

Journal of Organometallic Chemistry, 72 (1974) 277–282
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PHOTOCHEMISCHE AKTIVIERUNG DES HYDRIERUNGSKATALYSATORS $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$

WALTER STROHMEIER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg (Deutschland)

und GYULA CSONTOS*

Research Group for Petrochemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Veszprém (Hungary)

(Eingegangen den 5. Dezember 1973)

Summary

Under weak UV irradiation (flux: 2.4 mmol $h\nu/h$) the activity of the hydrogenation catalyst $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ is increased by a factor up to 40. Reactive intermediates are formed in reversible and irreversible steps. Once the active intermediate is produced in the irreversible step fast hydrogenation can be carried out even in the dark.

Zusammenfassung

Unter einer schwachen UV-Bestrahlung (Quantenfluss: 2.4 mmol $h\nu/\text{Std}$) wird die Aktivität des Hydrierungskatalysators $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ bis zu einem Faktor 40 vergrößert. Reaktive Zwischenprodukte werden in reversiblen und irreversiblen Schritten gebildet. Wenn das aktive Zwischenprodukt im irreversiblen Schritt gebildet wurde, kann eine schnelle Hydrierung in einer Dunkelreaktion weitergeführt werden.

Einleitung

Untersuchungen zum Mechanismus der homogenen katalytischen Hydrierung ungesättigter Verbindungen S mit dem Katalysator $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ zeigten, dass die eigentlichen Katalysatoren intermediär aus $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ gebildete, aktive Komplexe sind [1, 2, 3, 4], welche während der Hydrierung in einer steady state Konzentration vorliegen [3]. Die Hydrierungsgeschwindigkeit $r = -\partial[S]/\partial t$ hängt dann von dieser steady state Konzentration ab.

* Als Gast im September und Oktober 1973 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg.

Eine Aktivierung des eingesetzten Hydrierungskatalysators $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ könnte somit nur erreicht werden, wenn es gelingt die steady state Konzentration dieser intermediären aktiven Komplexe zu erhöhen. Es wurde nun gefunden, dass die Isomerisierungskatalysatoren $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ unter UV-Bestrahlung 1-Hepten wesentlich schneller isomerisieren als ohne Bestrahlung [5]. Es lag daher nahe zu untersuchen, ob auch die homogene katalytische Hydrierung ungesättigter Verbindungen S mit $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ unter UV-Bestrahlung schneller abläuft, wenn unter dem Einfluss der UV-Bestrahlung die Konzentration der aktiven Komplexe erhöht wird.

Experimentelle Ergebnisse

Um eine gleichzeitige Isomerisierung und photochemische Anregung der ungesättigten Verbindung auszuschliessen, wurde als Substrat S Acrylsäure-äthylester (ACAE) eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Bei 50°C hydriert $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ thermisch ACAE nur sehr langsam (Kurve 1). Die Hydrierungsgeschwindigkeit r ist in dem untersuchten Intervall linear mit der Zeit ($r_1 = 0.12 \text{ mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). Bestrahlt man jedoch den Reaktionsansatz mit dem UV-Licht eines Hg-Hochdruckbrenners, so erhält man bereits vom Start der Reaktion an eine wesentlich schnellere Wasserstoffaufnahme (Kurve 2). Die H_2 -Aufnahme ist in den ersten 160 min linear mit der Zeit ($r_2 = 0.67 \text{ mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)*, nimmt dann zu und wird nach 260 min konstant mit $r'_2 = 3.3$. Nach 290 min hört die H_2 -Aufnahme, nachdem insgesamt 220 ml H_2 -Gas aufgenommen worden sind, schlagartig auf. Da im Reaktionsgemisch kein ACAE mehr nachgewiesen wurde, betrug der Umsatz $(220 \text{ ml}/480 \text{ ml}) \times 100 = 46\%$. Nach Abziehen des Propionsäureäthylesters und Toluols konnten 1.2 gr Polyacrylsäureäthylester isoliert werden ($\sim 48\%$ bezogen auf die Einwaage an ACAE).

Um die Frage zu klären, ob die photochemisch induzierte Erhöhung der Katalysatoraktivität von der Vorbehandlung des Katalysators abhängt, wurde ACAE thermisch 300 min hydriert (Kurve 1) und dann die Hydrierung unter Bestrahlung weitergeführt (Kurve 3). Mit dem Start der UV-Bestrahlung nimmt die Hydrierungsgeschwindigkeit stark zu und erreicht nach 100 min UV-Bestrahlung den konstanten Wert $r_3 = 5.0$.

Nach Aufnahme von 350 ml H_2 -Gas fällt die H_2 -Aufnahme auf Null. Im Reaktionsgemisch war keine ACAE mehr nachzuweisen. Bei Injektion von weiterem ACAE in das Reaktionsgemisch setzte die Hydrierungsgeschwindigkeit sofort ein (Kurve 4). Die Hydrierungsgeschwindigkeit r_4 war identisch r_3 und nahm mit der Zeit nicht mehr zu.

Der nach 300 min thermischer Hydrierung durch UV-Bestrahlung erzeugte Katalysator hatte somit eine höhere Aktivität ($r_3 = r_4 = 5.0$) als der Katalysator des Hydrierungsansatzes, welcher sofort bestrahlt wurde ($r'_2 = 3.3$).

Wir vermuteten daher, dass bei langer Versuchsdauer etwas O_2 in das Hydrierungssystem eingeschleppt wird. Um diesen Effekt zu überprüfen, wurden einem thermischen Ansatz vor Einschalten des Rührers 2 ml Luft injiziert. Die erhaltene thermische Hydrierungskurve war identisch der Kurve 1 ohne Zugabe

* Im folgenden ist r immer: $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

von Luft. Kleine Mengen O_2 -Gas erhöhten also im thermischen Ansatz bei $50^\circ C$ die Katalysatoraktivität nicht. Gibt man jedoch 2 ml Luft zum System, stellt gleichzeitig den Rührer und die UV-Bestrahlung an, so erhält man die Hydrierungskurve 5. Die Hydrierungsgeschwindigkeit nimmt in den ersten 60 min zu und bleibt dann mit $r_5 = 4.2$ konstant bis nach 180 min die H_2 -Aufnahme plötzlich aufhört. Bei Zugabe von weiterem ACAE setzt die Hydrierung unter UV-Bestrahlung sofort mit der Geschwindigkeit $r_6 = r_5$ ein (Kurve 6).

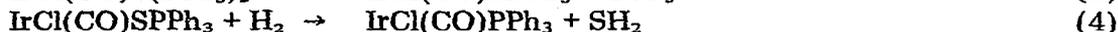
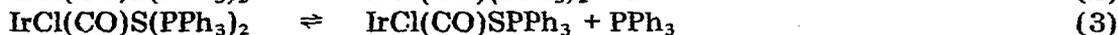
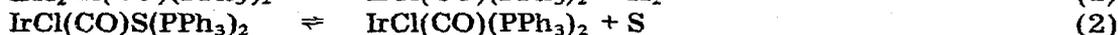
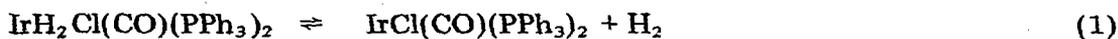
In einem weiteren Ansatz wurde die Hydrierung unter UV-Bestrahlung gestartet und nach 30 min 2 ml Luft injiziert (Kurve 7). Die Hydrierungskurve ist bis 30 min identisch mit der Kurve 2 und nach Zugabe von 2 ml Luft zur Kurve 5 parallel verschoben.

Der photochemisch gebildete aktivere Hydrierungskatalysator kann nun in einem reversiblen oder irreversiblen Schritt gebildet werden. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden, wurde ein Standardansatz zunächst unter UV-Bestrahlung 60 min hydriert, dann die Bestrahlungslampe abgeschaltet. Die Hydrierungsgeschwindigkeit fiel sofort ab und hatte nach 65 min (Kurvenabschnitt 8a) nur noch den Wert $r_{8a} = r_1 = 0.12$ der thermischen Hydrierung. Der photochemisch erzeugte aktivere Katalysator wird in der Dunkelphase somit zurückgebildet. Nach Einschalten der UV-Bestrahlung zur Zeit 140 min wird eine Hydrierungsgeschwindigkeit $r_{8b} = 0.87$ beobachtet, welche zunächst konstant ist, aber von der Zeit 260 min ab deutlich zunimmt. Von der Zeit 300 min ab wurde die Hydrierung wieder ohne Bestrahlung weitergeführt. Die Hydrierungsgeschwindigkeit fällt zwar wieder stark ab, liegt aber jetzt mit $r_{8c} = 0.33$ (Kurvenabschnitt 8c) wesentlich über dem Wert $r_1 = 0.12$, der Dunkelreaktion. Aus dem eingesetzten Katalysator $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ muss sich ein aktiverer Hydrierungskatalysator gebildet haben, welcher sich in der Phase der Dunkelreaktion nicht mehr zurückbildet. Bei erneuter UV-Bestrahlung zur Zeit 360 min nimmt r wieder stark zu und wird nach der Zeit $t = 400$ min mit $r_{8d} = 2.5$ konstant. Nachdem 270 ml H_2 -Gas aufgenommen worden waren, war der eingesetzte ACAE hydriert bzw. polymerisiert.

Bei weiterer Zugabe von ACAE wurde dieser in einer Dunkelreaktion mit der Geschwindigkeit $r_{8e} = 2.1$ hydriert. Dies zeigt, dass jetzt eine relativ hohe Konzentration der irreversibel, photochemisch erzeugten aktiven Katalysator-spezies vorliegt. Man kann somit photochemisch den Katalysator $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ aktivieren und die Hydrierung in einer Dunkelreaktion weiterführen.

Diskussion

Des Mechanismus der katalytischen Hydrierung von Maleinsäuredimethylester (S) in Toluol bei $80^\circ C$ wurde versuchsweise mit den Reaktionsgleichungen (1)–(4) interpretiert [1].

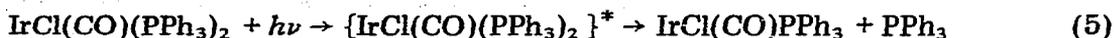


Als aktiver Hydrierungskatalysator wurde der Komplex $IrCl(CO)SPPh_3$ angenommen, welcher im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (4) den im

Lösungsmittel Toluol gelösten Wasserstoff aufnimmt und auf das Substrat S überträgt. Spätere Untersuchungen der Hydrierung mit Deuterium oder Tritium am gleichen System [2] führten aus der gefundenen Isotopenverteilung zu dem Schluss, dass die Übertragung des ersten H-Atoms im intermediären Komplex $\text{IrCl}(\text{CO})\text{S}(\text{H}_2)\text{PPh}_3$ reversibel die des zweiten H-Atoms irreversibel ist, und dass ein Satz von 16 Gleichgewichten notwendig war, um rein formal die Bildung von Fumarsäuredimethylester- d_1 und Bernsteinsäuredimethylester- d_1 , $-d_2$, $-d_3$ und $-d_4$ zu erklären. Dies zeigt, dass selbst einfache homogene katalytische Reaktionen vom Mechanismus her sehr kompliziert sind.

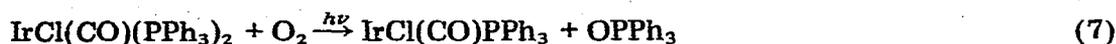
Der Mechanismus der katalytischen Hydrierung von S wurde auch von anderer Seite untersucht [3]. Als aktive intermediäre Komplexe werden $\text{IrCl}(\text{CO})\text{SPPH}_3$ und $\text{IrCl}(\text{CO})\text{S}(\text{PPh}_3)_2$ angenommen, welche in einer steady state Konzentration vorhanden sind.

Die in der vorliegenden Arbeit beobachtete starke Zunahme der Hydrierungsgeschwindigkeit r bei UV-Bestrahlung von $r_1 = 0.12$ auf $r_2 = 0.67$ könnte damit erklärt werden, dass der photochemisch angeregte Komplex $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ nach (5) dissoziiert und das intermediäre Produkt $\text{IrCl}(\text{CO})\text{PPh}_3$

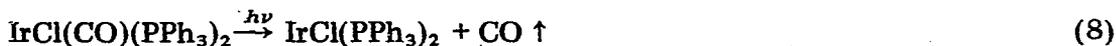


nach (6) mit dem Substrat den Komplex $\text{IrCl}(\text{CO})\text{SPPH}_3$ bildet, wobei die steady state Konzentration dieses aktiven Katalysators vergrößert und somit r_1 auf r_2 erhöht wird. Nach Abschalten der Bestrahlung sollte daher r_2 wieder auf r_1 abfallen, was auch beobachtet wurde (Kurvenabschnitt 8a).

Bei längerer UV-Bestrahlung nimmt die Anfangshydrierungsgeschwindigkeit $r_2 = 0.67$ jedoch zu und erreicht Werte von $r'_2 = 3.3$ bis $r_4 = 5.0$ je nach Versuchsdauer und Versuchsführung. Wie die Kurvenabschnitte 8c und 8e mit den Werten $r_{8c} = 0.33$ bzw. $r_{8e} = 2.1$ zeigen, muss photochemisch auch ein aktiver Hydrierungskatalysator erzeugt werden, welcher sich in der Dunkelreaktion nicht mehr zurückbildet. Es wäre möglich, dass O_2 -Gasspuren nach (7) photochemisch mit $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ irreversibel unter Bildung von $\text{IrCl}(\text{CO})\text{PPh}_3$ und OPPh_3 reagieren



wodurch die steady state Konzentration des aktiven Komplexes $\text{IrCl}(\text{CO})\text{PPh}_3$ vergrößert wird, oder dass photochemisch nach (8) CO aus dem Komplex $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ abgespalten wird, das in den Gasraum entweicht. Dass $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2$



ein aktiverer Hydrierungskatalysator als $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ist, wurde schon früher festgestellt [6, 7].

Da in den vorliegenden Untersuchungen Toluol als Lösungsmittel verwendet wurde um den Anschluss an vorhergehende Messungen zu erhalten, konnte wegen der starken Eigenabsorption des Toluols im IR-Gebiet spektroskopisch nicht entschieden werden, ob Reaktionen vom Typ (7) und/oder (8) vorliegen.

Interessant ist die Beobachtung, dass bei allen photochemischen Hydrierungen der Fig. 1 die Hydrierungsgeschwindigkeit r gegen Ende der Reaktion bis zum

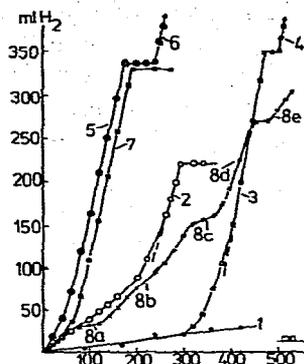


Fig. 1. H₂-Aufnahme von 25 ml einer 0.8 mol Lösung von ACAE in Toluol bei $t = 50^{\circ}\text{C}$, $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{-(PPh}_3)_2] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Kurve 1: thermische Hydrierung; Kurve 2: photochemische Hydrierung; Kurve 3: 300 min thermische, dann photochemische Hydrierung; Kurve 4: zum Ansatz der Kurve 3 wurde weiterer ACAE gegeben; Kurve 5: photochemische Hydrierung bei Zugabe von 2 ml Luft; Kurve 6: zum Ansatz der Kurve 5 wurde weiterer ACAE gegeben; Kurve 7: photochemische Hydrierung mit Zugabe von 2 ml Luft nach 30 min; Kurve 8: photochemische Hydrierung bis 60 min; Abschnitt 8a: thermische Hydrierung bis 120 min; Abschnitt 8b: photochemische Hydrierung bis 300 min; Abschnitt 8c: thermische Hydrierung bis 360 min; Abschnitt 8d: photochemische Hydrierung bis 480 min; Abschnitt 8e: weitere Zugabe von ACAE und thermische Hydrierung.

totalen Umsatz des ACAE einen konstanten und maximalen Wert hat. Ob sie tatsächlich pseudo-nullter Ordnung in Bezug auf die Substratkonzentration ist, müsste noch untersucht werden.

Beschreibung der Versuche

Das Bürettensystem für die Hydrierung wurde bereits beschrieben [1]. Das Hydrierungsgefäß ist in Fig. 2 dargestellt. Als UV-Strahler diente die früher mitgeteilte Vorrichtung [8], welche auf einer optischen Schiene senkrecht über dem Hydrierungsgefäß angeordnet war. Als UV-Lampe wurde der Hg-Hochdruckbrenner HBO 200 Osram verwendet.

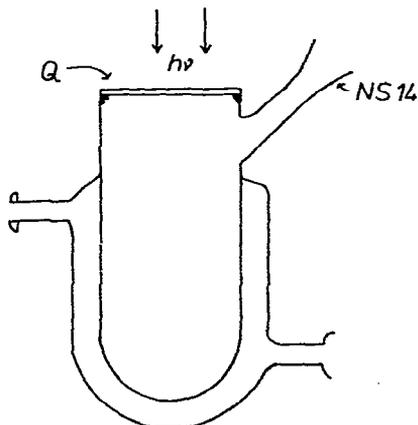


Fig. 2. Bestrahlungsgefäß. Q = Quarzplatte von 3 mm Dicke, die mit Kunststoff auf dem Gefäß aufgeklebt ist.

Der ACAE wurde vor dem Versuch unter N_2 -Gas destilliert und das Lösungsmittel Toluol entgast und mit N_2 -Gas gesättigt. In das Hydriergefäß wurde unter N_2 -Gas 25 ml einer 0.8 molaren Lösung von ACAE in Toluol eingefüllt, anschließend wurde der Katalysator dazugegeben und gelöst. Nach Austragen des N_2 -Gases mit H_2 -Gas konnte die Hydrierung durch intensives Rühren (1500 rpm) gestartet werden.

Der Quantenfluss im Reaktionsgefäß betrug 2.4 mMol $h\nu$ /Std. Die in der Fig. 1 angegebenen Messpunkte sind die Mittelwerte aus jeweils drei Einzelmessungen.

Dank

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

Literatur

- 1 W. Strohmeier und T. Onoda, Z. Naturforschung, B, 24 (1969) 1493.
- 2 W. Strohmeier und W. Diehl, Z. Naturforschung, B, 28 (1973) 207.
- 3 M.G. Burnett, R.J. Morrison und Ch.J. Strugnell, J. Chem. Soc. Dalton, (1972) 701.
- 4 B.R. James und N.A. Memon, Canad. J. Chem., 46 (1968) 217.
- 5 W. Strohmeier, J. Organometal. Chem., 60 (1973) C60.
- 6 H. van Gaal, H.G.A.M. Cuppers und A. van der Ent, Chem. Commun., (1970) 1694.
- 7 W. Strohmeier, Forsch. Chem. Forsch., Springer Verlag, Heidelberg, Band 25, 1972, S. 71.
- 8 W. Strohmeier und Kl. Gerlach, Chem. Ber., 94 (1961) 398.