

Journal of Organometallic Chemistry, 87 (1975) 257–261
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

UMSATZZAHLEN ALS FUNKTION DES LÖSUNGSMITTELS BEI DER HOMOGENEN KATALYTISCHEN HYDRIERUNG VON ACRYLSÄUREÄTHYLESTER MIT $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$

WALTER STROHMEIER und ERICH HITZEL

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 30. September 1974)

Summary

Turnover numbers of catalyst $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ in homogeneous hydrogenation of acrylic acid ethyl ester as a function of solvent decrease in the order toluene > THF > DMF > anisole > $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \sim \text{CH}_2\text{Cl}_2 \gg \text{CH}_3\text{CN}$. Comparison of time-conversion curves gives information on catalyst deactivation during reaction.

Zusammenfassung

Die Umsatzzahlen des Katalysators $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ bei der homogenen Hydrierung von Acrylsäureäthylester als Funktion des Lösungsmittels nehmen ab in der Reihe: Toluol > THF > DMF > Anisol > $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \sim \text{CH}_2\text{Cl}_2 \gg \text{CH}_3\text{CN}$. Ein Vergleich der Zeit-Umsatzkurven gibt Auskunft über die Desaktivierung des Katalysators während der Reaktion.

Bei den meisten wissenschaftlichen Untersuchungen zur Kinetik der homogenen katalytischen Hydrierung mit Übergangsmetallkomplexen als Katalysator wird die Reaktionsgeschwindigkeit r bei nur kleinen Umsätzen diskutiert [1]. Sollen jedoch diese Katalysatoren zur Hydrierung ungesättigter Verbindungen in einem präparativen Massstab herangezogen werden, so ist ausser der Aktivität des Katalysators bei milden Bedingungen auch der zeitliche Verlauf der Hydrierungskurve bis zu ungefähr 98% Umsatz von ausschlaggebender Bedeutung. Weiterhin muss eine möglichst grosse Umsatzzahl UZ (productivity oder turnover number) verlangt werden. In der homogenen Katalyse gibt es im Prinzip 3 Prototypen von Zeit-Umsatzkurven für das Substrat S, welche in Fig. 1 dargestellt sind. Für die folgende Diskussion wird angenommen, dass der Katalysator nach Gl.1 mit dem Substrat S in einem vorgelagertem Gleichgewicht den Komplex KaS bildet, welcher dann mit dem Reaktanten B nach Gl.2 zu dem Produkt P reagiert.

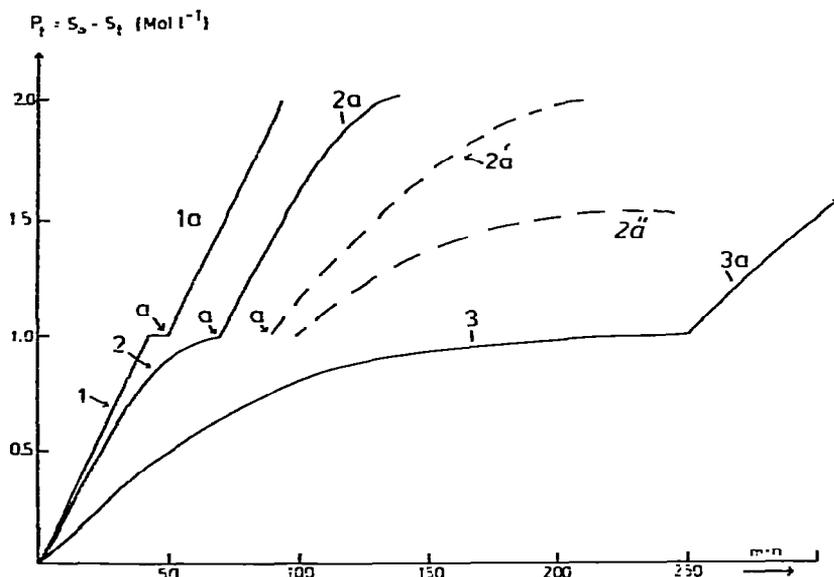
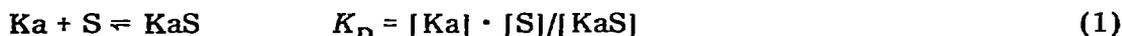


Fig. 1. Typen von Zeit-Umsatzkurven für $[Ka]_0 = 2.3 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$, $[S]_0 = 1 \text{ Mol l}^{-1}$ und $k_1 = 10 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ nach Gl.4 berechnet. Kurve 1: $K_D = 10^{-3}$, Kurve 2: $K_D = 10^{-1}$, Kurve 3: $K_D = 1$. Nach 98% Umsatz am Punkt a erneute Zugabe von 1 Mol Substrat (Kurven. 1a, 2a und 3a) bei konstanter Aktivität des Katalysators. Kurventyp 2'a und 2''a wird erhalten, wenn der Katalysator teilweise oder vollständig deaktiviert wird.



Im Falle einer katalytischen Hydrierungsreaktion ist B identisch dem im Solvens gelösten Wasserstoff und die Reaktionsgeschwindigkeit r ist dann nach Gl.3:

$$r = \partial H_2 / \partial t = -\partial S / \partial t = k_2 \cdot [KaS] \cdot [H_2]_{\text{gelöst}} = k_1 \cdot [KaS] \quad (3)$$

Da $[H_2]_{\text{gelöst}}$ konstant ist, wird die Reaktion pseudo-1. Ordnung bezüglich der Konzentration des Komplexes KaS. Werden die katalytischen Ansätze bei konstanter Einwaage $[Ka]_0$ des Katalysators durchgeführt, so erhält man aus Gl.3 die Gl.4 (siehe unter "Berechnung"), wenn $[S]_t$ die Substratkonzentration zur Zeit t ist.

$$r = k_1 \cdot [Ka]_0 \cdot [S]_t / ([S]_t + K_D) \quad (4)$$

Nach Gl.4 hängt die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit r mit $[S]_t$ von der Größenordnung der Dissoziationskonstanten K_D (Mol l^{-1}) im Vergleich zu $[S]_t$ ab.

Gibt man willkürlich die Werte $[Ka]_0 = 2.3 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$; $k_1 = 10 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ und $[S]_0 = 1 \text{ Mol l}^{-1}$ vor, so erhält man die Zeit-Umsatzkurven (Produkt $P_t = S_0 - S_t$), welche in Fig. 1 dargestellt sind. Ist K_D sehr klein (z.B. $K_D = 10^{-3}$), (Kurve 1 Fig. 1) so wird die Reaktion pseudo-nullter Ordnung in $[S]_t$, da der eingesetzte Katalysator Ka praktisch bis zum totalen Umsatz von S als KaS vor-

liegt. Ist das Substrat vollständig umgesetzt, so erhält man nach erneutem Zusatz von S (Punkt a, Fig. 1) die gleiche, nur zeitlich verschobene Zeit-Umsatzkurve 1a. Ist dagegen K_D nur klein (z.B. $K_D = 10^{-1}$), so nimmt $[KaS]$ gegen Ende der Reaktion ab. Die Reaktion startet wieder nach pseudo-nullter Ordnung, biegt dann aber bei $[P]_t \sim 0.6$ in den Kurventyp für Reaktionen 1. Ordnung ab (Kurve 2). Das Zeitverhältnis für 90 und 98% Umsatz ist mit 50 zu 60 min noch sehr günstig. Bei erneuter Zugabe von Substrat (Punkt a) wird die Zeit-Umsatzkurve reproduziert (Kurve 2a). Ist die Dissoziationskonstante noch grösser (z.B. $K_D = 1$), so erhält man den zu den Kurven 2 und 2a analogen Kurventyp (Kurve 3 und 3a), mit sehr viel flacherem Kurvenverlauf. Das Zeitverhältnis für 90 und 98% wird nun mit 130-240 min ungünstig. Trotz gleicher Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 werden somit bei grösser werdenden Dissoziationskonstanten aber gleichem Reaktionsmechanismus die Zeiten für 98% Produktbildung immer grösser. Das Verhältnis UZ/Umsatzzeit wird immer ungünstiger.

Nun zeigte die experimentelle Erfahrung, dass gerade homogene Hydrierungskatalysatoren mit hoher Aktivität unter den Reaktionsbedingungen der Hydrierung durch Nebenreaktionen z.B. Dimerisierung, oder Reaktion mit dem Substrat und/oder Solvent mehr oder minder schnell deaktiviert werden. Tritt dieser Effekt ein, so startet die Reaktion bei erneuter Zugabe von Substrat mit $r_{01} < r_0$ (Kurve 2a) und der Kurvenverlauf von 2a ist über die gesamte Reaktionszeit flacher als bei 2a. Bei völliger Desaktivierung des Katalysators im 2. Ansatz bekommt man den Kurventyp 2a. Die gleichen Überlegungen gelten für die Kurven 1a und 3a. Man erhält somit den experimentellen Nachweis, ob die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in der Zeit-Umsatzkurve durch einen mittleren Wert von K_D oder durch Desaktivierung des Katalysators verursacht wird, wenn nach 98% Umsatz nochmals die gleiche Menge des Substrates zugegeben wird. Nur wenn die Zeit-Umsatzkurve reproduziert werden kann, tritt keine Desaktivierung des Katalysators ein.

Dass das Lösungsmittel einen Einfluss auf die Hydrierungsgeschwindigkeit verschiedener ungesättigte Verbindungen hat, wenn $RhCl(PPh_3)_3$ als Katalysator eingesetzt wird, ist bereits bekannt [2-5]. In der vorliegenden Arbeit sollte nun der Einfluss des Lösungsmittels auf die Aktivität und die Umsatzzahl UZ von $RhCl(PPh_3)_3$ untersucht werden, da ein homogener Katalysator unter anderem nur dann mit einem heterogenen konkurrieren kann, wenn der Katalysator unter präparativen Bedingungen über längere Reaktionszeit hohe Aktivität und UZ aufweist.

Ergebnisse

Die Zeit-Umsatzkurven der homogenen katalytischen Hydrierung von Acrylsäureäthylester (ACAE) mit $RhCl(PPh_3)_3$ als Funktion der Lösungsmittel sind in Fig. 2 dargestellt. Nachdem die Ansätze zu 98% durchhydriert waren, wurde soviel ACAE dazugegeben, dass die Konzentration wieder 0.8 mol l^{-1} war. Die Reaktionsgeschwindigkeiten r_0 in den ersten 20 min jeder Hydrierung und von r_{0n} nach der weiteren Zugabe der n -ten Menge ACAE, sowie die UZ nach 250 min Reaktionszeit sind in Tab. 1 zusammengestellt. Im Solvens Toluol und Tetrahydrofuran werden die Zeit-Umsatzkurven nach Zugabe der ersten Menge Substrat reproduziert ($r_0 = r_{01}$). Die Abflachung der ersten und zweiten Hydrie-

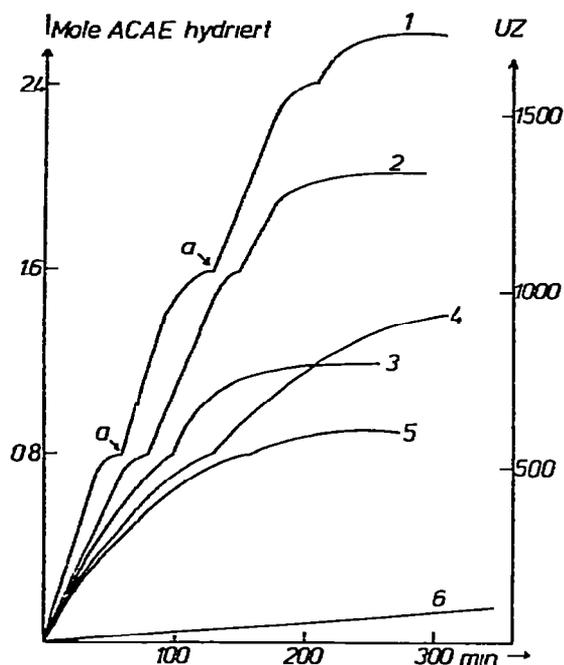


Fig. 2. Zeit-Umsatzkurven der katalytischen Hydrierung von ACAE mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ bei 25°C und $P(\text{H}_2) = 730$ Torr mit $[\text{Ka}] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$, und $[\text{S}]_0 = 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$ in Toluol (1), Tetrahydrofuran (2), Anisol (3), Dimethylformamid (4), Äthanol und Methylenchlorid (5), Acetonitril (6). Nach jeweils 98% Umsatz (Punkt a) wurde wieder 0.8 Mol S dazugegeben.

runungskurve bei abnehmender $[\text{S}]$ ist nicht durch die Desaktivierung des Katalysators bedingt. Erst bei weiterer Zugabe von ACAE verliert der Katalysator an Aktivität ($r_0 > r_{02}$). Diese Abnahme erfolgt in Toluol langsamer als in Tetrahydrofuran. In den Lösungsmitteln 3 mit 6 der Tab. 1 verliert der Katalysator bereits bei Hydrierung des Standardansatzes an Aktivität, da $r_0 > r_{01}$ ist. Wegen des kleinen

TABELLE 1

ZEIT-UMSATZKURVEN UND UMSATZZAHLEN UZ DER HOMOGENEN KATALYTISCHEN HYDRIERUNG VON ACAE MIT $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ BEI 25°C ALS FUNKTION DER LÖSUNGSMITTEL, $[\text{ACAЕ}]_0 = 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$ $[\text{Ka}]_0 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$.

Nr.	Solvent	Reakt. Geschw. r ($\text{mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$)				UZ in 250 min
		r_0	r_{01}	r_{02}	r_{03}	
1	Toluol	23	23	18	10	1720
2	Tetrahydrofuran	15	15	13	—	1330
3	Anisol	13	11.5	—	—	790
4	Dimethylformamid	10	7	—	—	870
5	Äthanol	9	4	—	—	600
6	Methylenchlorid	9	4	—	—	600
7	Acetonitril	0.1	—	—	—	70
8	Chloroform	0	—	—	—	0

r_0 Wertes der Hydrierung in Acetonitril wurde die Zeit-Umsatzkurve nicht weiter verfolgt. Tab. 1 zeigt weiter, dass in Lösungsmitteln mit hohen r_0 Werten auch hohe Umsatzzahlen erreicht werden, und aus Fig. 2 ist zu entnehmen, dass in den Lösungsmitteln 1 mit 6 der Katalysator nach 250-300 min Reaktionsführung desaktiviert wird. Die gleiche Beobachtung wurde bei der thermischen und photochemischen Hydrierung von Cycloocten mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ in Toluol gemacht [6]. Auch hier hing die maximal erreichbare UZ vom r_0 Wert des Systems ab, da der Katalysator ebenfalls nach 250-300 min desaktiviert war.

Beschreibung der Versuche

Die Lösungsmittel und der ACAE wurden mehrmals sorgfältigst entgast und mit N_2 -Gas gesättigt. Der feinstgepulverte Katalysator wurde unter N_2 -Gas in das Hydrierungsgefäß gegeben, das Solvens und ACAE dazugegeben, nochmals entgast, und der Katalysator in 8 min unter N_2 -Gas durch einen Magnetrührer gelöst, der Rührer abgestellt, N_2 durch H_2 verdrängt und die Hydrierung durch Rühren mit 1500 rpm gestartet. Nach 98% Umsatz wurde weiterer ACAE, der unter H_2 -Gas stand, durch eine auf das Hydrierungsgefäß aufgesetzte Pipette dazugegeben, so dass $[\text{S}]_0$ wieder 0.8 Mol l^{-1} war.

Berechnung der typischen Zeit-Umsatzkurven

Massenbilanz: $[\text{Ka}]_0 = [\text{KaS}] + [\text{Ka}]$, da immer $[\text{S}]_0 \gg [\text{Ka}]_0$ ist im Gleichgewicht $[\text{S}] = [\text{S}]_t - [\text{KaS}] \sim [\text{S}]_t$ und somit $[\text{Ka}]_0 = [\text{KaS}] + [\text{KaS}] \cdot K_D / [\text{S}]_t$.

Man ersetzt $[\text{KaS}]$ in Gl.3 durch $[\text{Ka}]_0$, K_D und $[\text{S}]_t$, und erhält:

$r = -\partial \text{S} / \partial t = k_1 \cdot [\text{Ka}]_0 [\text{S}] / ([\text{S}] + K_D)$ oder $-\partial \text{S} - K_D \cdot \partial \text{S} / [\text{S}] = k_1 \cdot [\text{Ka}]_0 \cdot \partial t$ und $[\text{S}]_0 - [\text{S}]_t + K_D \ln [\text{S}]_0 / [\text{S}]_t = k_1 \cdot [\text{Ka}]_0 \cdot t$ mit $[\text{S}]_0 - [\text{S}]_t = P_t$. Man berechnet t für vorgegebene Werte von $[\text{S}]_t$.

Dank

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

Literatur

- 1 Siehe z.B. B.R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, London, 1973, dort zahlreiche Literaturhinweise.
- 2 A.S. Hussey und Y. Takeuchi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 672; *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 643.
- 3 J.P. Candlin und A.R. Oldham, *Discuss. Faraday Soc.*, 46 (1968) 60.
- 4 W. Voelter und C. Djerassi, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 58.
- 5 L. Horner, H. Büthe und H. Siegel, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 4023.
- 6 W. Strohmeler und E. Hitzel, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) 353.