

Preliminary communication

AKTIVITÄTEN VON Ru-KOMPLEXEN IN DER HOMOGENEN BULK-H₂-TRANSFER REAKTION

BARBARA GRASER* und HANNELORE STEIGERWALD

*Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg, Marcusstrasse 9—11, D-8700
 Würzburg (B.R.D.)*

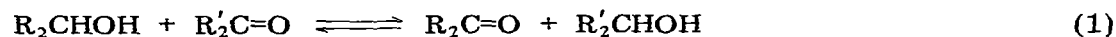
(Eingegangen den 22. April 1980)

Summary

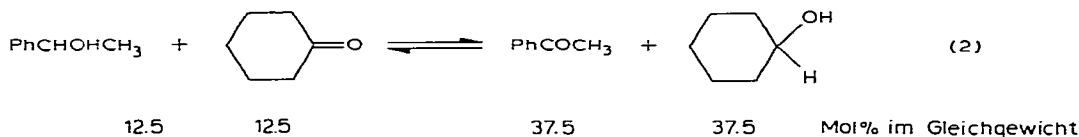
Catalyst turnover (mmol cyclohexanol/mmol catalyst/min) of ruthenium complexes in the H₂-transfer reaction between cyclohexanol and acetophenone was tested as a function of the ligands and the additive KOH. It was found that RuHCICO[P(C₆H₁₁)₃]₃ is an extremely active catalyst. Equilibrium is completed within 6 minutes.

Einleitung

Eine interessante Möglichkeit der katalytischen Dehydrierung von Alkoholen im Temperaturbereich von 50 bis 200°C bieten die H₂-Transfer-Reaktionen [1]. Dabei koppelt man die endotherme Dehydrierungsreaktion eines Alkoholes mit der exothermen Hydrierungsreaktion z.B. eines Ketons, wodurch die freie Bildungsenthalpie ΔG dieser H₂-Transfer-Reaktion negativ wird [2]. Der H₂-Transfer-Katalysator Ru(CF₃CO₂)₂CO(PPh₃)₂ stellt das Gleichgewicht für die Bulk-Reaktion nach Gl. 1 reproduzierbar für die Hinreaktion und Rückreaktion



ein [2]. Die Zeiten für die Gleichgewichtseinstellung variierten jedoch je nach der Kombination von Alkohol und Keton von 12 Minuten bis 24 Stunden [2]. Da für die Bulk-Hydrierungsreaktionen schon früher gefunden worden ist, dass bei gegebenem Substrat die Aktivität des Katalysators gravierend von den Liganden des Übergangsmetallkomplexes abhängt [3], wurden an Hand der H₂-Transfer-Reaktion der Gl. 2 die in der Tabelle angegebenen Ru-Komplexe auf ihre Aktivität untersucht und gleichzeitig der Einfluss des Additives KOH miterfasst, nachdem bekannt war, dass die Aktivität von Ru(CF₃CO₂)₂CO(PPh₃)₂ im basischen Medium wesentlich grösser als im neutralen oder sauren Medium ist [2].



Experimentelle Ergebnisse

In der Tab. 1 sind die Katalysatoraktivitäten a (mmol Cyclohexanol/mmol Ka/min) als Funktion der Reaktionszeiten 0.2 und 0.5 Stunden, die Halbwertszeiten τ in der sich das Gleichgewicht zu 50% einstellt (d.h. Bildung von 18.75% Cyclohexanol) und die Zeit t_G , welche zur Einstellung des Gleichgewichts benötigt wird, zusammengefasst. Die $a_{0,2}$ Werte variieren je nach den Liganden von 1.7 bis 130, wobei $\text{RuHCICO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_3$ das Gleichgewicht bereits in 6 Minuten einstellt (Tab. 1, Nr. 11b), während für den analogen Phosphortriphenyl-Komplex $\text{RuHCICO}(\text{PPh}_3)_3$ $t_G = 4.5$ Stunden beträgt (Tab. 1, Nr. 9b). Auch für den Komplex $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{L}_2$ (Tab. 1, Nr. 10b und 4b) ist für $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ t_G mit 3.5 Stunden wesentlich kleiner als für $\text{L} = \text{PPh}_3$ mit $t_G = 40$ Stunden. In der Bulk-Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen mit dem Katalysator IrClCOL_2 gelang die Optimierung der Katalysatoraktivität mit $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ebenfalls wesentlich effektiver als mit $\text{L} = \text{PPh}_3$ [4].

Der Zusatz des Additives KOH verringert die Zeit zur Gleichgewichtseinstellung nur bei den Katalysatoren Nr. 6, 7, 8 wesentlich, bei Katalysator 11 ist der Einfluss von KOH auf t_G extrem günstig.

TABELLE 1

KATALYSATORAKTIVITÄT a_t IN 0.2 UND 0.5 STUNDEN REAKTIONSZEIT, HALBWERTSZEIT τ FÜR 50% UMSATZ BEZOGEN AUF DAS GLEICHGEWICHT UND ZEIT FÜR DIE GLEICHGEWICHTS-EINSTELLUNG t_G IM HOMOGENEN BULK- H_2 -TRANSFER-SYSTEM NACH GL 2 ALS FUNKTION DER RUTHENIUMKOMPLEXE ($T = 140^\circ\text{C}$, $[\text{Ka}] = 4.4 \text{ mmol l}^{-1}$, $[\text{KOH}] = 2.4 \text{ mmol l}^{-1}$. Start: Cyclohexanon/Phenyläthanol = 0.05/0.05 (mol))

Nr.	Katalysator	KOH	$a_{0.2}$	$a_{0.5}$	τ (h)	t_G (h)
1a	$\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{PPh}_3)_3$	—	2.9	2.7	3.5	>25
1b	$\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{PPh}_3)_3$	+	2.1	2.1	4.5	>25
2a	$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$	—	2.9	2.7	3.5	26
2b	$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$	+	4.5	3.5	2.5	>25 ^a
3a	$\text{RuH}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_3$	—	4.6	3.9	1.5	13
3b	$\text{RuH}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_3$	+	3.8	2.3	2.7	>25
4a	$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$	—	3.6	3.1	3.3	>25
4b	$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$	+	5.0	4.6	3.8	>40
5a	$\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_3$	—	1.7	3.7	3.2	>25
5b	$\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_3$	+	6.1	5.2	1.5	70
6a	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	—	2.9	2.8	3.5	>50
6b	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	+	9.5	8.0	0.8	>10 ^b
7a	$\text{Ru}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_2$	—	5.0	4.0	1.8	26
7b	$\text{Ru}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_2$	+	10.2	6.4	0.66	6
8a	$\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	—	2.2	1.6	3.2	16
8b	$\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	+	24.0	22.0	0.23	3
9a	$\text{RuHCICO}(\text{PPh}_3)_3$	—	20.0	15.7	0.28	3.5
9b	$\text{RuHCICO}(\text{PPh}_3)_3$	+	18.5	14.3	0.32	4.5
10a	$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2$	—	17.9	15.0	0.4	7
10b	$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2$	+	24.4	18.6	0.28	3.5
11a	$\text{RuHCICO}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_3$	—	18	15	0.37	2.5
11b	$\text{RuHCICO}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_3$	+	130	—	0.01	0.1

^a System wird heterogen. ^b Ka-Aktivität fällt nach 1 h stark ab.

Der Verlauf der Zeit-Umsatzkurven für die Reaktion nach Gl. 2 ist in der Fig. 1 als Funktion einiger Ru-Katalysatoren graphisch aufgezeichnet. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass durch geeignete Wahl der Liganden eines potentiellen homogenen Katalysators seine Aktivität um Größenordnungen so weit verbessert werden kann, dass die katalytische Reaktion in einigen Minuten abläuft.

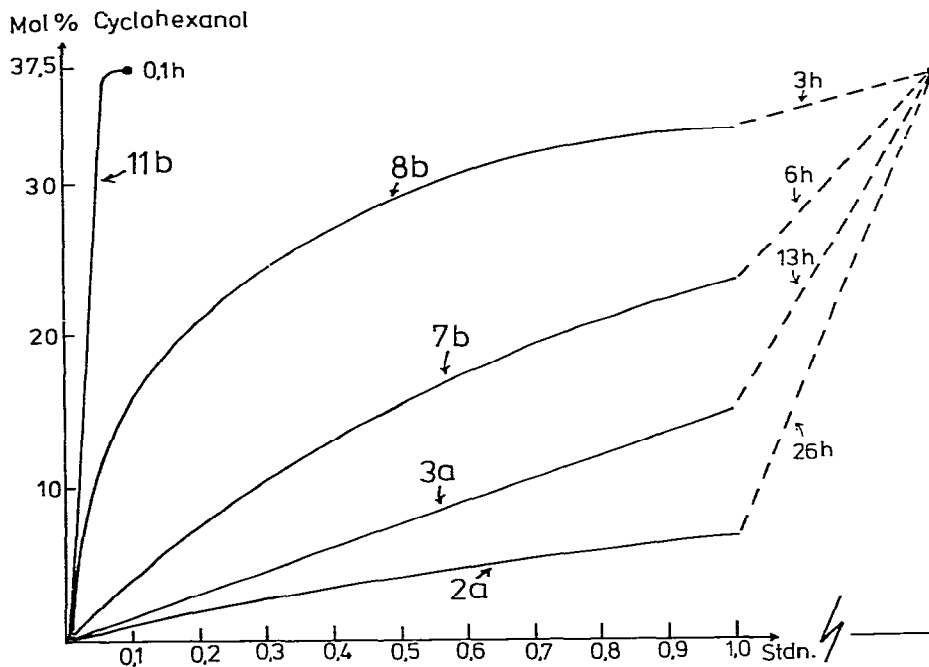


Fig. 1. Zeit-Umsatz-Kurven der Bildung von Cyclohexanol in der Bulk- H_2 -Transfer Reaktion nach Gl. 2 als Funktion der Ru-Katalysatoren Nr. 11b, 8b, 7b und 2a der Tab. (dort experimentelle Daten). ----: Zeit für die Gleichgewichtseinstellung t_G .

Experimenteller Teil

Die Methode zur Messung der Gleichgewichtseinstellung und zur Bestimmung der Zeit-Umsatzkurven wurde bereits mitgeteilt [2]. Durch Blindprobe wurde festgestellt, dass bei $[KOH] = 2.4 \text{ mmol l}^{-1}$ ohne Katalysator kein H_2 -Transfer in 30 Stunden in Analogie zur Meerwein-Ponndorf-Verley Reaktion eintritt.

Die Herstellung der Katalysatoren der Tabelle erfolgte nach der Literatur: Nr. 1 [5], Nr. 2 und 9 [6], Nr. 3 und 7 [7], Nr. 4 [8], Nr. 6 [9], Nr. 8 [10]. Die Katalysatoren Nr. 5, Nr. 10 und Nr. 11 wurden nach Lit. [9, 8, 7] hergestellt, indem an Stelle von PPh_3 die Verbindung $P(C_6H_{11})_3$ eingesetzt wurde. Die Publikation der physikalisch-chemischen Charakterisierung dieser Komplexe erfolgt im Rahmen einer anderen Arbeit.

Dank

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

Literatur

- 1 Zusammenfassung z.B.: G. Brieger und T.J. Nestruck, Chem. Rev., 74 (1974) 567.
- 2 W. Strohmeier und B. Graser, J. Phys. Chem. Neue Folge: im Druck.
- 3 W. Strohmeier, H. Steigerwald und M. Lukačs, J. Organometal. Chem., 144 (1978) 135.
- 4 W. Strohmeier und M. Lukačs, J. Organometal. Chem., 133 (1977) C47.
- 5 R.W. Mitchell, A. Spencer und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton, (1973) 853.
- 6 J.J. Levison und S.D. Robinson, J. Chem. Soc. A, (1970) 2953.
- 7 A. Dobson, S.D. Robinson und M.F. Uttley, J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 375.
- 8 W. Strohmeier und L. Weigelt, J. Organometal. Chem., 145 (1978) 189.
- 9 T.H. Stephenson und G. Wilkinson, J. Inorg. Nuclear Chem., 28 (1966) 945.
- 10 N. Ahmad, S.D. Robinson und M.F. Uttley, J. Chem. Soc. Dalton, (1972) 843 (Methode b).