

*Journal of Organometallic Chemistry*, 161 (1978) C41—C45  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

### Preliminary communication

---

## HYDROGENATION HOMOGENE CATALYSEE PAR LES COMPOSES DE COORDINATION DES PLATINOIDES

### II. INFLUENCE DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS SUR L'ACTIVITE CATALYTIQUE DES COMPOSES DE LA SERIE $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_{3-x}\text{Cy}_x)]$ ( $x = 0 \text{ à } 3$ )

R. BONNAIRE\*

*Université P. et M. Curie, Laboratoire de Cinétique Chimique, 1 rue Guy de la Brosse, 75 005 Paris (France)*

L. HORNER et F. SCHUMACHER

*Johannes Gutenberg Universität, Fachbereich Chemie, Institut für Organische Chemie, 6500 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, Postfach 39 80 (B.R.D.)*

(Reçu le 27 juin 1978)

### Summary

The catalytic properties of  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_{3-x}\text{Cy}_x)]$  on hydrogenation of *n*-1-hexene have been examined. Compounds with  $x = 2$  and 3 show high activity and selectivity. Some isomerization to *n*-2-hexene is observed for compounds with  $x = 0$  and 1.

In every case, maximal activity is obtained for  $\text{PR}_3/\text{Ir} = 1$ . Excess of phosphine strongly inhibits the reaction, especially in the case of very active catalysts.

---

### Introduction

A la suite de travaux entrepris sur l'hydrogénation catalytique de l'hexène-1, en présence de complexes de l'iridium, la différence de comportement des dérivés  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$  et  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)]$  ( $\text{PCy}_3 = \text{tricyclohexylphosphine}$ ) a été mise en évidence [1]. Ce dernier complexe s'est révélé un catalyseur remarquablement actif (environ 30 fois plus que le catalyseur de Wilkinson)  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  et sélectif.

Rappelons que, en présence de  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$  la vitesse initiale d'hydrogénation est importante, mais que la réaction concurrente d'isomérisation de l'hexène-1 en hexène-2 est également très rapide. L'hydrogénation des oléfines

---

\*Auteur a qui la correspondance doit être adressée.

internes étant beaucoup plus lente avec ce système catalytique, la conversion totale en hexane est longue à atteindre.

Par contre dans le cas de  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)]$ , l'isomérisation étant faible ou négligeable la conversion totale est très rapidement obtenue.

Les données bibliographiques indiquent que, dans la quasi-totalité des systèmes catalytiques  $\text{M}-\text{PR}_3$  ( $\text{M} = \text{Rh}$  ou  $\text{Ir}$ ), le maximum d'activité est obtenu pour un rapport  $\rho = \text{PR}_3/\text{M}$  égal à 2. Seul, à notre connaissance, Solodar [2] avait noté que, dans le cas de  $\text{PEt}_3$  (phosphine basique) la valeur optimum de  $\rho$  n'était pas 2 pour le système  $[(\text{IrCl}(\text{cyclooctène})_2)_2]/\text{PR}_3$ . Elle est de 1 pour  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)]/\text{PCy}_3$  [1], ce qui différencie nettement ce système.

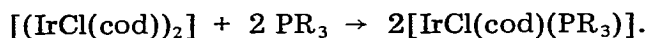
Il était donc intéressant de faire varier les propriétés de ces systèmes catalytiques en modifiant graduellement la nature des radicaux du ligand phosphine.

### Partie expérimentale

Le dispositif expérimental et le mode opératoire ont été décrits antérieurement [1]. Afin de mieux comparer nos résultats avec ceux d'autres auteurs [3,4], la concentration en hexène-1 a été fixée à 0.4 M, le solvant étant le toluène, et celle du complexe utilisé comme catalyseur à  $4.8 \times 10^{-3}$  M. L'hexène-1, l'hexane et le toluène sont préalablement désoxygénés par distillation sous azote ou barbotage d'azote. Les vitesses initiales d'hydrogénation ( $V_0$ ) sont exprimées en: mol d'hydrogène  $\times$  (l de milieu réactionnel) $^{-1} \times \text{min}^{-1}$ . On utilise aussi le nombre de turnover ( $\text{TN} = V_0/(\text{catalyseur})$ ).

La température de réaction est maintenue constante à 30°C.

Les composés utilisés sont obtenus par la réaction générale:



Ils sont synthétisés dans le chlorure de méthylène. La triphénylphosphine est le produit commercial. La tricyclohexylphosphine a été synthétisée selon le mode opératoire de Issleib et Brack [5]. Les phosphines mixtes  $\text{PCyPh}_2$  et  $\text{PCy}_2\text{Ph}$  sont obtenues par réduction des oxydes correspondants [6,7] par le trichlorosilane selon la méthode de Fritzsche, Hasserodt et Korte [8]. Les synthèses sont effectuées en atmosphère d'azote; les produits solides obtenus sont conservés sous vide ou en atmosphère inerte.

### Résultats et discussion

Les vitesses initiales pour la réaction d'hydrogénation de l'hexène-1 catalysée par les complexes  $[\text{IrCl}(\text{cod})\text{PPh}_{3-x}\text{Cy}_x]$  ( $x = 0$  à 3) sont rassemblées dans le Tableau 1. Les Figures 1 à 3 présentent l'évolution du milieu réactionnel en fonction du temps.

Les catalyseurs présentant la meilleure activité sont  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)]$  et  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPhCy}_2)]$ . La sélectivité est également excellente. Pour le dérivé  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$  les résultats sont en accord avec ce qui avait été observé précédemment à d'autres concentrations [1] en ce qui concerne l'activité et la sélectivité. Quant au dérivé  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_2\text{Cy})]$ , ses propriétés le classent logiquement entre  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$  et  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPhCy}_2)]$ .

TABLEAU 1

VITESSES INITIALES ET NOMBRES DE "TURNOVER" POUR LES SYSTÈMES CATALYTIQUES  
 $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_{3-x}\text{Cy}_x)] - \text{Ph}_{3-x}\text{Cy}_x$  POUR LES RAPPORTS  $\rho$  1 et 2

Catalyseurs	$V_0 \times 10^3$ ( $\text{mol l}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	TN ( $\text{min}^{-1}$ )
$[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$	95	20
$[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)] + \text{PPh}_3$ $\rho$ 2	90	19
$[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_2\text{Cy})]$	170	35
$[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_2\text{Cy})] + \text{PPh}_2\text{Cy}$ $\rho$ 2	110	23
$[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPhCy}_2)]$	200	42
$[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPhCy}_2)] + \text{PPhCy}_2$ $\rho$ 2	30	6
$[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)]$	255	54
$[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)] + \text{PCy}_3$ $\rho$ 2	65	14

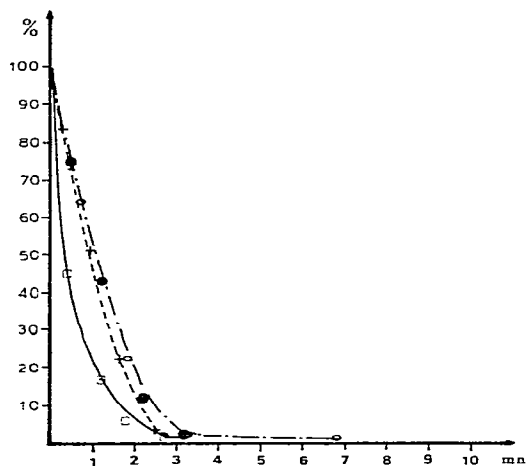


Fig. 1. Influence de la nature du catalyseur (pour  $\rho = 1$ ) sur la vitesse d'hydrogénation du n-hexène-1. Consommation de l'hexène-1. —□—  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)]$ ; —●—  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPhCy}_2)]$ ; —○—  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$ ; —+—  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_2\text{Cy})]$ .

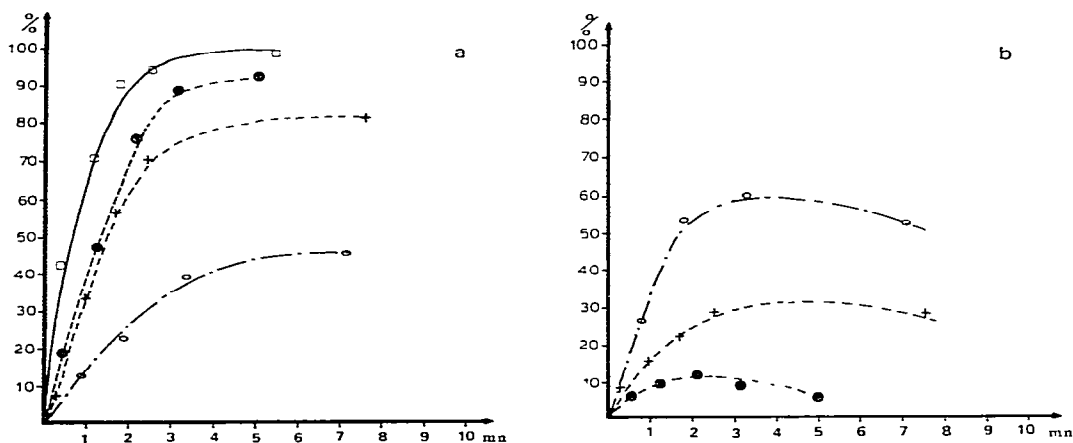


Fig. 2. Influence de la nature du catalyseur (pour  $\rho = 1$ ) sur les vitesses d'hydrogénation et d'isomérisation du n-hexène-1. (a) formation de l'hexane; (b) formation de l'hexène-2 (dans le cas du dérivé  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)]$  la quantité d'hexène-2 formé est inférieure à la limite de précision de l'analyse chromatographique). —□—  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)]$ ; —●—  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPhCy}_2)]$ ; —○—  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$ ; —+—  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_2\text{Cy})]$ .

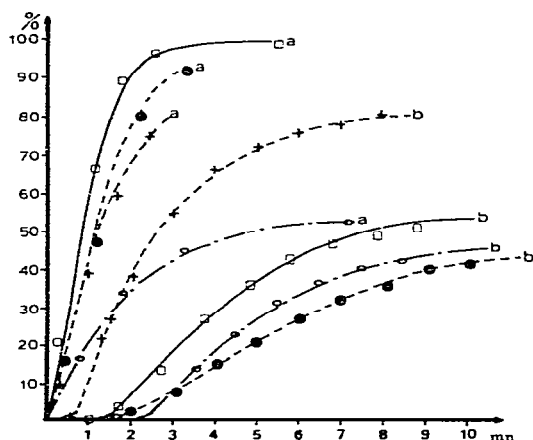


Fig. 3. Variation de la vitesse d'absorption d'hydrogène par le milieu réactionnel en fonction des catalyseurs. Influence du rapport  $\rho = \text{PR}_3/\text{Ir}$ ; (a)  $\rho = 1$ ; (b)  $\rho = 2$ . —□— [IrCl(cod)(PCy<sub>3</sub>)]; —●— [IrCl(cod)(PPhCy<sub>2</sub>)]; —+— [IrCl(cod)(PPh<sub>2</sub>Cy)]; —○— [IrCl(cod)(PPh<sub>3</sub>)].

Les résultats antérieurs indiquaient également que, pour des concentrations plus faibles en catalyseur ( $1.24 \times 10^{-3} M$ ) et plus fortes en substrat ( $1.14 M$ ) à  $50^\circ\text{C}$ , le rapport  $\rho$  optimum était de 2 dans le cas du système catalytique basé sur PPh<sub>3</sub>. Par contre, à  $25^\circ\text{C}$ , avec une concentration en substrat de  $0.8 M$  et de  $2.4 \times 10^{-3} M$  en catalyseur, la valeur optimum était de  $\rho = 1$  pour [IrCl(cod)-(PCy<sub>3</sub>)].

Dans les conditions de la présente étude il apparaît nettement que la variation du rapport  $\rho$  modifie fortement les propriétés catalytiques. Alors que la réaction démarre très rapidement lorsque  $\rho = 1$ , dans le cas où  $\rho = 2$  il y a une période d'induction puis l'hydrogénation se produit mais avec une vitesse nettement inférieure à celle observée dans le cas  $\rho = 1$  (Fig. 3). Cette perte d'activité est générale pour les quatre catalyseurs étudiés, elle est plus notable pour les catalyseurs les plus actifs.

## Conclusion

Ainsi, lorsque, dans la série des composés [IrCl(cod)(PPh<sub>3-x</sub>Cy<sub>x</sub>)], on substitue progressivement les radicaux phényles par des radicaux cyclohexyles, l'activité et la sélectivité pour l'hydrogénation de l'hexène-1 augmentent. Les composés correspondant à  $x = 2$  et  $3$  ont des propriétés catalytiques très voisines et excellentes. L'optimum d'activité est toujours obtenu pour  $\rho = 1$ , mais le rôle inhibiteur d'un excès de phosphine est surtout important pour les catalyseurs les plus actifs.

Le fait que l'on ne retrouve pas un optimum d'activité net pour  $\rho = 2$  dans le cas de [IrCl(cod)(PPh<sub>3</sub>)] indique que les conditions expérimentales ont un rôle non négligeable sur le cours de la réaction catalytique (le rapport (substrat)/(catalyseur) est ici onze fois plus faible que dans les expériences précédentes [1]).

## Remerciements

L'un de nous (R.B.) remercie le Deutsche Forschungsgemeinschaft et le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide apportée à la réalisation de ce travail.

## Bibliographie

- 1 W. de Aquino, R. Bonnaire et C. Potvin, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) 159.
- 2 J. Solodar, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 1840.
- 3 L. Horner et H. Siegel, *Liebigs Ann. Chem.*, 751 (1971) 135.
- 4 L. Horner et F. Schumacher, *Liebigs Ann. Chem.*, (1976) 633.
- 5 K. Issleib et A. Brack, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 277 (1954) 258.
- 6 L. Horner, P. Beck et V.G. Toscano, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1317.
- 7 L. Horner, H. Hoffmann et G. Wippei, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 64; Brevet allemand 1044813 (*Chem. Abstr.*, 55 (1961) 3521c, Farbwerke Hoechst).
- 8 H. Fritzsche, U. Hasserodt et F. Korte, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 171.