

Preliminary communication

PHOTOCHEMISCHE REAKTIVIERUNG DES HYDRIERUNGS-
 KATALYSATORS $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$

WALTER STROHMEIER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

und GYULA CSONTOS†

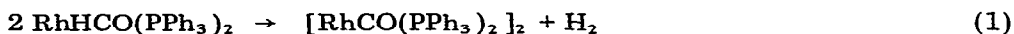
*Research Group for Petrochemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Veszprém (Hungary)**

(Eingegangen den 5. Dezember 1973)

Summary

The activity of the hydrogenation catalyst $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ decreases with time. The catalyst can be reactivated under weak UV-irradiation.

Kürzlich war von uns festgestellt worden, dass unter dem Einfluss einer relativ schwachen UV-Bestrahlung (Quantenfluss $\phi = 2.4 \text{ mMol } h\nu/\text{Std}$) der Hydrierungskatalysator $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ eine bis zu 40 mal grössere Hydrierungsgeschwindigkeit aufweist als in der normalen thermischen Dunkelreaktion [1]. Unter der UV-Bestrahlung werden in einer reversiblen und in einer irreversiblen photochemischen Reaktion aktivere Hydrierungskatalysatoren aus $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ gebildet. Es interessierte uns nun die Frage, ob Katalysatoren, welche im Verlaufe der Hydrierung durch Nebenreaktionen ihre Anfangsaktivität verlieren, durch UV-Bestrahlung wieder reaktiviert werden können. So ist der Rhodiumkomplex $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ ein sehr aktiver homogener Hydrierungskatalysator [2], seine katalytische Aktivität nimmt jedoch mit der Reaktionszeit ab [2]. Spätere Untersuchungen zeigten, dass seine Lösungen in Benzol unter N_2 -Gas nicht stabil sind und die Gegenwart von H_2 -Gas setzt seine Umwandlungsgeschwindigkeit nach (1) zum dimeren Komplex nur herab [3].



Am Beispiel der homogenen katalytischen Hydrierung von Acrylsäureäthylester (ACAE) gelöst in Toluol (0.8 molare Lösung) mit

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

$\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ ($[\text{Ka}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$) sollte gezeigt werden, ob eine photochemische Reaktivierung des Katalysators möglich ist.

Kurve 1 der Fig. 1 gibt die H_2 -Aufnahme der thermischen Hydrierung von ACAE bei t 25° wieder. Bei diesem Versuch wurde der Katalysator, gelöst in 2 ml Toluol in 23 ml der Toluollösung des ACAE unter H_2 -Gas eingespritzt. Beim Einschalten des Rührers (1500 rpm) setzte die Hydrierung sofort ein. Die Hydrierungsgeschwindigkeit $r = -\partial[\text{ACAE}]/\partial t$ zu Beginn der Reaktion war $r_{01} = 26 \text{ (mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})^*$ und nahm mit der Zeit ab. Dass diese Abnahme von r nicht mit der Abnahme der Konzentration des ACAE erklärt werden kann, zeigte die Zugabe von weiterem ACAE nach 110 min (Kurvenabschnitt 1a), wodurch die Hydrierungsgeschwindigkeit nur noch den Wert $r_{1a} = 1.9$ erreichte.

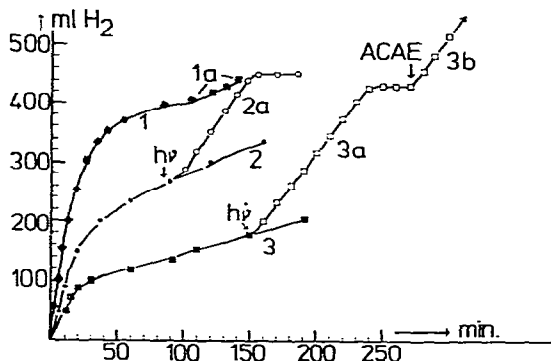


Fig. 1. H_2 -Aufnahme von 25 ml Reaktionslösung bei der thermischen (volle Zeichen) und photochemischen (offene Zeichen) katalytischen Hydrierung von Acrylsäureäthylester (ACAE) in Toluol. ($[\text{ACAE}] = 0.8 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bei 25° C mit $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ ($[\text{Ka}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Kurve 1: Ka-Lösung unter H_2 -Gas zugegeben; Kurve 1a: weitere 0.02 Mol ACAE dazugegeben; Kurve 2: Ka-Lösung 15 min unter N_2 -Gas gerührt. Kurve 3: Ka-Lösung 60 min unter N_2 -Gas gerührt. Kurve 2a und 3a: Hydrierung unter UV-Bestrahlung; Kurve 3b: Hydrierung unter UV-Bestrahlung nach Zugabe weiterer 0.02 Mole ACAE.

Wiederholte man den Versuch indem man 2 ml der Katalysatorlösung in 23 ml ACAE-Lösung unter N_2 -Gas einspritzte, dann 15 min bzw. 60 min unter N_2 -Gas rührte, anschliessend N_2 -Gas durch H_2 -Gas verdrängte, so erhielt man die Hydrierungskurven r_2 bzw. r_3 mit den Anfangsgeschwindigkeiten $r_{02} = 14$ bzw. $r_{03} = 8$. Trotz gleicher Einwaage an Katalysator verlief jetzt die Hydrierung wesentlich langsamer, da sich der Katalysator $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ bereits vor dem Start der Hydrierung unter N_2 -Gas teilweise in den inaktiven dimeren Komplex umgewandelt hatte. Wird nun der thermische Ansatz der Kurve 2 wiederholt, aber nach 90 min die UV-Bestrahlung gestartet, so nimmt die Hydrierungsgeschwindigkeit sofort stark zu und erreicht bereits zur Zeit 100 min den konstanten Wert $r_{2a} = 5.4$ bis zur völligen Durchhydrierung des ACAE (Kurvenabschnitt 2a). Analog wurde der thermische Ansatz der Kurve 3 nach 150 min bestrahlt. Zur Zeit 150 min war die thermische Hydrierungsgeschwindigkeit $r_3 = 1.05$. Sie stieg unter der UV-Bestrahlung nach 10 min auf den Wert $r_{3a} = 4.8$ (Kurvenabschnitt 3a) und blieb bis zur Durchhydrierung des ACAE konstant.

* Im folgenden wird r immer in $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ angegeben.

Nach Zugabe weiteren ACAE zur Zeit 270 min wurde dieses unter UV-Bestrahlung vollständig mit dem konstanten Wert $r_{3b} = 4.8$ hydriert (Kurvenabschnitt 3b).

Diese vorläufigen Versuche zeigen, dass der Katalysator $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$, wenn er im Verlaufe der Hydrierungsreaktion an Aktivität verloren hat photochemisch wieder reaktiviert werden kann, und dass unter UV-Bestrahlung seine Aktivität konstant bleibt.

Versuchsbeschreibung

Sie war analog wie in Ref. 1 beschrieben. Der totale Quantenfluss ϕ im Hydrierungsgefäß war 2.4 mMol $h\nu$ /Std.

Dank

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

Literatur

- 1 W. Strohmeier und G. Csontos, J. Organometal. Chem., im Erscheinen.
- 2 C. O' Connor und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), (1968) 2665.
- 3 M. Yagupsky, C.K. Brown, G. Yagupsky und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), (1970) 937.