

EINFLUSS DES QUANTENFLUSSES Φ AUF DIE PHOTOAKTIVIERUNG DES HOMOGENEN HYDRIERUNGSKATALYSATORS $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$

WALTER STROHMEIER*, HANNELORE STEIGERWALD und LUISE WEIGELT

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. September 1976)

Summary

In the course of the photochemical homogeneous hydrogenation of substrates with the catalyst $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$, three types of reactions were observed: photoactivated, photoinduced and a combination of photoactivated plus photoinduced catalysis. The intensity of quantum flux Φ necessary to get the maximum reaction rate depends on the type of photochemical catalysis.

Zusammenfassung

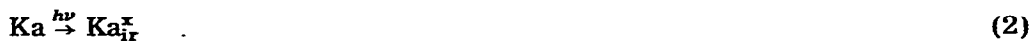
Bei der photochemischen, homogenen Hydrierung von Substraten mit dem Katalysator $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ werden 3 Typen von Reaktionen beobachtet: photoaktivierte, photoinduzierte und eine Kombination von photoaktiverter plus photoinduzierter Katalyse. Der für maximale Reaktionsgeschwindigkeit notwendige Quantenfluss Φ hängt vom Typ der photochemischen Katalyse ab.

Einleitende Bemerkungen

Unter einer schwachen UV-Bestrahlung kann die Aktivität des homogenen Hydrierungskatalysators $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ um den Faktor 50 vergrößert werden [1]. Am Beispiel des Butindiols wurde beobachtet, dass dieses in photoaktiverter Katalyse selektiv zu Butendiol hydriert wird [2]. Spätere Versuche zeigten, dass die Aktivität des Katalysators bei der Hydrierung des Butindiols auf den Wert der Dunkelreaktion zurückfällt, wenn die Bestrahlung ausgeschaltet wird. Durch erneute Bestrahlung wird der Katalysator jedoch sofort wieder aktiviert. Die UV-Aktivierung des Katalysators ist auch nach langer Dunkelreaktion möglich. Dies führte zu dem Schluss, dass sich nach Gl. 1 reversibel eine aktive Katalysatorspezies Ka_{rev}^x bildet.

Bei der Hydrierung des Substrates 1,3-Cyclohexadien ist die Bildung der aktiven Katalysatorspezies Ka_{I}^x nach Gl. 2 nicht reversibel. Nach 20 min Bestrahlung läuft nach Abschalten der Lampe die selektive Hydrierung als photoin-

duzierte Katalyse mit der gleichen Geschwindigkeit in einer Dunkelreaktion weiter [3].



Eine Kombination dieser beiden Effekte wurde bei der Hydrierung des Acrylsäureäthylesters (ACAE) unter UV-Bestrahlung gefunden [1]. Die Reaktion verläuft zunächst als reine photoaktivierte Katalyse, da nach Abschalten der UV-Bestrahlung die Hydrierungsgeschwindigkeit auf den Wert der Dunkelreaktion zurückfällt. Nach längerer Bestrahlungsdauer wird aus dem zunächst reversibel gebildeten Katalysator Ka_{rev}^x nach Gl. 3 photochemisch eine weitere Katalysatorspezies Ka_{i}^x irreversibel gebildet, welche nun das Substrat in einer Dunkelreaktion als photoinduzierte Katalyse durchhydriert. In der Fig. 1 sind für diese bisher beobachteten Effekte die typischen H_2 -Aufnahme-Zeit-Kurven, welche alle bei einem totalen Quantenfluss $\Phi \sim 4\text{--}6 \text{ mMol } h\nu/\text{Std}$ im Reaktionsgefäß durchgeführt wurden, schematisch dargestellt.

Im Folgenden wurde nun die Frage untersucht, welcher Quantenfluss Φ bei vorgegebener Katalysatorkonzentration notwendig ist, um maximale Katalysatoraktivität zu erzeugen. Weiterhin sollte ein gravierender Unterschied zwischen der photoaktivierten und photoinduzierten Katalyse bezüglich des für die Reaktionsführung notwendigen totalen Quantenflusses Φ bestehen, da bei der photoaktivierten Katalyse wegen der Reversibilität der Reaktion eine steady-state Konzentration der aktiven Katalysatorspezies Ka_{rev} durch Bestrahlung aufrecht erhalten werden muss, während bei der photoinduzierten Reaktion nur der Quantenfluss Φ , welcher zur Bildung der aktiven Spezies notwendig ist, erforderlich sein sollte.

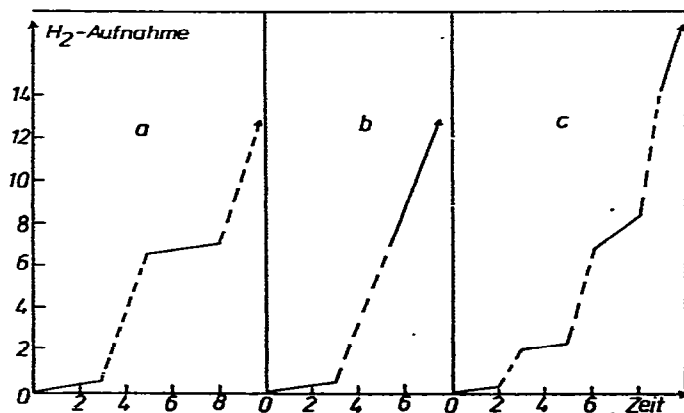


Fig. 1. Die 3 Typen der H_2 -Aufnahme bei der photochemischen Aktivierung des Katalysators $\text{IrClCO}(\text{PFPh}_3)_2$. — thermische und - - - - - photochemische Reaktion; (a) photoaktivierte; (b) photoinduzierte; (c) photoaktivierte und -induzierte Katalyse (Willkürlicher Massstab).

Quantenfluss Φ und Katalysatoraktivität bei:

(a) Photoaktiverter Katalyse

In Fig. 2a ist die H_2 -Aufnahme bei der selektiven, photoaktivierten Hydrierung von Butindiol in Toluol/ CF_3CH_2OH mit $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ als Funktion der Zeit und

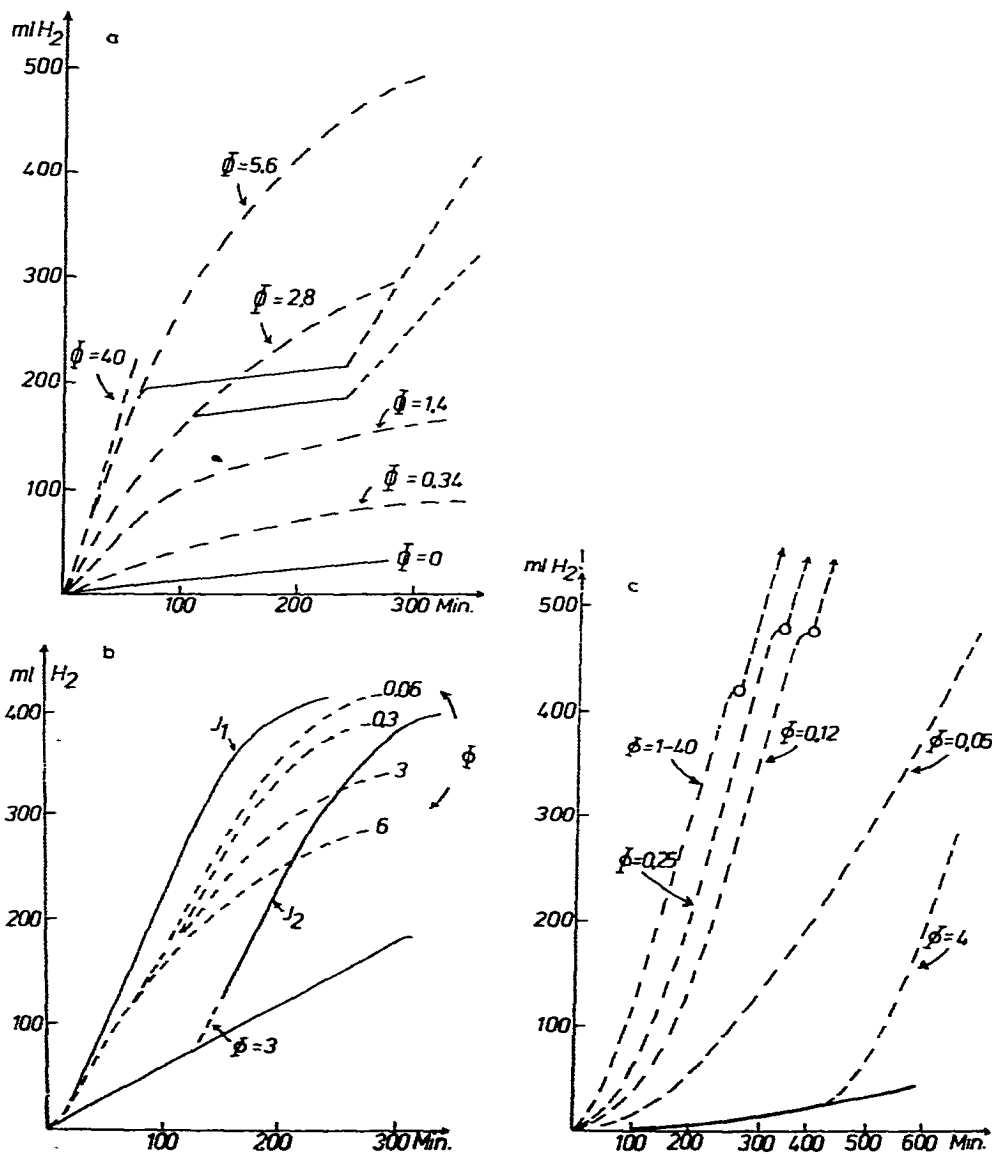


Fig. 2. Geschwindigkeit der H_2 -Aufnahme als Funktion der Zeit und des Quantenflusses Φ (mMol $h\nu$ /Std) bei der photochemischen katalytischen Hydrierung mit $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ von: (a) Butindiol in Toluol/ CF_3CH_2OH bei $60^\circ C$; (b) 1,3-Cyclohexadien und (c) ACAE in Toluol bei $50^\circ C$ (Konzentrationsangaben siehe Versuchsteil) ----- photochemische und ——— thermische Reaktionsführung.

des Quantenflusses Φ (mMol $h\nu$ /Std) im Reaktionsgefäß dargestellt. Die H_2 -Aufnahme nimmt mit steigendem Quantenfluss Φ zu und erreicht bei Φ 5.6 einen maximalen Wert, der auch mit Φ 40 nur noch unwesentlich vergrößert werden kann. Die steady state Konzentration der aktiven Spezies erreicht somit ab Φ 5.6 unter den vorgegebenen Versuchsbedingungen ihren optimalen Wert. Da die aktive Spezies des Katalysators oder eines Adduktes aus Katalysator plus Substrat und/oder Solvens derzeit noch nicht bekannt ist, kann der quantitative Zusammenhang zwischen Φ und Katalysatoraktivität nicht berechnet werden. Die Kurven mit Φ 5.6 und 2.8 zeigen deutlich, dass nach Abschalten der Bestrahlung die Reaktion innerhalb einiger Minuten auf die Geschwindigkeit der thermischen Reaktion abfällt, bei nachfolgender Bestrahlung setzt die photoaktivierte Katalyse sofort wieder ein. Diese photoaktivierte Katalyse führt selektiv zum Butendiol [2].

(b) Photoinduzierter Katalyse

Figur 2b zeigt die Abhängigkeit der H_2 -Aufnahme der selektiven Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien in Toluol mit $IrClCO(PPh_3)_2$ als Funktion der Zeit und des Quantenflusses Φ . Bereits bei $\Phi = 0.06$ mMol $h\nu$ /Std wird innerhalb einer Inkubationszeit von ungefähr 10 min irreversibel die aktive Spezies gebildet. Da der Reaktionsansatz von 25 ml 0.05 mMol $IrClCO(PPh_3)_3$ enthielt, und in 10 min nur 0.01 mMol $h\nu$ eingestrahlt wurden, muss die formale Quantenausbeute φ bei der Bildung der aktiven Katalysatorspezies grösser eins sein. Dieser interessante Effekt konnte mit der vorgegebenen apparativen Anordnung nicht quantitativ weiterverfolgt werden, da für sehr kurze Messzeiten die Meniskuseinstellung am Bürettensystem zu langsam erfolgt.

Wird mit $\Phi > 0.06$ eingestrahlt, so wird nur die Inkubationszeit verkürzt, die Katalysatoraktivität aber nicht erhöht, was zwangsläufig aus der bei Φ 0.06 gemachten Beobachtung folgt. Die H_2 -Aufnahme-Kurven der Fig. 2b für Φ 0.06 bis 6 zeigen, dass bei zunehmender Intensität der Bestrahlung die Katalysatoraktivität mit der Zeit abnimmt. Die photochemisch gebildete Spezies scheint nicht photostabil zu sein. Diese Annahme wird durch die Beobachtung erhärtet, dass in der photoinduzierten thermischen Reaktion die H_2 -Aufnahme am schnellsten ist, wenn das System nur 20 min mit Φ 3 bestrahlt wird und dann thermisch selektiv zum Cyclohexen hydriert wird (Fig. 2b Kurve J₁).

Weiterhin zeigt Fig. 2b, dass auch nach längerer thermischer Reaktionsführung die photoaktivierte Katalyse bei Bestrahlung sofort anspringt, und nach 20 Minuten Bestrahlung wieder als photoinduzierte Katalyse weiterläuft (Fig. 2b Kurve J₂).

(c) Photoaktivierte und photoinduzierte Katalyse

Wie Fig. 2c zeigt, nimmt die H_2 -Aufnahme bei der Hydrierung von ACAE mit $IrClCO(PPh_3)_2$ im Bereich der Quantenflüsse $\Phi = 1$ bis 40 in den ersten 80 Minuten stetig zu und bleibt dann konstant. In dieser Zeit wird nach Gl. 3 die Katalysator-Spezies Ka_f^* gebildet, welche, wie bereits früher beobachtet [1], das Substrat in einer Reaktion Pseudo-Nullter-Ordnung durchhydriert. Die Bildung von Ka_f^* aus K_{rev}^* ist nach den bisherigen experimentellen Befunden eine Zeitreaktion, die auch durch hohen Quantenfluss nicht wesentlich abgekürzt werden kann. Bei den kleineren Quantenflüssen Φ 0.25 und 0.12 wird jedoch die maximale

Hydrierungsgeschwindigkeit erst in 180 bzw. 240 min erreicht, während bei Φ 0.05 auch in 700 min. Reaktionszeit dieser optimale Wert nicht erreicht wird. Die photoaktivierte Hydrierung von ACAE kann, wie die Fig. 2c zeigt, auch nach 450 min thermischer Dunkelreaktion gestartet werden.

Diese experimentellen Ergebnisse über den Einfluss des Quantenflusses Φ auf die Hydrierungsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit bei der photoaktivierten, photoinduzierten und photoaktivierten plus -induzierten Katalyse mit $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ sind im Einklang mit Schlussfolgerungen, welche aus den postulierten Gl. 1–3 zu erwarten sind, so dass mit diesen Gleichungen im Prinzip die Phänomene der photoaktivierten und induzierten Katalyse gedeutet werden können. Es steht jedoch ausser Zweifel, dass die wahren Reaktionsmechanismen komplizierter sind. So sind bei der photoaktivierten Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien mit $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ Spuren von Sauerstoff notwendig (siehe Versuchsteil), während die selektive, photoaktivierte Hydrierung von Butindiol zu Butendiol nur bei absolutem Sauerstoffausschluss möglich ist [2], was auch in der vorliegenden Untersuchung bestätigt wurde.

Versuchsteil

Die Hydrierungen unter UV-Bestrahlung wurden mit der schon beschriebenen Apparatur durchgeführt [1]. Der Quantenfluss Φ wurde durch einen rotierenden und verstellbaren Sektor vorgegeben.

Bei der Hydrierung von Butindiol war $[\text{Ka}]$ $4 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ und $[\text{S}]$ 0.8 Mol l^{-1} ; Solvens: Toluol/ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 1 : 1; T 60°C . Die Standardansätze wurden nach Lit. [2] unter absolutem Sauerstoffausschluss hergestellt.

Bei der photoinduzierten Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien war $[\text{Ka}]$ $2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$; $[\text{S}]$ 0.8 Mol l^{-1} ; Solvens: Toluol; T 50°C . Der Katalysator wurde ins Reaktionsgefäss gegeben, evakuiert, Argon aufgegeben, Toluol und frischdestilliertes 1,3-Cyclohexadien durch den seitlichen Ansatz in das Reaktionsgefäss eingefüllt, bei offenem Hahn des Reaktionsgefässes 3 min gerührt, damit etwas Luft eindiffundieren konnte, dann evakuiert, H_2 -Gas aufgegeben, das Reaktionsgefäss an den bereits aufgeheizten Thermostaten angeschlossen und die Hydrierung durch Einschalten des Magnetrührers gestartet. Wird absolut sauerstofffrei gearbeitet, so startet die photoaktivierte Hydrierung nicht, sie kann dann aber durch kurzes Öffnen des Hahnes am Reaktionsgefäss sofort gestartet werden. Die Produktanalyse erfolgte durch GLC (Varian Modell 2800, Carbowax-Säule) mit automatischer Peakauswertung (Varian CDS 101). Der Gehalt an Cyclohexan war in allen Fällen $< 0.5\%$.

Bei den Hydrierungen von ACAE war $[\text{Ka}]$ $2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$; $[\text{S}]$ 0.8 Mol l^{-1} ; Solvens: Toluol; T 50°C . Der Katalysator wurde ins Reaktionsgefäss gegeben, evakuiert, Toluol dazugegeben, 3 mal entgast, die Lösung 5 min gerührt, evakuiert, H_2 -Gas aufgegeben, der ACAE (stabilisiert mit 0.01% Hydrochinonmonomethyläther) eingespritzt, das Reaktionsgefäss an den bereits aufgeheizten Thermostaten angeschlossen und die Hydrierung durch Einschalten des Magnetrührers gestartet.

Der Quantenfluss Φ im Reaktionsgefäss wurde in Blindversuchen bei konstant gehaltener Geometrie mit dem Uranyloxalactinometer bestimmt [4].

Gesamtvolumen der Reaktionsansätze: 25 ml.

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 K. Grünter, *J. Organometal. Chem.*, 90 (1975) C 48.
- 3 W. Strohmeier und L. Weigelt, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) 417.
- 4 W.G. Leighton und G.S. Probes, *J. Chem. Soc. London*, 52 (1930) 3139.