

LIGANDENAUSTAUSCH IN DEN HYDRIERUNGSKATALYSATOREN $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ UND $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$

W. STROHMEIER, W. REHDER-STIRNWEISS UND G. REISCHIG
Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)
(Eingegangen den 9. Oktober 1970)

SUMMARY

The complexes $\text{MX}(\text{CO})\text{L}_2$ ($\text{M}=\text{Ir}$ and Rh) with $\text{L}=\text{PPh}_3$ and $\text{P}(\text{OPh})_3$ exchange their ligands with $\text{L}'=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ and PPh_3 at $t=20^\circ$. With $\text{L}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ there is no exchange with respect to the Ir complex but there is with the Rh complex. The dissociation of ligands L in Rh complexes is much better than in the analogous Ir complexes. This effect may have importance for the catalytic reactivity of complex compounds.

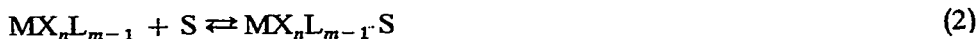
ZUSAMMENFASSUNG

Die Komplexe $\text{MX}(\text{CO})\text{L}_2$ ($\text{M}=\text{Ir}$ und Rh) mit $\text{L}=\text{PPh}_3$ und $\text{P}(\text{OPh})_3$ tauschen bei $t=20^\circ$ ihre Liganden mit $\text{L}'=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ und PPh_3 aus. Mit $\text{L}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ tritt bezüglich des Ir-Komplexes kein Austausch ein, wohl aber mit dem Rh-Komplex. Die Dissoziation der Liganden L in Rh-Komplexen ist viel besser als in den analogen Ir-Komplexen. Dieser Effekt könnte für die katalytische Reaktivität von Komplex-Verbindungen von Bedeutung sein.

Komplexverbindungen der Übergangsmetalle der 8. Gruppe des Periodischen Systems der Elemente, welche gute Hydrierungskatalysatoren sind, spalten in Lösung nach Gl. (1) sehr oft einen Liganden L ab¹.



Die entstehende Komplexverbindung $\text{MX}_n\text{L}_{m-1}$ besitzt eine unbesetzte Koordinationsstelle, welche dann das substrät S unter Komplexbildung nach Gl. (2) anlagert und dieses für die Folgereaktion aktiviert².



So dissoziiert z.B. $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ in Benzol vollständig nach Gl. (1), während für $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ osmometrisch keine und für $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ eine eventuelle Dissoziation an der Grenze der Messgenauigkeit gefunden wurde⁴. Da es für die Aufklärung und Interpretation des Reaktionsmechanismus homogener katalytischer Reaktionen von prinzipieller Bedeutung ist, ob für einen guten Katalysator die Abdissoziation eines Liganden nach Gl. (1) oder seine Substitution nach

Gl. (3) eine notwendige Bedingung ist, haben wir versucht für die Komplexe $\text{MX}(\text{CO})\text{L}_2$



(M = Ir, Rh), für welche osmometrisch eine Dissoziation nach Gl. (1) nicht erfasst werden konnte über einen eventuellen Ligandenaustausch nach Gl. (4a) oder (4b) eine Information zu erhalten, wie fest die Liganden an das Zentralatom gebunden sind.



TABELLE I

AUSTAUSCH DER LIGANDEN L IN $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ UND $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$ MIT DEN LIGANDEN L' IN TOLUOL

Nr.	$\text{MX}(\text{CO})\text{L}_2$		$\nu(\text{CO})$	L'	Temp. Zeit		Produkt	Aust. (%)
	X	L			(°C)			
<i>IrX(CO)L₂, konz. 2 × 10⁻³ M; [L] 2 × 10⁻² M</i>								
1	Cl	P(C ₆ H ₁₁) ₃	1932	PPh ₃	20	4 Tage	1932	0
2	Cl	P(C ₆ H ₁₁) ₃	1932	PPh ₃	80	4 Tage	1932	0
3	Cl	P(C ₆ H ₁₁) ₃	1932	P(OPh) ₃	20	4 Tage	1932	0
4	Cl	PPh ₃	1966	P(C ₆ H ₁₁) ₃	20	3 min	1932	IrCl(CO)L ₂ 100
5a	Cl	PPh ₃	1966	P(OPh) ₃	20	3 min	1984	IrCl(CO)LL' 80
5b							2001	IrCl(CO)L ₂ 20
6	Cl	PPh ₃	1966	P(OPh) ₃	20	30 min	2001	IrCl(CO)L ₂ 100
7	Cl	P(OPh) ₃	2001	P(C ₆ H ₁₁) ₃	20	5 min	1967	IrCl(CO)LL' 100
8a	Cl	P(OPh) ₃	2001	P(C ₆ H ₁₁) ₃	20	15 Stdn.	1967	IrCl(CO)LL' 80
8b							1932	IrCl(CO)L ₂ 20
9	Cl	P(OPh) ₃	2001	PPh ₃	20	3 min	1966	IrCl(CO)L ₂ 100
<i>RhX(CO)L₂, Konz. 5 × 10⁻³ M; [L] 5 × 10⁻² M</i>								
10	Cl	P(C ₆ H ₁₁) ₃	1941	PPh ₃	25	1 Tag	1941	0
11a	Cl	P(C ₆ H ₁₁) ₃	1941	PPh ₃	80	1 Tag	1941	RhCl(CO)L ₂ 73
11b							1962	RhCl(CO)LL' 27
12a	Cl	P(C ₆ H ₁₁) ₃	1941	P(OPh) ₃	25	4 Tage	1941	RhCl(CO)L ₂ 73
12b							1980	RhCl(CO)LL' 27
13	Cl	PPh ₃	1978	P(C ₆ H ₁₁) ₃	25	1 Tag	1941	RhCl(CO)L ₂ 100
14a	Cl	PPh ₃	1978	P(OPh) ₃	25	1 Tag	1978	RhCl(CO)L ₂
14b							1999	RhCl(CO)LL'
15	Cl	P(OPh) ₃	2013	P(C ₆ H ₁₁) ₃	25	1 Tag	1941	RhCl(CO)L ₂ 100
16a	Cl	P(OPh) ₃	2013	PPh ₃	25	1 Tag	1978	RhCl(CO)L ₂
16b							1999	RhCl(CO)LL'
17	Br	P(C ₆ H ₁₁) ₃	1942	PPh ₃	25	1 Tag	1942	0
18a	Br	P(C ₆ H ₁₁) ₃	1942	PPh ₃	80	1 Tag	1942	RhBr(CO)L ₂ 93
18b							1962	RhBr(CO)LL' 7
19	Br	PPh ₃	1980	P(C ₆ H ₁₁) ₃	25	1 Tag	1942	RhBr(CO)L ₂ 100
20a	Br	PPh ₃	1980	P(OPh) ₃	25	1 Tag	1980	RhBr(CO)L ₂
20b							2000	RhBr(CO)LL'
21	J	PPh ₃	1983	P(C ₆ H ₁₁) ₃	25	1 Tag	1943	RhJ(CO)LL' 100
22a	J	PPh ₃	1983	P(OPh) ₃	25	1 Tag	2001	RhJ(CO)LL'
22b							2016	RhJ(CO)L ₂

Da sich die Komplexe $\text{MX}(\text{CO})\text{L}_2$ ($\text{M} = \text{Ir}$ und Rh) mit verschiedenen Liganden L eindeutig durch ihre $\nu(\text{CO})$ Wellenzahl unterscheiden⁵ wurde der Austausch IR-spektroskopisch verfolgt. Für $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ und $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$ sind die Ergebnisse des Ligandenaustausches in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Versuche Nr. 1–3 zeigen, dass der Tricyclohexylphosphin-Komplex von $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ seine Liganden weder bei Raumtemperatur noch bei 80° mit PPh_3 oder $\text{P}(\text{OPh})_3$ austauscht. Im Gegensatz dazu tauscht der Triphenylphosphin-Komplex seine Liganden sehr schnell mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ (Nr. 4) und $\text{P}(\text{OPh})_3$ (Nr. 5a, 5b) aus*. Mit $\text{P}(\text{OPh})_3$ entsteht zunächst der gemischte Komplex $\text{IrCl}(\text{CO})\text{LL}'$ und in geringerer Menge $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}'_2$. Nach einiger Zeit wird auch aus dem gemischten Komplex $\text{IrCl}(\text{CO})\text{LL}'$ der zweite Ligand L vollständig gegen L' ausgetauscht (Nr. 6). Analog tauscht der Triphenylphosphit-Komplex seinen Liganden L mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ und PPh_3 aus, wobei entweder gemischte Komplexe $\text{IrCl}(\text{CO})\text{LL}'$ (Nr. 7, 8a) oder doppelt-substituierte Komplexe $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}'_2$ (Nr. 9) entstehen.

Am Beispiel des Austausches nach Versuch Nr. 9 wurde gezeigt⁶, dass bei einem Molverhältnis von Komplex/ $\text{L}' = 1/3$ analog zu Versuch Nr. 5a, 5b zuerst der gemischte Komplex entsteht. Erhöht man das Verhältnis auf $1/5$, so entsteht ebenfalls zunächst der gemischte Komplex, nach 2 Std. ist jedoch nur noch der doppelt-substituierte Komplex vorhanden.

Wenn Austausch eintritt, gelingt es immer durch Erhöhung der Konzentration des zugefügten Liganden L' das Gleichgewicht (4a) in Richtung auf das Gl. Gew. (4b) zu verschieben. Dieses gilt sowohl für die Ir- als auch Rh-Komplexe.

Wie die Tabelle 1 weiter zeigt, verhalten sich die Rh-Komplexe im Prinzip analog.

Die Tricyclohexylphosphin-Komplexe des Ir und Rh unterscheiden sich jedoch eindeutig in Bezug auf den Ligandenaustausch. So tauscht der Ir-Komplex den Liganden $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ mit PPh_3 oder $\text{P}(\text{OPh})_3$ nicht aus (Tabelle 1, Nr. 1, 2 und 3), während mit dem entsprechenden Rh-Komplex unter gleichen Bedingungen Austausch eintritt (Tabelle 1, Nr. 11 und 12). Da weiterhin die PPh_3 - und $\text{P}(\text{OPh})_3$ -Komplexe des Ir und Rh ihre Liganden mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ unter Bildung von $\text{MCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$ austauschen, ergeben sich aus diesen Befunden die folgenden Schlussfolgerungen für die Komplexe $\text{MCl}(\text{CO})\text{L}_2$:

- (a). Die $\text{M}-\text{P}$ -Bindung in dem $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ -Komplex des Iridiums ist gegen den Ligandenaustausch wesentlich stabiler als im Rh-Komplex.
- (b). Die $\text{M}-\text{P}$ -Bindung in den $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ -Komplexen des Iridiums und Rhodiums ist stabiler als die $\text{M}-\text{P}$ -Bindung in den PPh_3 - und $\text{P}(\text{OPh})_3$ -Komplexen.

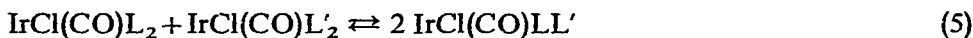
Da weiterhin bekannt ist, dass der Komplex $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ in Benzol zu $\sim 100\%$ nach Gl. (1) dissoziiert, während für den analogen Ir-Komplex die Dissoziation nur $< 2\%$ sein kann³, sowie $\text{RhX}(\text{PPh}_3)_3$ vollständig⁷ und $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ nur teilweise dissoziiert⁸, ergibt sich als weitere Information, dass die Liganden L in den Ir-Komplexen fester gebunden sind als in den entsprechenden Rh-Komplexen. Wenn nun die Abdissoziation eines Liganden ein Kriterium für einen guten homogenen Katalysator ist¹, so müssten unter vergleichbaren Bedingungen die Rh-Komplexe aktivere Katalysatoren als die entsprechenden Ir-Komplexe sein. Für die Hydrierungskatalysatoren $\text{MH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Ir}$ und Rh) konnte dies bereits nachge-

* Die Reaktionszeit von 3 Minuten ist nur durch die experimentellen Manipulationen bedingt.

wiesen werden. Gegenüber einer Reihe von ungesättigten Verbindungen ist der Rh-Komplex der wesentlich aktivere und selektivere Hydrierungskatalysator⁹.

Eine weitere Frage ist, ob auch die geladenen Liganden X in $\text{MX}(\text{CO})\text{L}_2$ einen Einfluss auf die Austauschbarkeit der ungeladenen Liganden L haben. Am Beispiel des Komplexes $\text{RhX}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2$ (X=Cl und Br) zeigt Tabelle 1, Nr. 11a, 11b und 18a, 18b, dass die Bildung des gemischten Komplexes $\text{RhX}(\text{CO})\text{LL}'$ für den Br-Komplex langsamer als für den Cl-Komplex erfolgt.

Nachdem die Komplexe $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ mit $\text{L} = \text{PPh}_3$ und $\text{P}(\text{OPh})_3$ ihre Liganden mit dem freien Liganden L' austauschen, wurde versucht, ob auch ein Ligandenaustausch nach Gl. (5) eintritt.



Die entsprechenden Versuche sind in Tabelle 2 enthalten. Wie erwartet tauscht der Tricyclohexylphosphin-Komplex seinen Liganden weder mit dem Triphenylphosphin- noch dem Triphenylphosphit-Komplex aus (Tabelle 2, Nr. 1 und 2), während die beiden letzteren den reinen gemischten Komplex bilden (Nr. 3).

TABELLE 2

LIGANDENAUSTAUSCH NACH GL. 5

 $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2] \equiv [\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}'_2] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$; Lösungsmittel: Toluol; $t = 25^\circ$.

Nr.	$\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$		$\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}'_2$		Reaktionslösung		Zeit	Aus-tausch (%)
	L	$\nu(\text{CO})$	L	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CO})$	Komplex		
1	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	1932	PPh_3	1966	1932 1966	$\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}'_2$	4 Tage	0
2	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	1932	$\text{P}(\text{OPh})_3$	2001	1932 2001	$\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}'_2$	4 Tage	0
3	PPh_3	1966	$\text{P}(\text{OPh})_3$	2001	1985	$\text{IrCl}(\text{CO})\text{LL}'$	5 Min.	100

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Herstellung der Komplexe und die Aufnahme der IR-Spektren wurde bereits mitgeteilt⁵.

Austauschversuche

Die Lösungen der Komplexe bzw. der freien Liganden wurden unter Stickstoff in Toluol in den in Tabelle 1 und 2 angegebenen Konzentrationen hergestellt. Je 3 ml der Lösungen wurden dann unter N_2 zusammengegeben, gerührt und dann die für die IR-Messung notwendige Menge mit einer Spritze entnommen. Der Austausch wurde durch die Änderung der $\nu(\text{CO})$ Wellenzahl festgestellt. Soweit der Austausch quantitativ verfolgt wurde, erfolgte seine Bestimmung aus der Intensität der $\nu(\text{CO})$ -Banden.

Herstellung von $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OPh})_3]$. $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (78 mg, 0.1 mMol) und 87.6 mg (0.1 mMol) $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ wurden in 40 ml Toluol unter Rühren gelöst, dann am Rotationsverdampfer die Lösung bis auf 5 ml abgezogen, dazu 5 ml Heptan gegeben und das Reaktionsgemisch 2 Tage bei 0° stehen ge-

lassen. Die ausgefallenen Kristalle wurden auf einer Fritte gesammelt, 2 mal mit 5 ml Heptan gewaschen, in 15 ml Toluol gelöst, zur Lösung 20 ml Heptan gegeben, die Mischung 2 Tage bei 0° stengelassen, die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und im Hochvak. getrocknet (Ausbeute 144 mg, 87%). (Gef.: C, 53.91; H, 3.41; O, 7.73. $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{ClIrO}_4\text{P}_2$ ber.: C, 53.01; H, 3.65; O, 7.73%.)

DANK

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

LITERATUR

- 1 W. STROHMEIER, *Structure and Bonding*, Vol. V. Springer-Verlag, Berlin, 1968, S. 96.
- 2 J. A. OSBORN, F. H. JARDIM, J. F. YOUNG UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1730.
- 3 S. S. BATH UND L. VASKA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3500.
- 4 R. ENDRES, Diplomarbeit, Physikal. Chem. Institut der Universität Würzburg, 1969.
- 5 W. STROHMEIER UND W. REHDER-STIRNWEISS, *Z. Naturforsch. B*, 25 (1970) 549; W. STROHMEIER UND TAKERU ONODA, *ibid.*, 23 (1968) 1377.
- 6 G. REISCHIG, Diplomarbeit, Physikal. Chem. Institut der Universität Würzburg, 1969.
- 7 M. A. BENNETT UND P. A. LONGSTAFF, *Chem. Ind. (London)*, (1965) 846.
- 8 M. A. BENNETT UND D. L. MILNER, *Chem. Commun.*, (1967) 581.
- 9 W. STROHMEIER, R. REHDER-STIRNWEISS UND R. FLEISCHMANN, *Z. Naturforsch. B*, 25 (1970) 1481.

J. Organometal. Chem., 27 (1971) 393-397