

Journal of Organometallic Chemistry, 133 (1977) C43—C46
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PHOTOAKTIVIERTE, HOMOGENE HYDRIERUNG MIT $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ IN SUBSTANZ BEI NORMALDRUCK MIT UMSATZZAHLEN BIS 14000

WALTER STROHMEIER* und LUISE WEIGELT

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 18. April 1977)

Summary

With the catalyst $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ acrylic and crotonic acid ethyl esters were homogeneously hydrogenated thermally and photochemically without solvent. Photoactivation strongly depends on the ligand L. Turnover numbers up to 14000 and mean catalyst activities \bar{a} of 25 were found.

Einleitende Bemerkungen

Unter UV-Bestrahlung kann die Aktivität a (mMol Produkt/mMol Katalysator · min) des homogenen Hydrierungskatalysators $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ (L = Ligand) in einem geeigneten Lösungsmittel wesentlich erhöht [1] und seine Selektivität bis zu 98% gesteigert werden [2, 3]. Je nach dem eingesetzten Substrat verläuft die Katalyse als photoaktivierte, photoinduzierte oder photoreaktivierte Reaktion [4], für welche der Einfluss des Quantenflusses ϕ auf die Steigerung der katalytischen Aktivität bestimmt wurde [5]. Untersuchungen über den Zusammenhang von Photoaktivierung als Funktion des Liganden L in $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ mit Acrylsäureäthylester (ACAE) als Substrat ergab für $\text{L} = \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ optimale Werte für die Aktivität a und die erreichbaren Umsatzzahlen UZ (mMol Produkt/mMol Katalysator) [6]. Im folgenden wurde nun untersucht, ob auch eine photoaktivierte homogene, katalytische Hydrierung im reinen Substrat ohne Solvens möglich ist, nachdem gefunden wurde, dass bei der photoinduzierten selektiven Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien in Substanz sehr hohe a und UZ erhalten werden [7]. Im Rahmen dieser Arbeiten soll gezeigt werden, in wie weit die Leistungsfähigkeit homogener Katalysatoren mit der heterogener Katalysatoren konkurrieren kann.

Experimentelle Ergebnisse

Verwendet wurden Standardansätze von 25 ml reinem Substrat und 0.012 bzw. 0.006 mMol Katalysator bei einem Gesamtdruck von 1 atm. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Wie Versuch Nr. 1 zeigt, ist eine thermische homogene Hydrierung von ACAE mit $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ möglich. Die mittlere Aktivität $\bar{a} = 0.79$ ist jedoch bescheiden. Bei photoaktivierter bzw.

TABELLE 1

MITTLERE KATALYSATORAKTIVITÄT \bar{a}_t NACH 2 STUNDEN, REAKTIONSZEIT t (Stunden), UMSATZZAHL UZ_t NACH t STUNDEN UND MITTLERE AKTIVITÄT \bar{a}_t ÜBER DIE REAKTIONSZEIT t FÜR DIE HOMOGENE, KATALYTISCHE HYDRIERUNG VON ACAE UND CSAE IN SUBSTANZ MIT $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ BEI 80°C UNTER THERMISCHER, PHOTOAKTIVIERTER UND PHOTOINDUZIERTER REAKTIONSFÜHRUNG: $p_{\text{ges}} = 1 \text{ atm.}$

Nr.	Ka (mMol)	Stab. ^b (mg)	α_2	t (Stdn.)	UZ_t	\bar{a}_t	Reaktionsführung
230 mMol Acrylsäureäthylester (ACAE); $L = \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$							
1	0.012	25	0.8	12	570	0.79	thermisch
2	0.012	25	24	12	10000	13.9	photoaktiviert
3	0.012	25	24	8	8000	16.6	photoinduziert
4	0.006	25	46	9	11000	20.4	photoaktiviert
5	0.012	50	40	12	12500	17.4	photoaktiviert
6	0.006	50	42	9	14000	25.9	photoaktiviert
$L = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$							
7	0.012	25	0.66	12	450	0.63	thermisch
8	0.012	25	3.25	12	2250	3.13	photoaktiviert
202 mMol Crotonsäureäthylester (CSAE); $L = \text{PPh}_3$							
9	0.012	—	0.8	30	3500	1.9	thermisch
10	0.012	—	10	30	7000	3.9	photoaktiviert
11 ^a	0.012	—	12	10	3500	5.8	thermisch
12 ^a	0.012	—	35.6	10	8750	14.6	photoaktiviert
13	0.012	—	9.9	6	1740	4.8	photoinduziert

^aBei 95°C . ^bStabilisator: Hydrochinonmonomethyläther.

photoinduzierter Reaktionsführung erhält man nun wesentlich höhere \bar{a}_t -Werte. Die Umsatzzahl—Zeit-Kurven sind der Fig. 1 zu entnehmen (Nr. 2—6). Die günstigsten Reaktionsbedingungen ergab Nr. 6 mit $\bar{a}_t = 25.9$ und $UZ_9 = 14000$ bei $\text{Kat}/\text{Substrat} = 1/38300$. Diese Werte liegen in der Grössenordnung guter heterogener Katalysatoren. Dass die photoaktivierte Hydrierung ohne Solvens nicht auf ACAE beschränkt ist, zeigen die Versuche Nr. 7—10 mit Crotonsäureäthylester (CSAE) und $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ als Katalysator. Sowohl bei 80°C und vor allem bei 95°C verläuft die photoaktivierte Hydrierung mit $\bar{a} = 14.6$ und $UZ_{10} = 8750$ um den Faktor 2.5 schneller als die entsprechende thermische Reaktion, was ebenfalls als gute Katalysatorleistung gewertet werden kann. Diese vorläufigen Ergebnisse zeigen, dass mit Katalysatoren, welche durch Variation der Liganden auf das vorgelegte Substrat abgestimmt worden sind, auch in der homogenen Hydrierung ohne Solvens sehr gute Katalysatorleistungen erhalten werden können, wenn die Reaktion photoaktiviert durchgeführt wird. Den gravierenden Einfluss des Liganden L in $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ auf die Photoaktivierung erkennt man durch Vergleich der Versuche Nr. 1 und 7 mit 2 und 8. Mit $L = \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ verläuft die thermische Katalyse nur unwesentlich schneller als mit $L = \text{PPh}_3$, aber bei der photoaktivierten Katalyse ist mit $L = \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ die mittlere Aktivität \bar{a} um den Faktor 4.4 grösser als mit $L = \text{PPh}_3$. Analog zu den Ergebnissen der thermischen und photoaktivierten Hydrierung von Substraten mit $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ in Lösung muss auch bei der photoaktivierten Hydrierung ohne Solvens für jedes vorgelegte Substrat der jeweils optimale Ligand L in $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ durch das Experiment ermittelt werden [6].

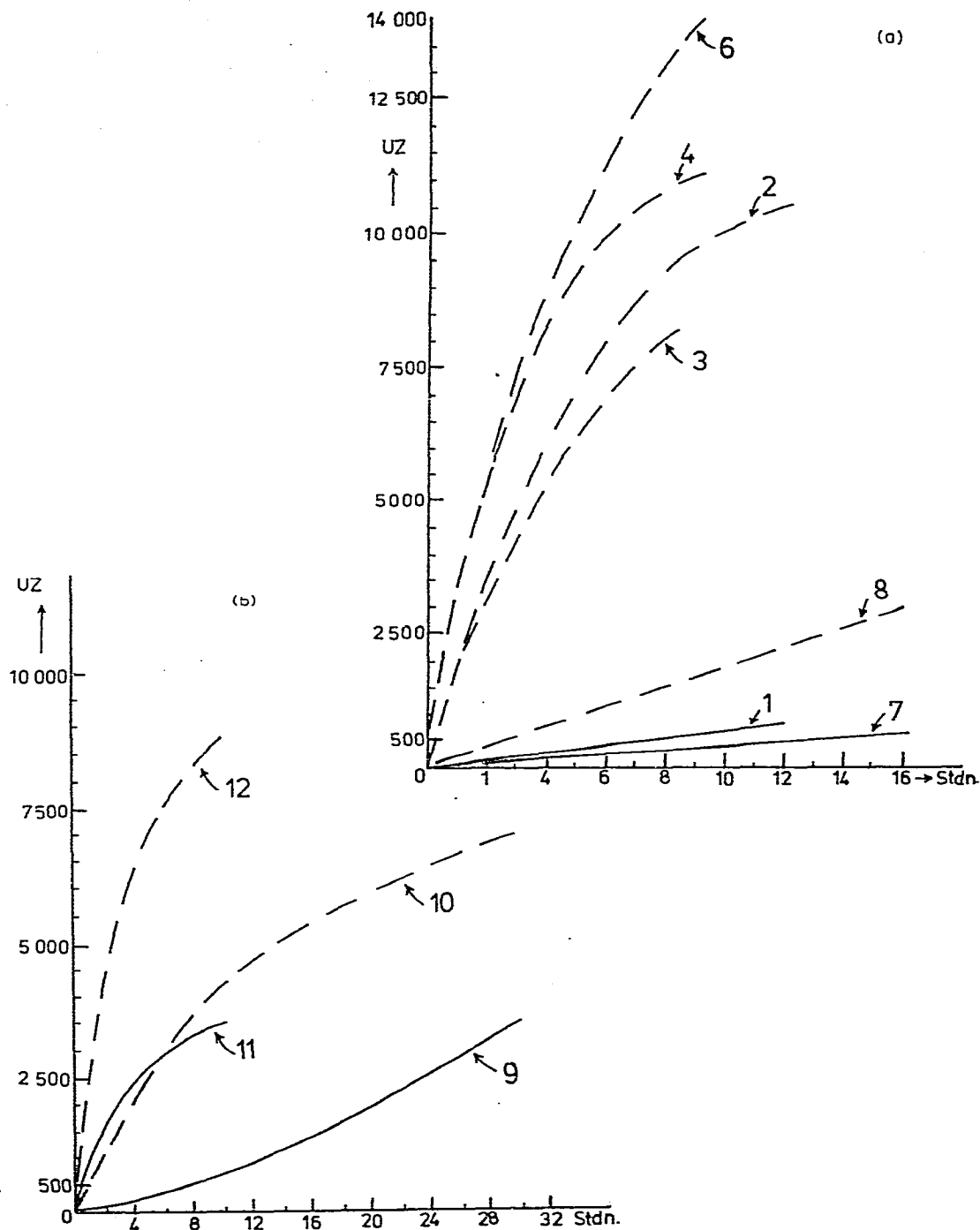


Fig. 1. Umsatzzahl-Zeit-Kurven der thermischen (—) und photoaktivierten (---) homogenen Hydrierung von Substraten mit $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ bei $t = 80$ bzw. 95°C und dem Gesamtdruck $p = 1$ atm. Die Nummern der Kurven entsprechen den Versuchs-Nr. der Tab. (dort Angabe der Reaktionsbedingungen). (a) Acrylsäure-äthylester mit $\text{K}_a = \text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ (Nr. 1-4 und 6) und $\text{IrCl}(\text{CO})\text{XP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$ (Nr. 7 und 8). (b) Crotonsäureäthylester mit $\text{K}_a = \text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (Nr. 9, 10: 80°C , Nr. 11, 12: 95°C).

Versuchsbeschreibung

Die Apparatur und die verbesserte Herstellung von $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ wurde bereits beschrieben [1, 6]. Katalysator und Stabilisator wurden ins Reaktionsgefäß gegeben, evakuiert, N_2 aufgegeben, im N_2 -Gegenstrom das Substrat eingespritzt, 5 Minuten gerührt, evakuiert, H_2 -Gas aufgegeben und die Reaktion durch Rühren gestartet. Gemessen wurde die H_2 -Aufnahme als Funktion der Zeit, die Produktanalyse erfolgte durch GLC (Varian, Modell 2800) mit automatischer Peakauswertung (Varian CDS 101). ACAE (Fluka, purum) wurde nicht vorbehandelt, CSAE wurde vor dem Einsatz bei Normaldruck destilliert. Der Quantenfluss ϕ im Reaktionsgefäß war $3.4 \text{ mMol } h\nu/\text{Std.}$

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W. Strohmeier und G. Csontos, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 277.
- 2 W. Strohmeier und L. Weigelt, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) 417.
- 3 W. Strohmeier und K. Grünter, *J. Organometal. Chem.*, 90 (1975) C48.
- 4 W. Strohmeier, *Chemie-Technik*, 4 (1975) 433.
- 5 W. Strohmeier, H. Steigerwald und L. Weigelt, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 243.
- 6 W. Strohmeier und L. Weigelt, *J. Organometal. Chem.*, 125 (1977) C40.
- 7 W. Strohmeier und H. Steigerwald, *J. Organometal. Chem.*, 125 (1977) C37.