

Journal of Organometallic Chemistry, 87 (1975) 353–357
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PHOTOAKTIVIERTE UND PHOTOINDUZIERT KATALYTISCHE HYDRIERUNG VON CYCLOOCTEN MIT $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$

WALTER STROHMEIER UND ERICH HITZEL

Physikalisch Chemisches Institut der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 30. September 1974)

Summary

Under weak UV irradiation the rate of homogeneous catalytic hydrogenation of cyclooctene with $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ increases by a factor of 2.5. After 1 hour of photoactivation, hydrogenation can be carried out in the dark with the same rate as a photoinduced catalysis.

Zusammenfassung

Unter einer schwachen UV-Bestrahlung wird die Geschwindigkeit der homogenen katalytischen Hydrierung von Cycloocten mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ um den Faktor 2.5 vergrößert. Nach 1 stündiger Photoaktivierung kann die Hydrierung in einer Dunkelreaktion mit der gleichen Geschwindigkeit als photoinduzierte Katalyse fortgeführt werden.

Einleitung

Für die präparative Durchführung homogener katalytischer Hydrierungsreaktionen ist die Aktivität des Katalysators und seine Lebensdauer unter den Reaktionsbedingungen von ausschlaggebender Bedeutung. Bei vertretbaren Raum-Zeit-Ausbeuten sollte in einigen Stunden etwa 1 Mol Substrat gelöst in 1 Liter Solvens umgesetzt werden. Dies wäre bei einer Reaktionsgeschwindigkeit $r = 5 \text{ mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ *, identisch mit einem Umsatz von $0.3 \text{ Mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$, wenn die Aktivität des Katalysators während der Reaktionszeit konstant bleibt, zu erreichen.

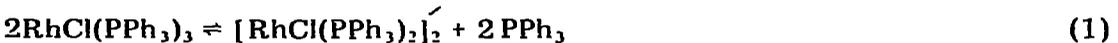
Am Beispiel der Hydrierung von Acrylsäureäthylester (ACAE) gelöst in Toluol mit $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ bei 50°C wurde bei thermischer Reaktionsführung $r = 0.12$ gefunden [1]. Unter einer schwachen UV-Bestrahlung konnte der Kata-

* Im folgenden ist r immer in $\text{mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ angegeben. r_0 ist die Reaktionsgeschwindigkeit in den ersten 60 min.

lyikator photoaktiviert werden, so dass Reaktionsgeschwindigkeiten bis zu $r = 5.0$ erhalten wurden [1]. Ist das Reaktionssystem dann photoaktiviert, so kann die homogene katalytische Hydrierung ohne weitere Bestrahlung in einer thermischen Reaktion als photoinduzierte Katalyse mit $r = 2.1$ weitergeführt werden [1].

Im Gegensatz zu $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ist $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ ein wesentlich aktiverer Hydrierungskatalysator, welcher bereits bei 25°C ACAE, gelöst in Toluol mit einer Anfangsgeschwindigkeit von $r = 26$ hydriert [2]. Nach 110 min fällt r jedoch auf 1.9 ab, da der Katalysator laufend an Aktivität verliert. Bestrahlt man den Reaktionsansatz, so wird der Katalysator photoreaktiviert und die Hydrierung kann über 5 Stunden mit konstanter Geschwindigkeit $r = 4.8$ weitergeführt werden, ohne dass Desaktivierung des Katalysators beobachtet wurde [2].

Es interessierte nun die Frage, ob auch andere homogene Hydrierungskatalysatoren photoaktiviert und photoreaktiviert werden können. So ist $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ein sehr aktiver Hydrierungskatalysator [3], der durch Dimerisierung [4] nach Gl.1 an Aktivität bereits während der Herstellung des Reaktionsansatzes verliert. Es wurde daher die thermische und photochemische Hydrierung von Cycloocten mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ in Toluol bei 25°C untersucht.



Ergebnisse

(a) Desaktivierung des Katalysators

Die Kurven 1, 2 und 3 der Fig. 1 zeigen, dass die Aktivität des Katalysators

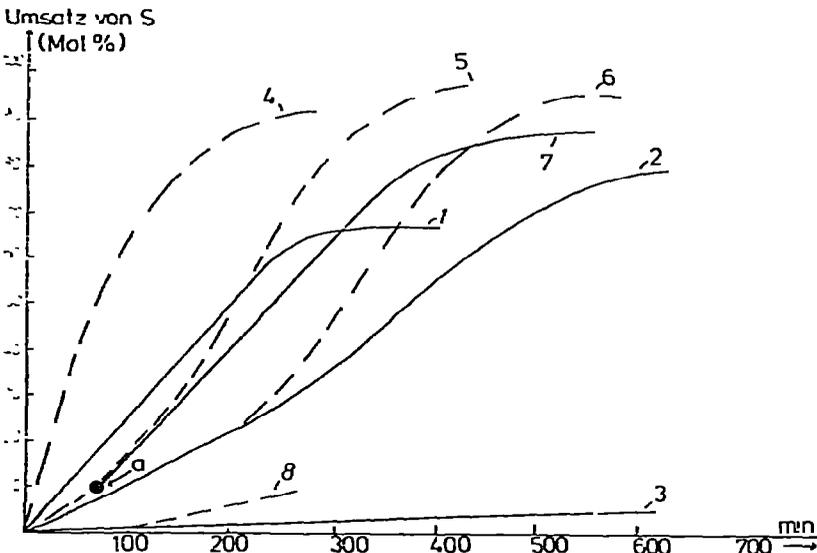


Fig. 1. Thermische (—) und photochemische (---) Hydrierung von Cycloocten (S), gelöst in Toluol mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, bei $t = 25^\circ\text{C}$. $[\text{Ka}] = 0.2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; $[\text{Cycloocten}] = 0.8 \text{ mol l}^{-1}$. $P(\text{H}_2) = 730 \text{ Torr}$; $\Phi = 3 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Kurve 1, 2 und 3: Der Reaktionsansatz wurde 8 min, 60 min, und 300 min unter N_2 -Gas gerührt, dann H_2 -Gas zugegeben und die Hydrierung gestartet. Kurve 4 und 5: Die Reaktionsansätze der Kurven 1 und 2 wurden sofort nach Zugabe des H_2 -Gases bestrahlt. Kurven 6 und 8: Die Reaktionsansätze der Kurve 2 und 3 wurden 200 bzw. 100 min thermisch hydriert und dann bestrahlt. Kurve 7: der Ansatz der Kurve 2 wurde erst 60 min bestrahlt und dann thermisch hydriert.

von $r_{01} = 2.1$ auf $r_{02} = 0.9$ und $r_{03} = 0.08$ abfällt, wenn der Reaktionsansatz vor Zugabe des H_2 -Gases 8 min, 60 min, und 300 min unter N_2 -Gas gerührt wird.

(b) Photoaktivierung des Katalysators

Bestrahlt man die Reaktionsansätze der Kurven 1 und 2 sofort nach Zugabe des H_2 -Gases, so erhält man die Hydrierungskurven 4 und 5. Das Reaktionssystem wird photoaktiviert und man erhält wesentlich höhere Hydrierungsgeschwindigkeiten ($r_{04} = 4.5$ und $r_5 \sim 3.5$). Dass auch eine Photoaktivierung eines bereits laufenden thermischen Ansatzes möglich ist, zeigen die Kurven 6 und 8. So wurde der Reaktionsansatz der Kurve 2200 min thermisch hydriert und dann bestrahlt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt stark zu (Kurve 6) und erreicht innerhalb der Fehlergrenze etwa den Wert der Kurve 5 (sofortige Bestrahlung des Ansatzes), nur dass die Zeitskala der Kurve 5 um 200 min zum Nullpunkt verschoben ist. Auch bei sehr weitgehender Desaktivierung des Katalysators (Kurve 3) kann nach 150 min thermischer Hydrierung das System photoaktiviert werden (Kurve 8).

Weiterhin wurde untersucht, ob die thermische Desaktivierung des Katalysators unter N_2 durch UV-Bestrahlung vermindert werden kann. Es wurde deshalb der Reaktionsansatz der Kurve 2 unter N_2 bei gleichzeitiger UV-Bestrahlung 60 min gerührt, und anschliessend der Ansatz thermisch hydriert. Es konnte nur die Kurve 2 reproduziert werden. Die Desaktivierung des Katalysators unter N_2 -Gas kann somit durch Bestrahlung nicht verhindert werden.

(c) Photoinduzierte Katalyse

Wie in einer vorhergehenden Arbeit [1] gezeigt wurde, kann der photochemisch gebildete aktive Katalysator in einem reversiblen und einem irreversiblen Schritt gebildet werden. Im Falle der irreversiblen Bildung des Katalysators muss nach Abschalten der Bestrahlung die Reaktion thermisch mit annähernd der gleichen Geschwindigkeit weiterlaufen. Es wurde daher der Reaktionsansatz der Kurve 2 60 min bestrahlt. Man erhielt wieder die Kurve 5 bis zum Punkt a mit $r = 2.7$. Nach Abschalten der UV-Bestrahlung lief die Reaktion dann noch weitere 240 min als thermische, photoinduzierte Katalyse mit gleichbleibender Geschwindigkeit weiter (Kurve 7).

Diese Versuche zeigen, dass auch der Katalysator $RhCl(PPh_3)_3$ analog zu dem früher [1] untersuchten $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ photoaktiviert und photoinduziert werden kann. Die Produktausbeuten der photoaktivierten Ansätze liegen bei 92-96% (Kurve 4, 5 und 6 Fig. 1) und somit deutlich höher als bei den thermischen Ansätzen, aber auch bei den photoaktivierten Ansätzen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit, nachdem 80% des Substrates S hydriert worden sind, sehr stark ab. Bei abnehmender Substratkonzentration verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen Katalysator (Ka) und Substrat nach Gl.2 immer mehr nach links. Dadurch wird die Konzentration an freiem Katalysator $RhCl(PPh_3)_3$ immer grösser und die Aktivität des Katalysators durch Dimerisierung kleiner. Daher sollte der Katalysator bei Hydrierungen unter konstanter Olefinkonzentration seine Aktivität über einen grösseren Zeitraum beibehalten.



(2)

(d) Hydrierung bei konstanter Substratkonzentration $[S]_{kon.}$

Ein Vergleich der Kurven 1 ($[S]_{abnehmend}$) und 2 ($[S]_{kon.}$) der Fig. 2 zeigt die

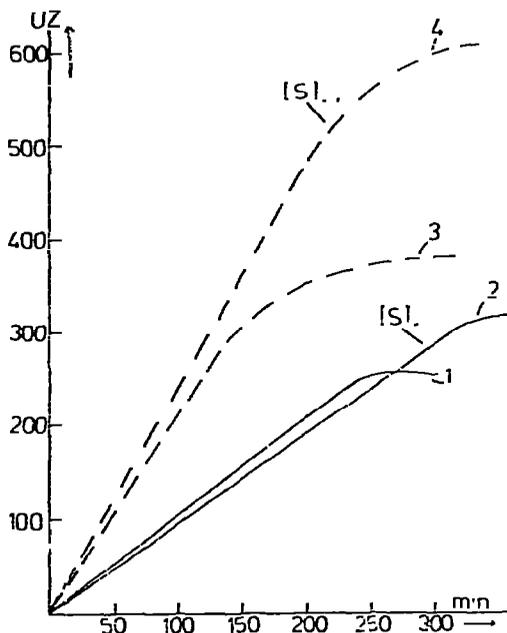


Fig. 2. Umsatzzahl (UZ) als Funktion der Zeit bei der thermischen (—) und photochemischen (---) Hydrierung von Cycloocten (S) gelöst in Toluol mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ bei 25°C . $[\text{Ka}] = 0.2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, $P(\text{H}_2) = 730 \text{ Torr}$, $\Phi = 3 \text{ m Mol hu/h}$. Kurve 1 und 3, $[\text{Cycloocten}]$ zu Beginn 0.8 mol l^{-1} , Kurve 2 und 4: $[\text{Cycloocten}]$ wurde durch kontinuierliche Zugabe von S während der Hydrierung auf 0.75 bis 0.8 mol l^{-1} gehalten.

Erhöhung der Umsatzzahl (UZ, mol Produkt/mol Ka) von 260 auf 320. Werden die gleichen Ansätze unter UV-Bestrahlung durchgeführt, so wird bei $[\text{S}]_{\text{abnehmend}}$ (Kurve 3 Fig. 2) eine UZ von 385 erreicht, welche deutlich höher liegt als im analogen thermischen Ansatz der Kurve 1 (UZ = 260). Hydrierung bei $[\text{S}]_{\text{kon.}}$ unter UV-Bestrahlung (Kurve 4) steigert die UZ dann auf 610. Wie Fig. 2 zeigt, ist die Erhöhung der UZ durch ein späteres Einsetzen der Desaktivierung des Katalysators verursacht.

Beschreibung der Versuche

Das Bürettensystem für die Hydrierung [5] und die Vorrichtung der UV-Bestrahlung [1] wurden bereits beschrieben. $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ wurde nach der Literatur [3] hergestellt. Cycloocten wurde unter N_2 bei $P = 17 \text{ Torr}$ destilliert. Im GLC-Diagramm wurde keine Verunreinigung gefunden (Varian Modell 2800, Apiezon-Säule). Toluol wurde im Vakuum entgast und mit N_2 -Gas gesättigt. Zur Herstellung des Standardansatzes wurden unter N_2 -Gas 46.25 mg feinst gepulvertes $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ in das Bestrahlungsgefäß gegeben, dann 23.4 ml Toluol und 2.6 ml Cycloocten eingefüllt. Der Ansatz wurde mehrmals entgast und mit N_2 -Gas gesättigt. Anschliessend wurde der Katalysator unter N_2 -Gas durch Rühren gelöst, das N_2 -Gas durch H_2 -Gas ersetzt (Rührer abgestellt) und die Hydrierung dann durch intensives Rühren ($\text{rpm} \sim 1500$) gestartet. Bei den

Versuchen zur Hydrierung bei konstanter Substratkonzentration $[S]_{kon.}$ wurde zum Reaktionsansatz nach Massgabe der H_2 -Aufnahme über eine Bürette Cycloocten dazugegeben, so dass die Konzentration von S nicht unter 0.75 mol l^{-1} sank. Alle Hydrierungsansätze wurden mehrmals durchgeführt. Die angegebenen Hydrierungskurven sind die Mittelwerte dieser Ansätze. Der Quantenfluss Φ im Bestrahlungsgefäß betrug $3 \text{ mMol } h\nu \text{ h}^{-1}$. Die Lösung des Katalysators in der 0.8 molaren Toluollösung des Cyclooctens war unter N_2 -Gas rot und schlug schlagartig nach zitronengelb um, wenn H_2 -Gas zugegeben und der Rührer angeschaltet wurde. Am Ende der H_2 -Aufnahme, wenn der Katalysator inaktiv ist, wurde beim thermischen Ansatz die Lösung braungelb, beim photochemischen Ansatz jedoch wieder rot. Wurde die thermische und photochemische Hydrierung bei $[S]_{kon.}$ durchgeführt, so war in beiden Fällen, nachdem der Katalysator inaktiv war, die Lösung braungelb. Diese verschieden gefärbten Lösungen zeigten bei den spektroskopischen Untersuchungen (Beckman Modell DB-GT) im sichtbaren und nahen UV-Gebiet vom Typ identische Absorptionskurven, deren Extinktionskoeffizienten nur unwesentlich verschieden waren, so dass aus den Spektren keine Rückschlüsse auf den Grund für die Desaktivierung des Katalysators gezogen werden konnten.

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 G. Csontos, *J. Organometal Chem.*, 67 (1974) C27.
- 3 J.F. Young, J.A. Osborn, F.H. Jardine und G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, (1965) 131.
- 4 J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966) 1711.
- 5 W. Strohmeier und T. Onoda, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 1493.