[(\text{Heptin})\text{Co}_2(\text{CO})_7][\text{CO}]}{[\text{Co}_2(\text{CO})_8][\text{Heptin}]} \cdot 10^3$
1.54	0.8 ^{a)}	0.8	4.9	3.3
1.69	0.7	0.9	5.6	3.5
2.45	0.5	1.3	7.6	3.3
2.82	0.4	1.6	9.8	3.7

a) Gemessen in Wasserstoffatmosphäre.

Tab. 4. Die Brutto-RG-Konstante ($k_{\text{sch}} \cdot [\text{CO}]$), die Konstante des vorgelagerten Gleichgewichtes (K) und die RG-Konstante (k_1) bei verschiedenen Temperaturen in n-Heptan und in Toluol für die Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Heptin-(1)

Temp. (°C)	$k_{\text{sch}} \cdot [\text{CO}] \cdot 10^4$ (sec ⁻¹)		$K = \frac{[(\text{Heptin})\text{Co}_2(\text{CO})_7][\text{CO}]}{[\text{Co}_2(\text{CO})_8][\text{Heptin}]} \cdot 10^3$		$k_1 \cdot 10$ (sec ⁻¹)	
	Heptan	Toluol	Heptan	Toluol	Heptan	Toluol
15	1.2	0.8	—	2.2	—	0.4
20	2.8	2.1	2.5	2.5	1.1	0.9
25	6.3	4.6	3.5	3.6	1.8	1.3
30	12.5	9.5	4.6	4.4	2.8	2.1
35	23.6	19.6	5.7	5.7	4.1	3.4

$\Delta H = 4.9 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ für das Gleichgewicht (5).

$\Delta H^\ddagger = 15 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -5 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ für die Reaktion (6) in n-Heptan.

$\Delta H^\ddagger = 17 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 3 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ für die Reaktion (6) in Toluol.

und die Größe der RG -Konstante k_1 ändert sich nur geringfügig. Ebenfalls konnte kein Unterschied festgestellt werden, wenn die Reaktion statt unter Argon in Wasserstoffatmosphäre gestartet wurde.

Die Aktivierungsparameter für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (6) entsprechen den Werten, die man bei Reaktionen erster Ordnung für Übergangsmetallcarbonyle allgemein gefunden hat⁴⁾.

Beschreibung der Versuche

Dikobaltoctacarbonyl wurde in CO -Atmosphäre aus Heptan zweimal umkristallisiert und unter CO gelagert. Das handelsüblich reine Heptin-(1), *n*-Heptan und Toluol wurde nach Trocknen in der jeweiligen Gasatmosphäre unter Rückfluß gekocht und fraktioniert destilliert.

Die *Reaktion zwischen $Co_2(CO)_8$ und Heptin-(1)* wurde in einem 200-ccm-Doppelwandglasgerät ausgeführt, das an einen Thermostaten angeschlossen war. Das Glasgefäß wurde mit KPG-Rührwerk und mit einem drehbaren NS 19-Seitenstutzen versehen. Über einen Rückflußkühler wurde es an eine Gasbürette mit Quecksilber-Sperrflüssigkeit angeschlossen. Der Gasraum wurde mit dem gewünschten Gas aufgefüllt. Das Lösungsmittel und das Heptin wurde mit Hilfe von Glasspritzen durch einen mit Silikongummi abgesperrten Glasbahn eingespeist. Das hellorangefarbene feinkristalline $Co_2(CO)_8$ wurde in einem Teflon-Gefäß eingewogen und durch den Seitenschliff im jeweiligen Gasstrom in das Glasgefäß eingeführt.

Die Reaktion wurde bei intensivem Rühren durch das Einkippen des festen Dikobaltoctacarbonyls gestartet. Die Kristalle lösten sich in etwa 5 Sekunden restlos auf.

Die Gasbürette und der Rückflußkühler wurden auf 12° thermostatisiert. Alle Temperaturen wurden mit $\pm 0.1^\circ$ Genauigkeit konstant gehalten.

Kinetische Messungen wurden in gereinigter Argon-, Wasserstoff- und Kohlenoxid-Atmosphäre sowie in verschiedenen CO/H_2 -Gasmischungen unternommen.

⁴⁾ R. J. Angelici, *Organometallic Chemistry Reviews* [Amsterdam] **3**, 173 (1968).