

Preliminary communication

PHOTOAKTIVIERUNG DES HOMOGENEN HYDRIERUNGSKATALYSATORS $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ ALS FUNKTION DES LIGANDEN L UND DER SUBSTRATE

WALTER STROHMEIER* und LUISE WEIGELT

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 3. Februar 1977)

Summary

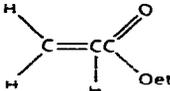
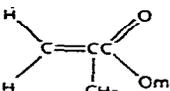
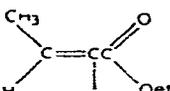
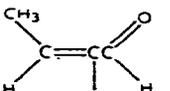
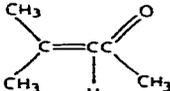
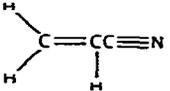
The possibility of good photoactivation depends on the ligand L in $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ and on the substrate S. No relationship was found between the photoactivation of the catalyst, the ligand L and the substrate. It is a matter of experiment to choose optimum reaction conditions.

Einleitende Bemerkungen

Leicht reproduzierbare Herstellung und Selektivität sind die Vorteile homogener Hydrierungskatalysatoren, kleine Aktivitäten α (mMol Produkt/mMol Katalysator min) ihre Nachteile verglichen mit heterogenen Katalysatoren. Es wurde daher erfolgreich versucht, homogene Katalysatoren durch UV-Bestrahlung zu aktivieren [1]. Experimentell wurde die Photoaktivierung nachgewiesen für die Katalysatoren $\text{Cr}(\text{CO})_6$, sowie $\text{Cr}(\text{CO})_4$ (Norbornadien) bei der selektiven Hydrierung von 1,3-Dienen [2–4], sowie für $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ bei der selektiven Hydrierung von $\text{HOH}_2\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ zu $\text{HOH}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$, von 1,3-Cyclohexadien zu Cyclohexen und von Acrylsäureäthylester zum Propionsäureäthylester [5–7]. Während das durch UV-Bestrahlung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_4$ (Norbornadien) erhältliche Katalysatorsystem extrem luftempfindlich ist und deshalb hohe Anforderungen an die experimentelle Geschicklichkeit stellt, ist das durch Photoaktivierung von $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ erhaltene System weit weniger luftempfindlich. Beide Systeme scheinen aber nur auf spezielle Substrate anzusprechen. Nachdem der Einfluss des Liganden L in $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ auf die Photoaktivierung am Beispiel des ACAE untersucht und festgestellt wurde, dass bei vorgegebenem Substrat die Möglichkeit der Photoaktivierung spezifisch vom Liganden L abhängt [8], sollte nun der Einfluss der Substrate auf die Photoaktivierung bei gleichzeitiger Variation des Liganden L im Katalysator $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ untersucht werden, um eventuelle Zusammenhänge zwischen Struktur des Substrates S und Photoaktivierbarkeit des Katalysators aufzufinden.

TABELLE 1

MITTLERE AKTIVITÄT \bar{a}_2 UND \bar{a}_t NACH 2 UND t STUNDEN REAKTIONSZEIT SOWIE UZ_t FÜR DIE THERMISCHE UND PHOTOAKTIVIERTE HOMOGENE HYDRIERUNG VON SUBSTRATEN MIT $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ ALS FUNKTION VON L BEI $T = 50^\circ\text{C}$ ($[\text{Ka}] 2 \text{ mMol l}^{-1}$; $[\text{S}] 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$; Solvens: Toluol; Gesamtdruck: 1 atm.)

Nr.	Substrat	L = PPh_3				L = $\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$			
		\bar{a}_2	t	\bar{a}_t	UZ_t	\bar{a}_2	t	\bar{a}_t	UZ_t
1		0.05	11	0.242	160	0.02	23	0.133	190
	ACAe	1.04	4	1.41	340	3.12	3.5	3.15	855 ^a
2		0.04	8	0.05	0	0	8	0.016	8
	MMA	0.63	8	0.59	285	0	8	0.066	32
3		0	8	0.08	39	0	6	0	0
	CRAE	0.43	8	0.466	224	0	6	0	0
4		0.1	5	0.126	38	0	23	0.01	14
	CRAH	0.1	5	0.083	25	0	23	0.024	33
5		0	6	0	0	0	nach 3 Stunden heterogen		
	MESi	0	6	0	0	0			
6		0	23	0	0	0	23	0	0
	ACN	0.05	23	0.019	26	0	23	0	0

^aNach weiterer Zugabe von Substrat.

Experimentelle Ergebnisse

Verwendet wurden Standardansätze von 25 ml mit Toluol als Lösungsmittel, $[\text{Ka}] 2 \text{ mMol l}^{-1}$ und $[\text{S}] 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$. Für die Versuche bei 50°C sind die Ergebnisse in Tab. 1 zusammengestellt, wobei die Substrate Nr. 1 bis 5 das Doppelbindungssystem >C=C-C=O gemeinsam haben.

Vergleich der thermischen und photochemischen Reaktionsführung. Bei den thermischen Reaktionsführungen bei 50°C mit den Liganden $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$

$L = P(C_6H_{11})_3$				$L = P(OPh)_3$				Reaktions- führung
\bar{a}_1	t	\bar{a}_t	UZ_t	\bar{a}_2	t	\bar{a}_t	UZ_t	
0	29	0.057	100	0.35	7	0.265	111	thermisch
1.21	8	1.72	830 ^a	0.416	7	0.714	300	photochemisch
0	7	0.009	4	0	8	0.015	7	thermisch
0.28	7	0.39	162	0.14	8	0.10	50	photochemisch
0	6	0	0	0	7	0	0	thermisch
0	6	0	0	0.40	7	0.43	183	photochemisch
0	23	0.007	10	2.32	7	1.43	604 ^a	thermisch
0	23	0.025	34	1.20	6	0.53	190	photochemisch
0	8	0	0	0	8	0	0	thermisch
0	8	0	0	0	8	0	0	photochemisch
0	6	0	0	0	6	0	0	thermisch
0	6	0	0	0	6	0	0	photochemisch

und $P(C_6H_{11})_3$ ist in allen Fällen, in denen eine homogene katalytische Hydrierung beobachtet wurde, die mittlere Aktivität \bar{a}_t (mMol Produkt/mMol Katalysator min) über die Reaktionszeit t grösser als \bar{a}_2 in den ersten zwei Stunden nach Start des Versuches (Tab. und Kurven 1, 2 und 3 in Fig. 1). Die Katalysatoraktivität wird mit zunehmender Reaktionszeit bei thermischer Hydrierung grösser, der Katalysator "zieht an", ein Effekt, welcher schon früher festgestellt und über Reaktionszeiten bis zu 20 Stunden beobachtet wurde [8, 9]. Dass dieser Effekt nicht durch das diffuse Tageslicht verursacht wird, konnte ein-

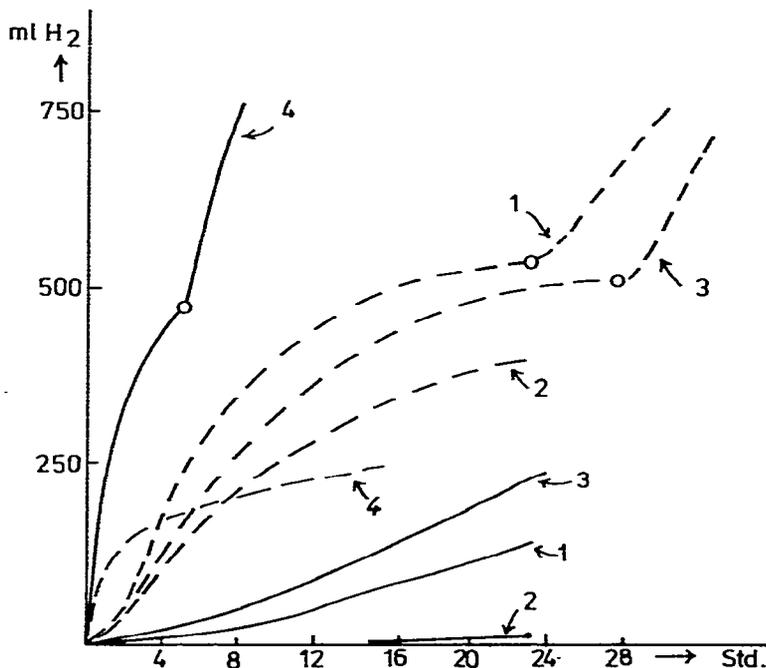


Fig. 1. Thermische (—) und photoaktivierte homogene Hydrierung mit $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ bei 50°C und $[\text{Ka}]$ 2 mMol l^{-1} ; $[\text{S}]$ 0.8 Mol l^{-1} in Toluol bei dem Gesamtdruck von 1 atm. MMA mit $\text{L} = \text{PPh}_3$, (1) und $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, (2); CRAE mit $\text{L} = \text{PPh}_3$, (3) und CRAH mit $\text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3$, (4). O \equiv nochmalige Substratzugabe.

deutig nachgewiesen werden, da er auch bei der Hydrierung im Dunkeln in der gleichen Grössenordnung auftritt. In diesem Zusammenhang wurde festgestellt, dass bei 50°C mit den vorstehend angegebenen 3 Liganden bei thermischer Reaktionsführung über 10 Stunden in keinem Fall \bar{a}_{10} Werte erhalten wurden, welche in der gleichen Grössenordnung wie die \bar{a}_2 -Werte der photoaktivierten Reaktion liegen.

Unter UV-Bestrahlung startet die Hydrierung als photoaktivierte Katalyse sofort mit wesentlich grösseren \bar{a}_2 -Werten als im entsprechenden thermischen Ansatz. Auch bei photochemischer Reaktionsführung nimmt die Katalysatoraktivität nach dem Start der Reaktion zu, erreicht aber meist nach 2 Stunden den maximalen Wert (Fig. 1). Wie in einer früheren Arbeit am Beispiel des ACAE nachgewiesen wurde, hängt dieser Effekt vom Quantenfluss Φ ab [10]. Je grösser der Quantenfluss Φ , desto kürzer die Zeit, in welcher die aktive Katalysatorspezies gebildet wird [10].

Für den Katalysator $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ mit $\text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3$ lassen sich, wie die Tab. 1 zeigt, keine allgemeinen Gesetzmässigkeiten für die Änderung der Aktivitäten bei thermischer oder photochemischer Reaktionsführung ableiten. Sie hängen spezifisch vom jeweiligem Substrat ab. So wird durch UV-Bestrahlung die Hydrierung von Acrylsäureäthylester (ACAE) nur unwesentlich beschleunigt (Tab. 1, Nr. 1), während die thermische Hydrierung von Crotonaldehyd (CRAH) 3 mal schneller abläuft als unter UV-Bestrahlung.

Mittlere Katalysatoraktivität \bar{a}_t als Funktion des Substrates S und des Liganden L in $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$. Eine Auswertung der Ergebnisse der Versuche der Tab. 1 zeigt, dass kein Zusammenhang zwischen der Struktur des Substrates S, dem Liganden L in $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ und der Möglichkeit einer Photoaktivierung der katalysierten Hydrierung aufgezeigt werden kann. So wird ACAE mit $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ in photoaktivierter Katalyse sehr schnell homogen durchhydriert (Tab. Nr. 1), während α -Methylmetacrylat (MMA) in 2 Stunden Reaktionszeit überhaupt nicht hydriert wird. Nach 8 Stunden konnte nur eine Umsatzzahl UZ (mMol Produkt/mMol Katalysator) von 32 beobachtet werden. Dass bei der versuchten photoaktivierten Hydrierung von MMA nicht eine Desaktivierung oder Blockierung des Katalysators $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ durch das Substrat MMA eintritt, konnte eindeutig nachgewiesen werden. Gibt man zu dem Ansatz nach 6 Stunden ACAE, so wird dieser sofort in photoaktivierter Katalyse durchhydriert. Weiterhin wird aus einer Lösung von ACAE und MMA (je 0.8 Mol l^{-1}) in photoaktivierter Hydrierung selektiv nur der ACAE durchhydriert. Analog zu den Ergebnissen der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten der thermischen Hydrierung als Funktion der Liganden L in $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ und des Substrates [1] ergab sich auch bei der hier durchgeführten Untersuchung der photoaktivierten Katalyse kein Zusammenhang zwischen Aktivität \bar{a} , den Liganden und den Substraten, der eine gezielte Auswahl des Katalysators ermöglichen würde. Für jedes Substrat muss durch das Experiment der aktivste Katalysator aufgefunden werden. Umgekehrt kann aber, wie am Beispiel der photoaktivierten Hydrierung von ACAE und MMA mit $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ gezeigt wurde, die spezifische Abhängigkeit der Photoaktivierung vom Substrat bei gegebenem Katalysator $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ zur selektiven Hydrierung eines Substrates aus einer Mischung von mehreren Substraten ausgewertet werden. Die Versuche zur homogenen Hydrierung des Crotonaldehydes (Nr. 4, Tab. 1) zeigen, dass zwar eine Photoaktivierung mit $\text{L} = \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ möglich ist, dass aber die thermische Hydrierung mit $\text{P}(\text{OPh})_3$ die höchste Aktivität und Umsatzzahl ergibt. Andererseits kann Mesityloxid bei 50°C weder thermisch noch photochemisch durch Variation des Liganden L hydriert werden, obwohl beide Substrate das gleiche Doppelbindungssystem gemeinsam haben.

Einfluss der Temperatur auf die Photoaktivierung der katalytischen Hydrierung. Die bisherigen Untersuchungen zur Photoaktivierung des Katalysators $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ ergaben den Hinweis, dass durch UV-Bestrahlung in einer photochemischen Reaktion, welche praktisch temperaturunabhängig ist, eine aktivere Katalysatorpezies erzeugt wird, welche in einer thermischen Reaktion das Substrat hydriert [8, 10]. Die Übertragung des H_2 auf das Substrat ist somit keine photoaktivierte Reaktion. Von dieser Beobachtung ausgehend sollte auch die Reaktionsgeschwindigkeit der photoaktivierten Katalyse stark temperaturabhängig sein. An ausgewählten Beispielen der Versuche der Tab. 1 wurde daher die Temperaturabhängigkeit der photoaktivierten Hydrierung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Für die untersuchten Systeme wird durch UV-Bestrahlung die katalytische Hydrierung bereits bei Temperaturen ermöglicht, bei welchen eine thermische Hydrierung nicht beobachtet wird. Wie erwartet nimmt mit Erhöhung der Reaktionstemperatur auch die Geschwindigkeit der photoaktivierten Hydrierung stark zu. So wird bei den Versuchen Nr. 2, 3, 4 der Tab. 2 bei 50°C unter Bestrahlung in den ersten 2 Stunden keine H_2 -Aufnahme

TABELLE 2

EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DIE \bar{a}_2 , \bar{a}_t UND UZ_t -WERTE DER PHOTOAKTIVIERTEN
HOMOGENEN HYDRIERUNG VON SUBSTRATEN MIT $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ ($[\text{Ka}] 2 \text{ mMol l}^{-1}$; $[\text{S}] 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$;
Solvens: Toluol; Gesamtdruck: 1 atm.)

Nr.	Substrat	L	T (°C)	Photochemisch				Thermisch			
				\bar{a}_2	t (Std.)	\bar{a}_t	UZ_t	\bar{a}_2	t (Std.)	\bar{a}_t	UZ_t
1 a	ACAE	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	25	0.28	3.5	0.32	66	0	3.5	0	0
1 b	ACAE	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	50	3.15	3.5	3.15	855 ^a	0.02	6	0.02	7
1 c	ACAE	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	80	7.8	3.5	7.5	1580 ^a	1.9	3.5	2.0	425
2 a	MMA	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	50	0	6	0.06	22	0	6	0.016	6
2 b	MMA	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	80	0.94	6	0.93	333	0.02	6	0.095	34
3 a	CRAH	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	50	0	6	0.014	5	0	6	0	0
3 b	CRAH	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	80	0.12	6	0.10	36	0	6	0.014	5
3 c	CRAH	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	50	0							
			80					0.4	5	0.26	79
4 a	CRAH	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	50	0	6	0.014	5	0	6	0	0
4 b	CRAH	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	80	0.14	6	0.14	50	0.02	6	0.08	28

^aMehrmalige Substratzugabe.

beobachtet ($\bar{a}_2 = 0$) wohl aber bei den entsprechenden Versuchen bei 80°C. Um einen weiteren experimentellen Beweis für die Annahme, dass photochemisch eine aktive Spezies erzeugt wird, welche dann in thermischer Katalyse den Wasserstoff auf das Substrat überträgt, zu erhalten, wurde der Versuch Nr. 3a wiederholt. Der Ansatz wurde bei 50°C 2 Stunden bestrahlt (Nr. 3c), dann das Reaktionsgefäß ohne UV-Bestrahlung auf 80°C aufgeheizt und die Hydrierung thermisch weitergeführt. Die H₂-Aufnahme setzt nun bei 80°C mit \bar{a}_2 0.4 ein (Nr. 3c), was nur möglich ist, wenn bereits bei 50°C photochemisch die aktive Spezies gebildet wurde, deren Reaktionsgeschwindigkeit jedoch für die thermische Hydrierung bei 50°C so klein ist, dass sie nicht beobachtet wird. Diese Annahme wird weiterhin erhärtet durch den Befund, dass bei Reaktionsführung nach Versuch 3c bei 80°C keine Inkubationszeit beobachtet wird, während bei Versuch 3b, der bei 80°C photochemisch gestartet wurde, in den ersten 2 Stunden der Bestrahlung kein H₂-Gas aufgenommen wird. Weiterhin zeigt der reproduzierbare Versuch 3c, dass der bei 50°C photochemisch erzeugte Katalysator aktiver ist als der bei 80°C hergestellte (Nr. 3b).

Versuchsteil

Methode, Apparatur und Herstellung der Katalysatoren kann einer vorhergehenden Arbeit entnommen werden [8]. Die Produktbildung wurde in jedem Fall auch durch GLC überprüft (Varian Aerograph 2800).

Dank

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

Literatur

- 1 Kurze Zusammenfassung: W. Strohmeier, Chem. Techn., 4 (1975) 439.
- 2 J. Nasielski, P. Birch und L. Wilputte-Steinert, J. Organometal. Chem., 27 (1971) C13.
- 3 G. Platbrood und L. Wilputte-Steinert, J. Organometal. Chem., 70 (1974) 407; Bull. Soc. Chim. Belg., 82 (1973) 733; Tetrahedron Lett., (1974) 2507.
- 4 M. Wrighton und M.A. Schröder, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 5764.
- 5 W. Strohmeier und G. Csontos, J. Organometal. Chem., 67 (1974) 277.
- 6 W. Strohmeier und L. Weigelt, J. Organometal. Chem., 82 (1974) 417.
- 7 W. Strohmeier und K. Grünter, J. Organometal. Chem., 90 (1975) C48.
- 8 W. Strohmeier und L. Weigelt, J. Organometal. Chem., 125 (1977) C40.
- 9 E. Hitzel, Dissertation Universität Würzburg, 1975.
- 10 W. Strohmeier, H. Steigerwald und L. Weigelt, J. Organometal. Chem., 129 (1977) 243.
- 11 W. Strohmeier, R. Fleischmann und T. Onoda, J. Organometal. Chem., 28 (1971) 281;
W. Strohmeier, Fortschr. Chem. Fortsch., 25 (1972) 71.