



Doctoral Thesis

## Ueber die Reaktionen einiger Metallcarbonyle der Eisengruppe mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff

**Author(s):**

Dietler, Urs Konrad

**Publication Date:**

1974

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000095090> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Über die Reaktionen einiger Metallcarbonyle  
der Eisengruppe  
mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff**

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN

HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

URS KONRAD DIETLER

dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 31. August 1944

von Kleinlützel, Kanton Solothurn

und Ennetbaden, Kanton Aargau

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. P. Pino, Referent

Prof. Dr. L. M. Venanzi, Korreferent

aku-Fotodruck

Zürich

1974

## ZUSAMMENFASSUNG

Um die Reaktivität verschiedener Carbonyle der Eisengruppe in Lösung, insbesondere unter Kohlenmonoxid, zu prüfen, wurden die Löslichkeit von CO in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und die dadurch bedingte Zunahme des Lösungsvolumens am Beispiel von Isooktan in Abhängigkeit vom CO-Druck bis 200 at untersucht. In Isooktan wurde auch der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit verfolgt.

Weiter wurde eine Infrarotdruckküvette für bis 150°C und 250 at und ein Verfahren zur quantitativen Auswertung von Spektren unter solchen Bedingungen entwickelt.

Die Kinetik einer Reihe von Reaktionen von Trieisendodecacarbonyl in Isooktanlösung unter CO, Wasserstoff, oder auch in Gegenwart von Cyclohexen oder Dioxan war unter unseren Bedingungen (ca. 70 bis 90°C) erster Ordnung bezüglich Dodecacarbonyl-Edukt.

Bei der Reaktion von Trieisendodecacarbonyl mit drei Mol CO zu Eisenpentacarbonyl (quantitativ) wurde nullte Ordnung bezüglich CO festgestellt. Zwei mögliche Mechanismen werden vorgeschlagen: reversible Dissoziation einer CO-Gruppe gefolgt vom Angriff eines Kohlenmonoxids an einem koordinativ gesättigten Eisenkern, oder reversible homolytische Spaltung einer Fe-Fe-Bindung unter Oeffnung des Eisen-Dreirings gefolgt vom Angriff des Kohlenmonoxids am Biradikal. Auf Grund der experimentellen Daten kann keiner der beiden mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden. Die Aktivierungsparameter wurden zwischen 75 und 85°C bestimmt:  $\Delta H^\ddagger = 30,7 \pm 0,8$  kcal/Mol ( $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ),  $\Delta S^\ddagger = 10 \pm 2$  e. u. .

Bei der Reaktion von Trieisendodecacarbonyl in Gegenwart von Cyclohexen (80°C, in Isooktan, unter Inertgas) wurde bezüglich Olefin eine komplexe Ordnung innerhalb der Grenzwerte 1 (bei geringer Olefinkonzentration) und 0 (bei hoher Olefinkonzentration) gefunden. Als Zwischenprodukte oder Produkte konnten erwartungsgemäss keine bekannten Olefin-Eisencarbonylkomplexe, sondern nur Eisenpentacarbonyl (entsprechend mehr als 90% des als Dodecacarbonyl eingesetzten CO) und feste Nebenprodukte offensichtlich geringen CO-Gehalts beobachtet werden. Bereits unter 1 at Kohlenmonoxidruck wurde die Reaktion mit Olefin wirksam verhindert, und Dodecacarbonyl wurde offensichtlich mit Kohlenmonoxid quantitativ zu Eisenpentacarbonyl umgesetzt. Es werden eine

Reihe denkbarer Reaktionswege, die alle einen Trieisenundecacarbonyl-Olefin-komplex als Zwischenprodukt postulieren, vorgeschlagen und diskutiert.

Eisenpentacarbonyl konnte nicht durch thermische Reaktion in nichtbasischem System in mehrkernige Produkte übergeführt werden. Im Bereich von ca. 0 bis 250 at Kohlenmonoxidruck und 25 bis 175°C konnte deshalb kein Gleichgewicht zwischen den drei bekannten Eisencarbonylen festgestellt werden. Entsprechende Versuche ergaben immer, je nach Verhältnis von Eisen und CO, Eisenpentacarbonyl und Eisen. Die Disproportionierung zu Pentacarbonyl und Eisen scheint offensichtlich gegenüber der Bildung von Carbonylen mit einem CO/Fe-Verhältnis von weniger als 5 begünstigt zu sein.

Dagegen konnte die Existenz eines Gleichgewichts zwischen Trirutheniumdodecacarbonyl, CO und Rutheniumpentacarbonyl in Isooktan bestätigt, und die Gleichgewichtskonstanten im Bereich von 10 bis 60 at CO-Druck bei 100 und 125°C, sowie die Reaktionsenthalpie für den Prozess  $3 \text{Ru}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + 3 \text{CO}$   $\Delta H(100-125^\circ\text{C}) \approx 20 \pm 9 \text{ kcal/Mol}$  bestimmt werden.

Es gelang ferner erstmals Eisentetracarbonylhydrid nicht über die Basenreaktion, sondern in Isooktan aus Dieisenenneacarbonyl und molekularem Wasserstoff (80 at, 10 bis 25°C) in sehr guter Ausbeute neben Eisenpentacarbonyl und wenig Trieisendodecacarbonyl zu erhalten. Das Produkt wurde mittels "in situ" Infrarotspektroskopie unter Reaktionsbedingungen identifiziert. Kinetische Versuche mit Trieisendodecacarbonyl und 5 at Wasserstoff bei 80°C lassen vermuten, dass auch letzteres mit Wasserstoff reagieren kann, wenngleich die Produkte bei diesen Bedingungen sehr rasch zerfallen und deshalb nicht beobachtet werden können.

Schliesslich konnte bei 100°C bereits unter nur 10 at Wasserstoff Trirutheniumdodecacarbonyl in Isooktan fast quantitativ in Tetrarutheniumdodecacarbonyltetrahydrid übergeführt werden. In Gegenwart von wechselnden Anteilen CO wurden in kurzer Zeit offensichtlich stabile Mischungen von  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und sogar  $\text{Ru}(\text{CO})_5$  beobachtet, und wir vermuten, dass zwischen allen diesen Carbonylen unter unseren Bedingungen Gleichgewichte existieren, deren Lage von CO und Wasserstoff bestimmt wird.

ABSTRACT

In order to investigate reactions of metal carbonyls with CO and other reactants under pressure, the solubility of CO in various organic solvents up to 250 at and the change of volume of the solution and the temperature dependence of the solubility of CO in a hydrocarbon have been determined. A thermostatable high pressure i. r. cell (250 at, 150 °C) and a method for the quantitative evaluation of high pressure i. r. spectra have been developed.

The reactivity of  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (I) in hydrocarbon solution in the presence or in the absence of CO and/or olefins has been investigated and kinetic data have been determined for the reaction between (I) and CO (first order regarding (I) and zero order regarding CO at 1-10 at CO pressure). CO has been found to stop the reaction between (I) and cyclohexene, while the latter does not affect the reaction between (I) and CO. A scheme of possible reaction pathways has been proposed.  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  (II) in good yield has been prepared directly from  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (III) in hydrocarbon suspension at 10-20 °C with molecular hydrogen (80 at) for the first time.

Contrary to the behaviour of ironcarbonyls it has been confirmed that  $\text{Ru}(\text{CO})_5$  (IV) and  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (V) and CO are in equilibrium in hydrocarbon solution above 75 °C. The equilibrium constant and the standard enthalpy of reaction have been measured. Evidence for an equilibrium between (IV), (V),  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$  (VI), and possibly other carbonylhydrides under mixtures of CO and  $\text{H}_2$  has been presented.