

## REAKTIVITÄT DES HYDRIERUNGSKATALYSATORS $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ ALS FUNKTION DER LIGANDEN X UND L

W. STROHMEIER, R. FLEISCHMANN UND TAKERU ONODA

*Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 9. November 1970)

### SUMMARY

Reactivity of the hydrogenation catalyst  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  depends on the ligands X. Reaction rate  $r$  is for  $\text{X} = \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ . This rule does not depend on the type of the unsaturated compound St.

Regarding the ligands  $\text{L} (\equiv \text{PR}_3)$  there is no relationship between  $\pi$ -acceptor strength of L in  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  and reaction rate  $r$  of the catalyst.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktivität des Hydrierungskatalysators  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  hängt von den Liganden X ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  ist für  $\text{X} = \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ . Diese Regel hängt nicht vom Typ der ungesättigten Verbindung St ab. Betreffend der Liganden  $\text{L} (\equiv \text{PR}_3)$  wurde keine Beziehung zwischen der  $\pi$ -Acceptorstärke des Liganden L in  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  und der Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  des Katalysators gefunden.

### PROBLEMSTELLUNG

In den letzten Jahren wurden zahlreiche homogene Katalysatoren gefunden, welche vom Typ her zu den Komplexverbindungen der Übergangsmetalle gehören, und durch die allgemeine Formel  $\text{MX}_n\text{L}_m$  ( $\text{M} = \text{Übergangsmetall}$ ;  $\text{X} = \text{geladener}$ ,  $\text{L} = \text{ungeladener Ligand}$ ) beschrieben werden können.

Ein wichtiges Problem auf dem Forschungsgebiet der homogenen Katalyse ist nun die Beantwortung der Frage, wie die Reaktivität eines homogenen Katalysators  $\text{MX}_n\text{L}_m$  von den Liganden X und L abhängt. Dabei wäre es von besonderem Interesse, wenn es gelingen würde, einen Zusammenhang aufzuzeigen zwischen der Reaktivität des Katalysators und charakteristischen Moleküleigenschaften seiner Liganden. Falls eine solche Relation besteht, wäre die gezielte Variation der Aktivität des Katalysators möglich. Wir haben aus diesem Grunde mit Vaska's Hydrierungskatalysator  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen durchgeführt, da für  $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  mit Maleinsäuredimethylester als Substrat St der Reaktionsmechanismus untersucht ist<sup>1</sup>. Als Maß für die Reaktivität des Katalysators  $K_a$  wurde die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  zu Beginn der Hydrierung ungesättigter Verbindungen St nach (1) genommen.

(Fortsetzung siehe S. 284)

TABELLE I

HYDRIERUNGSGESCHWINDIGKEIT  $r$  VON MALEINSÄUREDIMETHYLESTER (MDME), MALEINSÄUREANHYDRID (MA), ACRYLSÄUREÄTHYLESTER (ACÄE), PHENYLACETYLEN ( $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ ) UND 1-HEPTEN ALS FUNKTION DES LIGANDEN X IN  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2^a$

Nr.	Substrat St	$\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ L	X	$r \times 10^3$ ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{Std}^{-1}$ )
1	MDME (0.4 Mol/l)	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	Cl	10.2
2			Br	2.65
3			J	1.80
4	MDME (0.4 Mol/l)	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	Cl	4.45
5			Br	1.35
6			J	0
7		$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Cl	15.5
8			Br	4.1
9			J	2.4
10		$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	Cl	21.5
11			Br	6.4
12			J	0.45
13	MDME (0.8 Mol/l)	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	Cl	60
14			Br	0
15			J	0
16		$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Cl	28.0
17			Br	5.4
18			J	2.2
19		$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	Cl	32
20			Br	7.1
21			J	~1
22	MA <sup>b</sup> (0.8 Mol/l)	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	Cl	180
23			Br	590
24			J	535
25		$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Cl	180
26			Br	82
27			J	65
28		$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	Cl	3.6
29			Br	1.8
30			J	0
31	1-Hepten (0.8 Mol/l)	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	Cl	375
32			Br	321
33			J	320
34		$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Cl	536
35			Br	198
36			J	96
37		$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	Cl	590
38			Br	107
39			J	10.7

(Fortsetzung siehe S. 283)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Nr.	Substrat St	$\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ L	X	$r \times 10^3$ ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{Std}^{-1}$ )
40	ACÄE (0.8 Mol/l)	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	Cl	675
41			Br	0
42			J	0
43		$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Cl	600
44			Br	268
45			J	125
46		$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	Cl	560
47			Br	11
48			J	~1
49	$\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (0.8 Mol/l)	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	Cl	4.5
50			Br	0
51			J	0
52		$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Cl	10.6
53			Br	0
54			J	0
55		$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	Cl	21.6
56			Br	6.3
57			J	~1

<sup>a</sup>  $[\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2] = 2 \times 10^{-3}$  Mol/l. Temp. 80°; Lösungsmittel Toluol.

<sup>b</sup> Extrapoliert auf 0.8 Mol/l.

TABELLE 2

REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT  $r$  DER HYDRIERUNG VON MALEINSÄUREDIMETHYLESTER (MDME) MIT  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  ALS FUNKTION VON L<sup>a</sup>

Nr.	$\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ <sup>b</sup>		$r \times 10^3$ ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{Std}^{-1}$ )
	X	L	
1	Cl	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	10.2
2		$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	4.45
3		$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_9$	8.9
4		$\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	9.1
5		$\text{P}(\text{p-tolyl})_3$	15.5
6		$\text{P}(\text{o-tolyl})_3$	0
7		$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	15.5
8		$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	21.5
9	Br	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	2.65
10		$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	1.35
11		$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	4.1
12		$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	6.4
13	J	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	1.80
14		$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	0
15		$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2.4
16		$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	0.45

<sup>a</sup>  $[\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2] = 2 \times 10^{-3}$  Mol/l;  $[\text{MDME}] = 0.4$  Mol/l; Temp. 80°; Lösungsmittel Toluol. <sup>b</sup> Die Liganden sind nach zunehmender  $\pi$ -Acceptor-Stärke angeordnet.



Ka = Katalysator; St = Substrat

#### EINFLUSS VON X IN $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ AUF $r$

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse für die Hydrierung von Maleinsäuredimethylester (MDME), Maleinsäureanhydrid (MA), Acrylsäureäthylester (ACÄE), Phenylacetylen ( $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ ) und 1-Hepten zusammengestellt. Aus den Ergebnissen der Tabelle 1 erhält man die folgenden eindeutigen Informationen.

- Für alle untersuchten Substrate St ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  mit den Katalysatoren  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  für  $\text{X} = \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ .
- Dieser Effekt ist unabhängig von den ungeladenen Liganden  $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ,  $\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ .
- Variation der Konzentration des Substrates St ändert zwar die Absolut-Werte von  $r$  aber nicht deren relative Abstufung beim Übergang von  $\text{X} = \text{Cl}$  zu Br und J (Nr. 1–12 und 13–21).

#### EINFLUSS VON L IN $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ AUF $r$

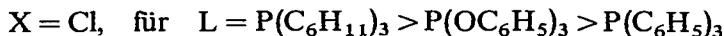
In den Versuchen der Tabelle 2 wurde zunächst die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  der Hydrierung von MDME mit  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  als Funktion der Liganden L untersucht, wobei die Liganden nach zunehmender  $\pi$ -Acceptorstärke angeordnet sind<sup>2</sup>.

Die Versuche Nr. 1–8 (Tabelle 2) zeigen nun, dass  $r$  nicht erkennbar von der Zunahme der  $\pi$ -Acceptorstärke der Liganden L abhängt. Gleiches gilt für die Ergebnisse der Versuche Nr. 9–12 und 13–16, in welchen der geladene Ligand X Brom bzw. Jod ist.

Andererseits erkennt man aber aus den Ergebnissen der Tabelle 2, dass mit Ausnahme von Nr. 16 sowohl für  $\text{X} = \text{Cl}$ , Br und J die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  für die Liganden  $\text{L} = \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3 < \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 < \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 < \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  ist.

Wir haben daher diese Untersuchungen auch auf andere ungesättigte Verbindungen St ausgedehnt, um zu sehen, ob rein empirisch ein Zusammenhang zwischen der Änderung von  $r$  mit den Liganden L in  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  gefunden werden kann.

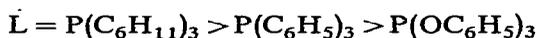
Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Man erkennt aus ihr, dass die scheinbare Gesetzmässigkeit der Tabelle 2 sich bereits für MDME ändert, wenn  $[\text{St}]$  auf 0.8 Mol/l erhöht wird. In diesem Fall ist  $r$  für:



Für den Brom-Komplex  $\text{IrBr}(\text{CO})\text{L}_2$  ist  $r$  jedoch für:



Gegenüber dem Substrat MA ändert sich dagegen  $r$  als Funktion von L in der Reihe:



während für  $\text{St} = \text{ACÄE}$ ,  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  und 1-Hepten wieder andere Reihenfolgen erhalten wurden, die auch noch vom geladenen Liganden X abhängen.

TABELLE 3

 ÄNDERUNG DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT  $r$  FÜR DIE KATALYTISCHE HYDRIERUNG VON UNGESÄTTIGTEN VERBINDUNGEN ALS FUNKTION DER LIGANDEN L IN  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2^a$ 

Nr.	$\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$		$r \times 10^3$ ( $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{Std.}^{-1}$ )				
	X	L	MDME	MA <sup>b</sup>	ACÄE	PhC≡CH	1-Hepten
1	Cl	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	60	1180	675	4.5	375
2		$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	28	180	600	10.6	536
3		$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	32	3.6	560	21.6	590
4	Br	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	0	590	0	0	321
5		$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	5.4	82	268	0	198
6		$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	7.1	1.8	11	6.3	107
7	J	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	0	535	0	0	320
8		$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2.2	65	125	0	96
9		$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	~1	0	~1	~1	10.7

<sup>a</sup> Temp. 80°;  $[\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2] = 2 \times 10^{-3}$  Mol/l;  $[\text{St}] = 0.8$  Mol/l; Lösungsmittel Toluol. <sup>b</sup> Diese  $r$ -Werte sind auf 0.8 Mol/l extrapoliert.

## DISKUSSION

Die vorliegenden Untersuchungen zeigten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  der katalytischen Hydrierung von ungesättigten Verbindungen mit dem Katalysator  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  unabhängig vom Liganden L und vom Substrat St in eindeutiger Weise vom geladenen Liganden X abhängt. In allen untersuchten Fällen ist  $r$  für  $\text{X} = \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ . (Tabelle 1). Diese Reihenfolge entspricht genau der Abnahme der Elektronegativität der Halogene oder der Zunahme der Polarisierbarkeit der Atome. Dies ist jedoch bei dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse über die Änderung der Reaktivität eines Katalysators als Funktion seiner Liganden nur als eine phänomenologische Feststellung zu werten. Sie erscheint uns aber trotzdem richtungsweisend, da diese Aussage eindeutig ist.

Im Gegensatz dazu kann die Änderung von  $r$  bei Variation des ungeladenen Liganden L in  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  nicht in Beziehung zur  $\pi$ -Acceptor-Stärke der Liganden gesetzt werden (Tabelle 2). Weiterhin zeigten die Ergebnisse der Tabelle 3, dass bei Ausdehnung der Versuche auf mehrere Substrate St auch keine empirische Regel für die Änderung von  $r$  bei Variation von L gefunden wurde.

## EXPERIMENTELLES

Die Apparatur zur Hydrierung wurde bereits mitgeteilt<sup>3</sup>. Die Komplexe  $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$  wurden nach bekannten Methoden hergestellt<sup>4</sup>. Zur Bestimmung von  $r$  nach  $r = \Delta[\text{H}_2]/\Delta t$  wurde zunächst die Hydrierlösung unter  $\text{N}_2$  hergestellt und im Reaktionsgefäß auf die Reaktionstemperatur gebracht. Dann wurde  $\text{N}_2$  durch  $\text{H}_2$  ersetzt, der Rührer angestellt, nach 20 Sekunden der  $\text{H}_2$ -Meniskus abgelesen und von diesem Zeitpunkt an die  $\text{H}_2$ -Aufnahme als Funktion der Zeit bestimmt bis 10% des maximal möglichen Wasserstoffes aufgenommen waren.  $r$  ist somit der Mittelwert für

10% Umsatz. In allen Fällen war die  $H_2$ -Aufnahme bis zu 10% Umsatz praktisch linear mit der Zeit. Da Maleinsäureanhydrid auch bei  $80^\circ$  in Toluol relativ schwer löslich ist, wurde  $r$  für kleine Konzentrationen bestimmt und auf 0.8 Mol/l extrapoliert. Die  $r$  gegen  $[St]$  Kurven waren linear.

#### DANK

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

#### LITERATUR

- 1 W. STROHMEIER UND T. ONODA, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 1493.
- 2 W. STROHMEIER UND F. J. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2821.
- 3 W. STROHMEIER UND T. ONODA, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 461.
- 4 W. STROHMEIER UND T. ONODA, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 1377.

*J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 281-286