

Homogene und heterogene katalytische Hydrierung ungesättigter Verbindungen mit $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Essigsäure

Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Unsaturated Compounds with $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Acetic Acid

WALTER STROHMEIER und MAGDALENA PFÖHLER
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Würzburg

(Z. Naturforsch. **31b**, 390-392 [1976];
eingegangen am 17. Oktober/24. November 1975)

Catalysis, Hydrogenation, Unsaturated Compounds

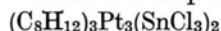
The hydrogenation catalyst, prepared by dissolving $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in acetic acid operates as a homogeneous or heterogeneous catalyst, depending on the ratio $\nu = \text{Sn/Pt}$. Styrene is hydrogenated by the homogeneous and heterogeneous system but cyclohexene only by the heterogeneous system.

Einleitung

Im Gegensatz zu den Komplexverbindungen des Rhodiums, Iridiums und Rutheniums sind Salze des Pt(II) und Pt(IV) bei milden Bedingungen keine geeigneten Hydrierungskatalysatoren¹. Es wurde jedoch festgestellt, daß H_2PtCl_6 , gelöst in Eisessig bei Zugabe eines Komplexbildners als Additiv, wie $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, bei Raumtemperatur und 1 atm H_2 ein sehr aktiver Hydrierungskatalysator für 1-Hexen ist². Bei einem Verhältnis $\text{Sn/P} \leq 3$ fällt Platin aus, das Reaktionssystem wird heterogen, bei $\text{Sn/Pt} \sim 6$ verläuft die Hydrierung homogen und bei $\text{Sn/Pt} > 7$ nimmt die Hydrierungsgeschwindigkeit ab². Eigene Versuche zur Hydrierung bei einem Verhältnis $\text{Sn/Pt} = 0,5$ zeigten, daß die möglichen katalytischen Hydrierungen nicht auf 1-Hexen beschränkt sind, sondern auch ungesättigte Substrate mit funktionellen Gruppen hydriert werden können³. Die Hydrierung startet zu Beginn als homogene Katalyse, das System wird aber je nach Substrat nach einer gewissen Zeit heterogen³, so daß hier der interessante Fall des Übergangs einer homogenen in eine heterogene Katalyse vorliegt. Die Frage, ob eine Katalyse wirklich streng homogen abläuft wird immer zur Diskussion gestellt werden müssen, da durchaus die Möglichkeit besteht, daß sich aus dem eingesetzten, löslichen Katalysator unter den Reaktionsbedingungen Cluster bilden, welche nur schwer nachweisbar sind, da die Reaktionslösung optisch „klar“

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. STROHMEIER, Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Markusstraße 9-11, BRD.

bleibt. Nun bietet gerade das System H_2PtCl_6 plus SnCl_2 einen Ansatzpunkt, diese Frage näher zu studieren, nachdem bekannt ist, daß z.B. in Methanol SnCl_2 Platinkomplexe zu Pt(II) reduziert, wobei gleichzeitig Cl-Liganden durch den Liganden SnCl_3^- ersetzt werden, so daß anionische Komplexe wie $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ isoliert werden können⁴. Der *trans*-Aktivierung des SnCl_3^- -Liganden, der ein starker π -Acceptor ist, wird die katalytische Aktivität solcher Komplexe zugeschrieben⁵. In der methanolischen Lösung von H_2PtCl_6 plus SnCl_2 bestehen nun mehrere untereinander abhängige Gleichgewichte zwischen den Ausgangsverbindungen und den gebildeten Komplexen⁶. Weiterhin wurde gezeigt, daß auch anionische Cluster wie $[\text{Pt}_3\text{Sn}_8\text{Cl}_{20}]^{4-}$ isoliert werden können, aus welchen mit 1-5 Cyclooctadien der Komplex



erhalten wird, welcher einen trigonalbipyramidalen Metall-Atom-Cluster darstellt^{7,8}. Dieser Befund ist für die vorliegenden Untersuchungen von Bedeutung, da er zwanglos die Heterogenisierung des homogenen Systems $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_2$ mit abnehmendem Sn/Pt -Verhältnis erklärt. Es wurde daher das Verhältnis Sn/Pt gezielt variiert, um festzustellen, wann Heterogenisierung eintritt, ob dieser Effekt auch vom Substrat abhängt und ob prinzipiell Unterschiede in der katalytischen Aktivität des homogenen und heterogenisierten Platinkatalysators bestehen.

Experimentelle Ergebnisse

Es wurden zunächst Standardsätze von 25 ml bei 25 °C und $\text{pH}_2 = 1$ atm hydriert. Die-[Substrat] war $0,8 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $[\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Sn wurde als $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt.

Das Verhältnis von $\text{Sn/Pt} = \nu$.

Die Ergebnisse der Hydrierung von Styrol als Funktion von ν und der Zeit sind in Abb. 1a dargestellt. Bei $\nu = 5/1$ wird das Substrat in homogener katalytischer Reaktion mit der Anfangsgeschwindigkeit $r = 5,8 \text{ (mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})^*$ durchhydriert. Die Lösung ist orange-rot gefärbt. Verringert man das Verhältnis Sn/Pt auf $\nu = 3,5/1$, so färbt sich die Lösung beim Start der Hydrierung braun-schwarz, die Lösung ist visuell betrachtet zu Beginn noch homogen, hydriert aber etwas langsamer als bei $\nu = 5/1$. Verringert man ν auf $1,8/1$, so wird die Lösung nach Zugabe von H_2 -Gas schwarz, die Hydrierung startet noch langsamer als bei $\nu = 3,5/1$ und in dem Maße wie das Reaktionssystem unter Bildung einer schwarzen Suspension heterogen wird, nimmt die Hydrierungsgeschwindigkeit weiter ab. Bei $\nu = 0,9/1$ bildet sich sofort zu Beginn der H_2 -Zugabe ein schwarzer Niederschlag, das System ist heterogen, die Hydrierung startet langsam, sie nimmt aber mit der Reaktionszeit zu. Wird bei

* Im folgenden hat r immer die Dimension: $\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

$\nu = 0/1$ gearbeitet, das heißt der Lösung von H_2PtCl_6 in Eisessig wird kein $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zugegeben, so fällt beim Rühren unter H_2 in 10 Minuten der heterogene Katalysator aus, welcher nach Zugabe von Substrat dieses schnell mit $r = 5,8$ nach

dem Typ einer Reaktion Pseudo-Nullter Ordnung durchhydriert. Nach Aufnahme von 480 ml H_2 , identisch 100% bezogen auf die Äthylenbindung, flacht die Hydrierkurve ab, es wurde jedoch noch H_2 -Gas aufgenommen. Im g.l.c. konnte neben dem Hauptprodukt Äthylbenzol 7 Mol% Äthylcyclohexan nachgewiesen werden.

Diese vorläufigen Versuche zeigen, daß der homogene Katalysator, gebildet aus $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_2$ bei $\nu = 5/1$ Styrol selektiv und quantitativ zu Äthylbenzol hydriert. Wird $\nu \leq 3,5/1$, so bildet sich unter Hydrierbedingungen ein heterogener Katalysator, dessen Aktivität um so kleiner wird, je kleiner ν eingestellt ist. Ohne Zugabe von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei $\nu = 0/1$ wird unter H_2 ein sehr aktiver heterogener Katalysator gebildet, der bei milden Bedingungen (25°C und 1 atm H_2) auch den Benzolring des Styrols hydriert.

Um festzustellen, ob dieser Befund auch für andere ungesättigte Substrate gilt, wurde als weitere Verbindung Cyclohexen hydriert. Die Ergebnisse, dargestellt in Abb. 1 b zeigen, daß mit diesem Substrat unter H_2 das System von $\nu = 5/1$ bis 2,6/1 homogen bleibt, aber Cyclohexen nicht hydriert. Verringert man aber ν auf 2,2/1, so bildet sich ein heterogener Katalysator, der um so aktiver wird, je kleiner ν eingestellt ist. Ohne Zusatz von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei $\nu = 0/1$ wird unter H_2 wieder ein heterogener Katalysator gebildet, der Cyclohexen sehr schnell mit $r = 21$ nach Pseudo-Nullter Ordnung durchhydriert. Diese ersten Ergebnisse zeigen, daß es zwei Typen von Substraten zu geben scheint. Die einen werden sowohl vom homogenen Katalysatorsystem $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ als auch vom heterogenen Katalysator, erzeugt aus $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{H}_2$ in Eisessig hydriert, während die anderen nur vom heterogenen Katalysator bei milden Bedingungen hydriert werden.

Versuchsteil

Die Methode und die Apparatur für die Durchführung der Hydrierungsreaktionen wurde bereits mitgeteilt⁹. In das Hydriergefäß wurde die, dem vorgegebenen Verhältnis $\nu = \text{Sn}/\text{Pt}$ entsprechende Menge $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zu (24,9-x) ml Eisessig gegeben und dann 0,1 ml einer wäßrigen 1 molaren H_2PtCl_6 -Lösung dazugegeben, der Ansatz 3-mal entgast und dann 10 Minuten unter Argon gerührt. Anschließend wurden x ml destilliertes und entgastes Substrat dazugegeben, so daß der Ansatz 0,8 molar in bezug auf die Substratkonzentration war. Nach 2-maligem Entgasen wurde H_2 aufgegeben und die Hydrierung durch Rühren (1500 rpm) gestartet.

Bei den Ansätzen ohne $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit $\nu = 0/1$ wurden zu (24,9-x) ml Eisessig 0,1 ml der 1 molaren H_2PtCl_6 -Lösung gegeben, die Lösung 3-mal entgast, H_2 aufgegeben, der Ansatz 2 Minuten gerührt und dann unter H_2 -Gegenstrom x ml Substrat dazugegeben.

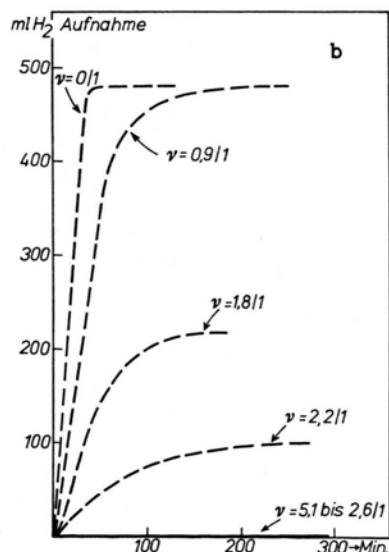
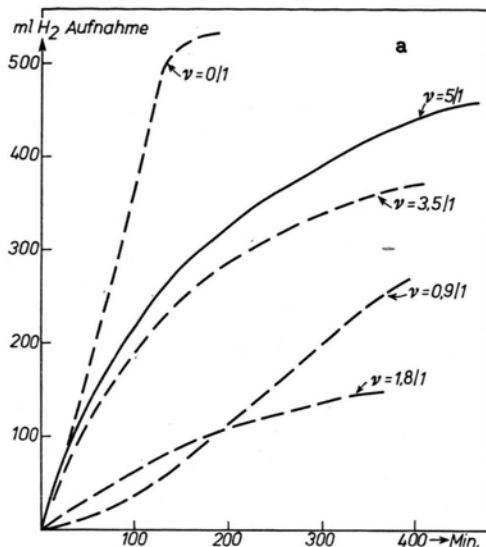


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der H_2 -Aufnahme der katalytischen Hydrierung von Substraten mit dem Katalysatorsystem $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, gelöst in Eisessig bei 25°C und 1 atm Gesamtdruck als Funktion des Verhältnisses $\nu = \text{Sn}/\text{Pt}$. (—) \equiv homogene und (-----) \equiv heterogene Katalyse; $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{Substrat}] = 0,8 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$;

1 a) Hydrierung von Styrol;

1 b) Hydrierung von Cyclohexen.

Die Produkte wurden durch g.l.c. nachgewiesen (Varian, Modell 2800 Carbowaxsäule), nachdem sie aus dem Reaktionsansatz durch Ätherextraktion abgetrennt waren.

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

- ¹ Zusammenfassende Literatur z.B. bei B. R. JAMES, „Homogeneous Hydrogenation“, Verlag John Wiley & Sons, London 1973; dort zahlreiche Literaturhinweise.
- ² L. P. VAN'T HOF und G. G. LINSEN, *J. Catalysis* **7**, 295 [1967].
- ³ W. STROHMEIER und MAGDALENA PFÖHLER, *Z. Naturforsch.* **30b**, 466 [1975].
- ⁴ R. D. CRAMER, E. L. JENNER, R. V. LINDSEY (Jr.) und U. G. STOLBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1691 [1963].
- ⁵ R. V. LINDSEY (Jr.), G. W. PARSHALL und U. G. STOLBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 638 [1965].
- ⁶ J. F. YOUNG, R. D. GILLARD und G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5176.
- ⁷ R. V. LINDSEY (Jr.), G. W. PARSHALL und U. G. STOLBERG, *Inorg. Chem.* **5**, 109 [1966].
- ⁸ L. J. GUGGENBERGER, *Chem. Commun.* **1968**, 512.
- ⁹ W. STROHMEIER und TAKERU ONODA, *Z. Naturforsch.* **24b**, 1493 [1969].