

### Preliminary communication

---

## PHOTOAKTIVIERTE, HOMOGENE HYDRIERUNG MIT $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ ALS FUNKTION DES LIGANDEN L

WALTER STROHMEIER\* und LUISE WEIGELT

*Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg, Markusstrasse 9—11, D87 Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 24. November 1976)

### Summary

In photoactivated, homogeneous hydrogenation of acrylic ethyl ester, dissolved in toluene, the highest activity of the catalyst  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$  was found when  $\text{L} = \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ . The mean catalytic activity  $\bar{a}$  was 5, the turnover number (UZ) 3000 and the catalyst life time more than ten hours.

---

### Einleitende Bemerkungen

Unter einer schwachen UV-Bestrahlung wird die homogene, katalytische Hydrierung von Acrylsäureethylester (ACAE), gelöst in Toluol bei  $50^\circ\text{C}$  um den Faktor 30 beschleunigt [1]. Dabei zeigt sich, dass die Hydrierungsgeschwindigkeit zunächst unter UV-Bestrahlung vom Start an laufend zunimmt, um dann je nach Versuchsführung nach 130 bis 200 Min. einen konstanten Wert zu erreichen, mit dem das Substrat nach Pseudo-Nullter-Ordnung durchhydriert wird [1]. Weitere Versuche zeigten, dass diese photochemische Reaktion die Überlagerung einer photoaktivierten und photoinduzierten Katalyse darstellt [2], und dass die optimale Reaktionsgeschwindigkeit bei den gegebenen Apparatedimensionen bereits bei einem Quantenfluss  $\Phi = 0.12$  ( $\text{mMol } h\nu \text{ h}^{-1}$ ) erreicht werden kann [2]. Es interessierte nun die Frage, wie die Photoaktivierung des Vaska'schen Komplexes  $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$  von dem Phosphinliganden abhängt, und ob durch seine Variation noch höhere Aktivitätssteigerungen unter UV-Bestrahlung zu erreichen sind. Es wurden daher entsprechende Versuche mit  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$  bei  $\text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  und  $\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$  durchgeführt, da bekannt ist, dass auch die Geschwindigkeit der thermischen homogenen Hydrierung stark mit dem Liganden L variiert [3].

## Experimentelle Ergebnisse

Es wurden Standardansätze mit  $[Ka] = 2 \text{ mMol l}^{-1}$ ;  $[S] = 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$  in Toluol als Solvens verwendet. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme als Funktion der Zeit und der Liganden L kann der Fig. 1 entnommen werden. Die thermische Hydrierung bei  $t = 50^\circ\text{C}$  startet bei  $L = \text{P(OPh)}_3$  sofort mit  $\bar{a}_2 = 0.35^*$ , fällt dann aber mit fortschreitender Reaktionszeit ab. Im Gegensatz dazu startet die thermische Katalyse bei  $L = \text{PPh}_3$  mit  $\bar{a}_2 = 0.05$  sehr langsam, bei  $L = \text{P(i-C}_3\text{H}_7)_3$  extrem langsam und mit  $\text{P(C}_6\text{H}_{11})_3$  in den ersten 10 Stunden überhaupt nicht, wie die Fig. 1a zeigt.

Wird die katalytische Hydrierung jedoch unter UV-Bestrahlung durchgeführt, so startet bei  $L = \text{PPh}_3$ ,  $\text{P(i-C}_3\text{H}_7)_3$  und  $\text{P(C}_6\text{H}_{11})_3$  (siehe Tab. 1) die  $\text{H}_2$ -Aufnahme nach 1–5 Minuten Inkubationszeit und erreicht je nach Ligand die maximale Geschwindigkeit nach 1–2 Stunden. Von dieser Zeit ab wird das Substrat nach Pseudo-Nullter-Ordnung durchhydriert. Nach Zugabe von weiterem Substrat wird dieses photochemisch mit der gleichen Geschwindigkeit hydriert.

Erst bei nochmaliger Zugabe von Substrat nimmt die Hydrierungsgeschwindigkeit etwas ab, da sich die Substratkonzentration durch das gebildete Produkt verringert. Mit  $L = \text{P(OPh)}_3$  ist bei photochemischer Reaktionsführung die Hydrierungsgeschwindigkeit nur unwesentlich grösser als bei der thermischen Reaktion. Das Substrat wird photochemisch jedoch mit konstanter Geschwindigkeit hydriert, die bei der thermischen Reaktion beobachtete Desaktivierung des Katalysators wird unter UV-Bestrahlung verhindert. Dass es sich dabei um eine photochemische Reaktivierung des Katalysators handelt [4] zeigt die Kurve 4 der Fig. 1a. Wird der Ansatz der thermischen Reaktionsführung (Kurve 4) nach 5 Stunden bestrahlt, so beschleunigt sich die  $\text{H}_2$ -Aufnahme wieder und man beobachtet die Reaktionsgeschwindigkeit der vom Start an photoaktivierten Katalyse.

Da bei den zu Beginn extrem langsamen thermischen Hydrierungen mit  $L = \text{PPh}_3$ ,  $\text{P(i-C}_3\text{H}_7)_3$  und  $\text{P(C}_6\text{H}_{11})_3$  auch nach langen Reaktionszeiten (Fig. 1a) nicht die Geschwindigkeit der photoaktivierten Katalyse erreicht werden konnte, wurde nun am Beispiel des Katalysators  $\text{IrCl(CO)[P(i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$  untersucht, in welchem Masse die thermische und photochemische Katalyse durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden kann. Wie die Tabelle 1 Nr. 5 zeigt, kann ACAE thermisch bei  $25^\circ\text{C}$  mit  $\text{IrCl(CO)[P(i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$  nicht hydriert werden, wohl aber bei photochemischer Reaktionsführung. Bei  $80^\circ\text{C}$  verläuft auch die thermische Katalyse schnell und die bei  $50^\circ\text{C}$  gefundene Inkubationszeit von 8 Stunden wird auf 30 Minuten herabgedrückt. Die photochemische Hydrierung startet jedoch bei  $80^\circ\text{C}$  sofort, wobei der Katalysator mit der hohen Aktivität von  $\bar{a}_2 = 7.8$  das Substrat 100%ig durchhydriert. Nach 6 maliger Substratzugabe war bei photochemischer Reaktionsführung eine Umsatzzahl von 3000 in 10 Stunden erreicht, was einer mittleren Aktivität  $\bar{a}_{10} = 3000/10 \times 60 = 5$  entspricht. Dieses Ergebnis zeigt, dass bei geeigneter Wahl des Liganden L im Komplex  $\text{IrCl(CO)L}_2$  in photo-

\*Definitionen der Katalysatorleistungen: [7].

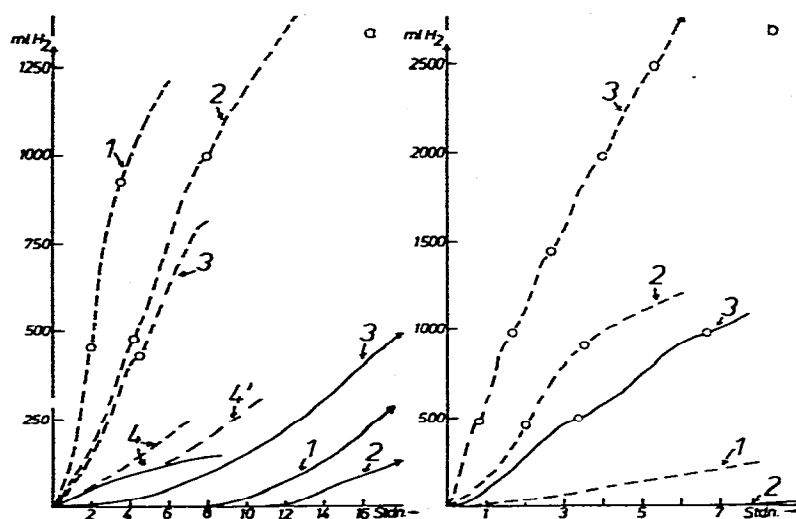


Fig. 1.  $H_2$ -Aufnahme-Zeit-Kurven der thermischen (—) und photoaktivierten (---) homogenen Hydrierung von ACAE gelöst in Toluol mit  $IrCl(CO)L_2$  als Funktion der Liganden L und der Temperatur  $t$ .  $[Ks] = 2 \text{ mMol l}^{-1}$ ;  $[ACA E] = 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$ ; totales Volumen 25 ml;  $\circ$  = Zugabe von Substrat. (a)  $t$  50°C: L =  $P(i-C_3H_7)_3$ , (1);  $P(C_6H_{11})_3$ , (2);  $P(PPh_3)_3$ , (3);  $P(OPh)_3$ , (4). (b) L =  $P(i-C_3H_7)_3$ ;  $t$  25°C (1); 50°C (2); 80°C (3).

aktivierter, homogener Reaktionsführung ein Katalysator mit hoher Aktivität, Umsatzzahl und Lebensdauer erhalten wird. Der Befund, dass die Geschwindigkeit der photoaktivierten Katalyse mit steigender Temperatur stark zunimmt, ist ein Hinweis für die photochemische Bildung der aktiveren Katalysatorspezies. Er schliesst die photochemisch aktivierte Übertragung des Wasserstoffes aus, da photochemische Reaktionen praktisch temperaturunabhängig sind. Dass photochemisch eine aktivere Katalysatorspezies erzeugt wird, welche in einem "thermischen" Mechanismus hydriert, ergibt sich auch aus der Beobachtung, dass die Katalyse photoinduziert nicht nur mit  $L = PPh_3$  [1] sondern auch mit  $L = P(i-C_3H_7)_3$  und  $P(C_6H_{11})_3$  durchgeführt werden kann. Nur mit  $L = P(OPh)_3$  war die photoinduzierte Katalyse nicht möglich, da der Katalysator in der thermischen Reaktion desaktiviert wird. Der Katalysator muss in diesem Falle durch permanente Bestrahlung reaktiviert werden.

### Versuchsteil

Die photochemischen und thermischen Reaktionen wurden in der schon beschriebenen Apparatur durchgeführt [1]. Die Ansätze wurden wie folgt hergestellt: Katalysator ins Reaktionsgefäß geben, evakuieren,  $N_2$  aufgeben und unter  $N_2$ -Gegenstrom (25 - x) ml Toluol dazugegeben, kurz evakuieren und  $N_2$  aufgeben (3 mal), 5 Min. rühren, kurz evakuieren,  $H_2$  aufgeben, x ml Substrat im  $H_2$ -Gegenstrom einspritzen, und die Hydrierung durch Rühren starten. Das verwendete Toluol war in einer Umlaufapparatur über Na

TABELLE 1

DIE MITTLERE AKTIVITÄT  $a_2$  FÜR 2 STUNDEN UND UMSATZZAHL  $UZ_6$  FÜR 6 STUNDEN DER THERMISCHEN UND PHOTOCHEMISCHEN, KATALYTISCHEN HYDRIERUNG VON ACAE MIT  $\text{IrCl}_2\text{CO}_2$  ALS FUNKTION DES LIGANDEN L UND DER TEMPERATUR.  $[\text{La}] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ ;  $[\text{S}] = 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$ ; Solvens: Toluol; Volumen: 25 ml. Gesamtdruck  $p = 1 \text{ atm}$ .

Nr.	Temp. (°C)	L	Reaktionsführung				$a_2$ therm: $a_2$ ph.	
			thermisch		photoaktiviert		$a_2$	ph.
			$a_2$	$UZ_6$	$a_2$	$UZ_6$		
1	50	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	0.02	6.8 <sub>3</sub>	3.12	980 <sup>a</sup>	1 : 156	
2	50	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	0	0	1.21	633 <sup>a</sup>	0 : 1.2	
3	50	$\text{PPh}_3$	0.05	37	1.04	520 <sup>a</sup>	1 : 21	
4	50	$\text{P}(\text{OPh})_3$	0.35	100	0.416	200	1 : 1.2	
5	25	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	0	0	0.26	138	0 : 0.26	
6	80	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	1.94	760	7.88	2300 <sup>a</sup>	1 : 4	

<sup>a</sup>Noch weitere Substratzugabe

destilliert, der ACAE wurde nicht vorbehandelt (Firma Fluka, stabilisiert mit 0.01 % Hydrochinonmonomethyläther).

Herstellung von  $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ : alle Reaktionen unter  $\text{N}_2$ -Gas oder Argon.  $\text{L} = \text{PPh}_3$ : [5];  $\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  und  $\text{P}(\text{OPh})_3$ : die früher [6] angegebene Methode wurde wie folgt verbessert: Lösung A: 1.5 g  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6$  werden bei Raumtemperatur in 40 ml Diäthylenglykol suspendiert, die braun-grüne Suspension wird 2 mal entgast, bei Raumtemperatur CO eingeleitet, (10 Min.) dann langsam innerhalb 2 Stunden unter CO Einleitung auf 130°C erwärmt und dann 30 Min. bei 130°C weiter CO eingeleitet. Die Lösung ist dann klar und hellgelb.

(a)  $\text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3$ : Lösung A wird auf 50°C abgekühlt und 1.86 g  $\text{P}(\text{OPh})_3$  unter Rühren dazugegeben. Unter CO-Entwicklung fällt gelber Niederschlag aus. Nach 15 Min. Rühren Zugabe von 20 ml Methanol und Suspension 2 Stunden bei 0°C stehen gelassen, dann Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen, Niederschlag im Vacuum getrocknet, dann in 25 ml Toluol/Chloroform (3:2) gelöst, heisse Lösung filtriert, zum Filtrat 20 ml Methanol gegeben, Suspension 2 Stunden bei 0°C aufbewahrt, abgeschiedene Kristalle abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und im Vacuum getrocknet (Ausbeute: 1.25 g).

(b)  $\text{L} = \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ : Analog wie bei (a) Zugabe von 1.92 g  $\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$  und jeweils 2 Tage bei 0°C aufbewahren, Umfällung aus 10 ml heissem Toluol/Chloroform mit 15 ml Methanol (Ausbeute 650 mg).

(c)  $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ : Lösung A auf 70°C abgekühlt, und 1.68 g  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  unter Rühren dazugegeben, 45 Min. Rühren, Suspension 2 Stunden bei 0°C aufbewahren, gelben Niederschlag dann abfiltrieren, mit kaltem Methanol waschen und im Vacuum trocknen, in 150 ml heissem Toluol/Chloroform (3:2) lösen, filtrieren, Filtrat mit 75 ml Methanol versetzen und aufarbeiten wie unter (a) angegeben (Ausbeute: 1.05 g).

Triphenylphosphit und Diäthylenglykol wurden vor dem Einsatz im Ölpumpenvacuum destilliert.

**Dank**

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

**Literatur**

- 1 W. Strohmeier und G. Csontos, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 277.
- 2 W. Strohmeier, H. Steigerwald und L. Weigelt, im Druck.
- 3 W. Strohmeier, R. Fleischmann und T. Onoda, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 281.
- 4 W. Strohmeier, *Chem. Techn.*, 4 (1975) 433.
- 5 J.J. Levison und S.D. Robinson, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2947.
- 6 W. Strohmeier und T. Onoda, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1962) 1377.
- 7 W. Strohmeier und G. Buckow, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) C17.