Abbau von Induktionsperioden und Steigerung der Aktivität homogener Hydrierungskatalysatoren mit Iridium als Zentralatom

Reduction of Induction Periods and Increase of Activity of Homogenous Iridium Hydrogenation Catalysts

Erich Hitzel

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

Z. Naturforsch. **33b**, 997–1000 (1978); eingegangen am 19. Juni 1978

Catalysis, Hydrogenation, Induction Periods, Activity

With complexes of iridium as catalysts, induction periods are typical for homogeneous hydrogenation of olefins in bulk. The induction period decreases, as a rule with increasing activity, at higher temperatures and may be suppressed with dibenzoylperoxide, azobisisobutyronitrile, tetrachloro-1,4-benzoquinone or by preactivation. Triethylamin and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are unsuitable additives. The operation "preactivation" leads additionally to great substrate/catalyst-turnover numbers.

Homogene Hydrierungskatalysatoren werden nur dann praktische Verwendung finden, wenn sie mit hohen Substrat/Katalysator-Umsatzzahlen UZ (mmol Produkt/mmol Katalysator), guten Aktivitäten a (UZ/min) und hoher Lebensdauer τ ($a_\tau = a_0 \cdot 0.1$; a_0 = maximale Aktivität) auf Gebieten eingesetzt werden können, wo heterogene Katalysatoren nicht oder nur mit unbefriedigenden Ergebnissen verwendbar sind [1]. Ein solches Gebiet ist die Synthese asymmetrischer Verbindungen durch Hydrierung prochiraler Ausgangsprodukte, bei der mit heterogenen Katalysatoren nur geringe [2], mit homogenen Katalysatoren dagegen optische Reinheiten bis zu 96% erzielt werden konnten [3]. Dem steht allerdings gegenüber, daß mit homogenen Katalysatoren bisher nur geringe UZ erreicht wurden. Das typische Substrat/Katalysator-Verhältnis bei Verwendung von Rhodium von 20–500 [4], bei Ruthenium von 100 [5] und bei Kobalt von 10–20 [6], läßt angesichts der aufwendigen Synthese der chiralen Katalysatorspezies eine effektive präparative Verwendung nicht zu. Die Größenordnung der UZ stimmt mit den Ergebnissen bei der Hydrierung einfacher Olefine überein [1] und läßt vermuten, daß bei Verwendung von Iridium auch asymmetrische Synthesen durch katalytische Hydrierung in präparativ verwertbarem Maße möglich sind. So ist für $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ bei 50 °C ohne Schutzgas und ohne Lösungsmittel $\tau > 10^4$ min, $\text{UZ} > 6000$ und $a_0 = 1,5$ UZ/min. Prinzipiell werden bei Verwendung von Iridiumkatalysatoren nur dann hohe Aktivi-

täten erzielt, wenn im Bereich von 100–150 °C gearbeitet wird [7]. Hier tritt der oft beschriebene Effekt der Induktionsperiode nicht auf, bei der die Katalyse nur langsam startet und sich erst im Verlauf der Reaktion bis zu dem maximalen Wert a_0 beschleunigt. Diese Induktionsperioden können Minuten bis Tage betragen [9–11]. Bei der Zielsetzung, Iridiumkatalysatoren für die asymmetrische Synthese einsetzbar zu machen, ist der Abbau der Induktionsperioden über eine Temperaturerhöhung nicht möglich, da die Differenz der freien Aktivierungsenthalpien für die Reaktion von Diastereomeren, die sich intermediär aus Katalysatoren und Substrat bilden in der Größenordnung von 1 kcal/mol liegt [8] und somit niedrige Reaktionstemperaturen notwendig macht. Daher sollte zunächst festgestellt werden, ob bei niedrigen Reaktionstemperaturen Induktionsperioden typisch für Hydrierungskatalysatoren mit Iridium als Zentralatom sind, wie sie abgebaut werden und ob der Abbau mit einer erhöhten Katalysatoraktivität gekoppelt werden kann. Positive Ergebnisse sollten auf UZ getestet, die Methode der Hydrierung in reiner Substanz und ohne Schutzgas beibehalten werden. Sich *daraus* ergebende weitere Hinweise für die Ursache der Induktionsperiode [9–14] sollten diskutiert werden.

Experimentelles

Für den Standardansatz wurden 0,05 mmol Katalysator, bei den Ansätzen der Versuche der Tab. III mit $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ 0,005 mmol Katalysator in

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. Hitzel, Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, Markussstraße 9–11, D-8700 Würzburg.

Abkürzungen: ACAE, Acrylsäureethylester; MDME, Maleinsäuredimethylester; PPh_3 , Triphenylphosphin; Bz_2O_2 , Dibenzoylperoxid; ABN, Azobisisobutyronitril; CA, Chloranil; VA, Voraktivierung.

25 ml frisch destilliertem Olefin bei Luftzutritt gelöst. Alle Versuche wurden ohne Verwendung eines weiteren Lösungsmittels durchgeführt. Additive wurden im Molverhältnis 1:1 zum Katalysator eingesetzt und mit dem Katalysator im Olefin gelöst. Voraktiviert wurde durch einstündiges Erhitzen der Reaktionslösung auf 90 °C an Luft. Die Hydrierungen erfolgten bei Normal- und Mitteldruck in den schon beschriebenen Apparaturen [1], gemessen wurde in H₂-Aufnahme als Funktion der Zeit. Die Analyse erfolgte durch g. l. c. Die Katalysatoren wurden nach der Literatur [20–23] hergestellt und analysenrein eingesetzt.

Ergebnisse und Diskussion

1. Auftreten von Induktionsperioden

Tab. I. Induktionsperioden IP und Aktivitäten a_0 bei Hydrierungen unter Normaldruck.

Katalysator	T [°C]	Substrat	a_0 [UZ/min]	PI [h]
IrCl(CO)(PPh ₃) ₂	70	ACAE	3,7	3
		Styrol	1,4	4
		MDME	0,5	14
		Cyclohexen	0,2	4
IrCl(PPh ₃) ₃	50		3,5	1
IrH ₃ (PPh ₃) ₃			0,7	8
IrHCl(PPh ₃) ₃			0,4	4
IrH(CO)(PPh ₃) ₃		ACAE	0,4	4
IrCl(CO)(PPh ₃) ₂			1,5	23
IrBr(CO)(PPh ₃) ₂			0,6	46
IrI(CO)(PPh ₃) ₂			0,2	54

Wie Tab. I zeigt, tritt bei allen verwendeten Iridiumkatalysatoren eine Induktionsperiode auf. In der Regel ist eine kurze Induktionsperiode mit einer größeren Aktivität gekoppelt. Ein Zusammenhang zwischen der π -Acceptorstärke der Olefine oder der formalen Oxidationsstufe des Zentralatoms wird nicht beobachtet. Die Induktionsperiode nimmt mit zunehmender Elektronegativität des Halogenliganden ab (Abb. 1).

Induktionsperioden bei IrCl(CO)(PPh₃)₂ werden u. a. mit einer langsamen Dissoziation (10) bzw. mit der Bildung von Triphenylphosphinoxid [9] erklärt. Die Reaktionsgeschwindigkeit für den primären Schritt nach Gl. (1) ist aber unter sonst gleichen

Reaktionsbedingungen für X = Br mehr als doppelt so groß als für X = Cl [16]. Da laut Tab. I mit X = Br die Induktionsperiode 46 Stunden, mit X = Cl aber nur 23 Stunden beträgt, erscheint eine Erklä-

Abb. 1. Zunahme der Umsatzzahlen bei der Hydrierung von ACAE als Funktion des Liganden X in IrX(CO)(PPh₃)₂ (0,05 mmol), 25 ml ACAE, 50°, p_{H₂} = 1 atm.

rung der Induktionsperiode über einen vorgelagerten Oxidationsprozeß unbefriedigend.

2. Veränderung der Induktionsperiode

Wie Tab. II zeigt, wird durch Temperaturerhöhung um 20 °C die Induktionsperiode auf ca. 10% abgebaut (Abb. 2). In weitaus geringerem Maße be-

Abb. 2. Zunahme der Umsatzzahlen bei der Hydrierung von ACAE mit IrCl(CO)(PPh₃)₂ (0,05 mmol) als Funktion der Temperatur, 25 ml ACAE, p_{H₂} = 1 atm.

wirkt eine Erhöhung des Wasserstoffdruckes und damit der Konzentration des gelösten Wasserstoffs [15] eine Verkürzung der Induktionsperiode bzw. eine Erhöhung der Katalysatoraktivität. Dies läßt vermuten, daß die diskutierte Aktivierung nach Gl. (2) [13] hier nicht die Ursache der Induktions-

periode ist. Gestützt wird dies durch die Tatsache, daß durch Zusatz von Triethylamin a_0 stark abfällt. Weiterhin ist – vgl. weiter unten – eine Voraktivierung des Katalysators ohne Wasserstoff möglich.

Durch Zusatz von $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ treten zwar keine Induktionsperioden mehr auf, die Aktivität wird aber gegenüber den Ansätzen ohne Additiv drastisch verkleinert. Eine *trans*-Aktivierung durch SnCl_3^- -Liganden, die für die Aktivität des Platins verantwortlich gemacht wird [17], ist also bei Iridium nicht möglich. Der als „ $\text{Ir(SnCl}_3\text{)(CO)(PPh}_3)_2$ “ beschriebene Komplex ist pentakoordiniert, und die Anlagerung von Ethylen führt zu einer hexakoordinier-

ten Spezies [18]. Da auch $\text{H}_2\text{Ir(SnCl}_3\text{)(CO)(PPh}_3)_2$ oktaedrisch koordiniert ist [19], sind sowohl Olefin-komplex als auch Dihydridkomplex gegen den Angriff des zweiten Reaktionspartners Wasserstoff bzw. Olefin abgeschirmt, was eine Erklärung für die beobachtete Katalysatordeaktivierung sein kann.

Durch Zusatz von äquimolaren Mengen an Dibenzoylperoxid läßt sich der Katalysator, in reinem Olefin gelöst, in seiner Aktivität erheblich steigern. Besonders groß ist die Steigerung der Aktivität bei $\text{IrCl(PPh}_3)_3$ von 3,5 auf 16 UZ/min. Mit dem Additiv Dibenzoylperoxid treten Inkubationszeiten nicht mehr auf. Mehr als äquimolare Mengen an Additiv bringen bezüglich der Aktivität keine Steigerung mehr, sie bewirken vielmehr einen raschen Abbruch der Katalyse. Durch Voraktivierung, d.h. aerobes Erhitzen der Lösung des Katalysators in reinem Olefin auf 90 °C werden die Induktionsperioden nahezu vollständig abgebaut, die Aktivitätssteigerung ist mit der durch Dibenzoylperoxid bewirkten Steigerung vergleichbar (Tab. III).

Mit Azobisisobuttersäuredinitril werden die mit Dibenzoylperoxid erhaltenen Ergebnisse reprodu-

Tab. II. Veränderung der Aktivitäten a_0 und der Induktionsperioden durch Temperatur, Druck und Additive Olefin: ACAE, Katalysator : Additiv = 1 : 1.

Katalysator	T [°C]	p _{H2} [atm]	Additiv	a ₂ [UZ/min]	IP [h]
<i>Temperatur</i>					
IrCl(CO)(PPh ₃) ₂	50	1	—	1,5	23
	55	1	—	1,8	13
	60	1	—	2,5	9
	65	1	—	3,7	2
	70	1	—	3,7	2
IrCl(PPh ₃) ₃	50	1	—	3,5	1
	70	1	—	17	0
<i>H₂-Druck</i>					
IrCl(CO)(PPh ₃) ₂	50	1	—	1,5	23
		2–10	—	2	9
<i>Additive</i>					
IrCl(CO)(PPh ₃) ₂	50	1	—	1,5	23
		1	N(C ₂ H ₅) ₃	0,1	0
		1	SnCl ₂ · 2 H ₂ O	0,1	0
		1	Bz ₂ O ₂	2,5	0
		1	ABN	2,5	0
		1	CA	0,7	0
IrCl(PPh ₃) ₃ IrH ₃ (PPh ₃) ₃ IrH(CO)(PPh ₃) ₃	50	1		0,1	0
		1	N(C ₂ H ₅) ₃	0,1	0*
		1		0,1	0*
IrCl(PPh ₃) ₃ IrH(CO)(PPh ₃) ₃	50	1	SnCl ₂ · 2 H ₂ O	1,6	0
				1,2	8*
IrCl(PPh ₃) ₃ IrH(Cl)(PPh ₃) ₂	50	1		16	0
		1	Bz ₂ O ₂	0,4	0

* System wird heterogen.

Tab. III. Einfluß des Dibenzoylperoxidzusatzes und der Voraktivierung VA auf a_0 , IP, UZ, $pH_2 = 1$ atm; 50 °C, ACAE; S/Ka = Substrat/Katalysator-Molverhältnis.

Katalysator	S/Ka	Me- thode	a_0 [UZ/ min]	IP [h]	UZ
IrCl(CO)(PPh ₃) ₂	4610	Bz ₂ O ₂	2,5	0	1000
		VA	1,8	1	1700
IrCl(PPh ₃) ₃	46100	Bz ₂ O ₂	16	0	6500
		VA	12	1	18800

ziert. Mit Chloranil wird die Katalysatoraktivität gegenüber den Hydrierungen ohne Additiv zwar nicht erhöht, aber auch hier treten keine Induktionsperioden mehr auf. Eine den Ansätzen mit Acrylsäureethylester analoge Veränderung der Induktionsperioden mit der Temperatur, dem Wasserstoffdruck und mit Additiven wird auch bei den Olefinen Styrol und Maleinsäuredimethylester beobachtet.

Während die bei Zusatz von Peroxiden sowie bei der Katalysatorvoraktivierung erhaltenen Ergebnisse einen der Hydrierung vorausgehenden Oxidationsprozeß plausibel machen, zeigt die Tatsache, daß sowohl reine Radikalstarter als auch radikal-inhibierende Additive wie Chloranil die Katalysatoraktivität steigern bzw. Induktionsperioden herabsetzen können wiederum, daß die Bildung von Triphenylphosphinoxid und damit die Entfernung von Triphenylphosphin aus einem Dissoziations-

gleichgewicht zumindest nicht die alleinige Ursache für das Auftreten von Induktionsperioden sein kann.

Für das Ziel, Iridiumkatalysatoren bei niedrigen Reaktionstemperaturen für präparative Zwecke zur katalytischen Hydrierung zu verwenden, sind die Additive Triethylamin und SnCl₂ · 2H₂O nicht geeignet. Gut geeignet sind Dibenzoylperoxid und Azobisisobuttersäuredinitril als Additive sowie die Methode der Voraktivierung, da gleichzeitig eine Erhöhung der Aktivität und eine Verkleinerung der Induktionsperiode erreicht wird. Beide Arbeitsmöglichkeiten wurden daher bezüglich der erreichbaren Umsatzzahlen unter Verwendung der nach Tab. II für präparative Zwecke geeigneten Katalysatoren IrCl(CO)(PPh₃)₂ und IrCl(PPh₃)₃ getestet. Wie Tab. III am Beispiel des Acrylsäureethylesters zeigt, ist die Aktivität des Katalysators bei Zusatz von Dibenzoylperoxid zwar größer als nach einer Voraktivierung, dafür werden durch Voraktivierung aber deutlich höhere Umsatzzahlen erreicht. Mit IrCl(PPh₃)₃ konnte die bisher für einen homogenen Hydrierungskatalysator bei Normaldruck und 50 °C erreichte Umsatzzahl von 6000 [11] um den Faktor 3 gesteigert werden. Für präparative Zwecke ist daher die Methode der Voraktivierung dem Einsatz von Additiven vorzuziehen.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danke ich für die Unterstützung der Arbeit.

- [1] W. Strohmeier; Katalysatoren, Tenside u. Mineralöladditive, S. 96, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1978.
- [2] L. Marko u. B. Heil, Catal. Rev. **8**, 269 (1973).
- [3] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachmann u. D. J. Winkau, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5946 (1977).
- [4] J. D. Morrison u. W. F. Masler, Adv. Catal. **25**, 81 (1976).
- [5] B. R. James, D. K. W. Wang u. R. F. Voigt, Chem. Soc. Chem. Commun. **1975**, 574.
- [6] Y. Ohgo, Y. Natori, S. Takeuchi u. I. Yoshimura, Chem. Lett. **1974**, 1327.
- [7] W. Strohmeier, H. Steigerwald u. M. Lukacs; J. Organomet. Chem. **144**, 135 (1978).
- [8] G. Bogdanovic, Angew. Chem. **85**, 1013 (1973).
- [9] F. van Rantwijk, Th. G. Spek u. H. v. Bekkum, Recueil **91**, 1057 (1972).
- [10] B. R. James u. N. A. Memon, Can. J. Chem. **46**, 217 (1968).
- [11] W. Strohmeier u. E. Hitzel, J. Organomet. Chem. **110**, 389 (1976).
- [12] B. L. Booth, R. N. Haszeldine u. G. R. H. Neuss, J. Chem. Soc. Dalton **1972**, 1074.
- [13] M. G. Burnett, R. J. Morrison u. C. J. Strugnell, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1972**, 701.
- [14] R. D. Cramer u. R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3534 (1966).
- [15] B. R. James u. G. L. Rempel, Diss. Faraday Soc. **46**, 48 (1968).
- [16] E. E. Mercer, W. M. Peterson u. B. F. Jordan, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 3290 (1972).
- [17] R. V. Lindsey, G. W. Parshall u. U. G. Stolberg, J. Am. Chem. Soc. **87**, 658 (1965).
- [18] M. Camina, M. P. Lachi, L. Benzoni, C. Zanzottera u. T. Venturi, Inorg. Chem. **9**, 251 (1970).
- [19] R. C. Taylor, J. F. Young u. G. Wilkinson, Inorg. Chem. **5**, 20 (1966).
- [20] J. J. Levison u. S. D. Robinson, J. Chem. Soc. A **1970**, 2947.
- [21] W. Strohmeier u. T. Onoda, Z. Naturforsch. **23b**, 1377 (1968).
- [22] T. Onoda, Diss. Nat. Fak. Universität Würzburg 1969.
- [23] M. A. Bennet u. D. L. Milner, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6983 (1969).