

Preliminary communication

HYDROGENATION HOMOGÈNE CATALYSÉE PAR LES COMPOSÉS DE COORDINATION DES PLATINOÏDES

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

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 à 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 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 PEt_3 (phosphine basique) la valeur optimum de ρ 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.

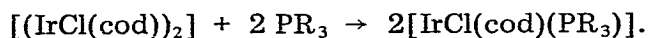
Il était donc intéressant de faire varier les propriétés de ces systèmes catalytiques en modifiant graduellement la nature des radicaux du ligand phosphine.

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 4.8×10^{-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: $\text{mol d'hydrogène} \times (\text{l de milieu réactionnel})^{-1} \times \text{min}^{-1}$. 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 PCyPh_2 et PCy_2Ph sont obtenues par réduction des oxydes correspondants [6,7] par le trichlorosilane selon la méthode de Fritzsche, Hasseroth 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 ρ 1 et 2

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

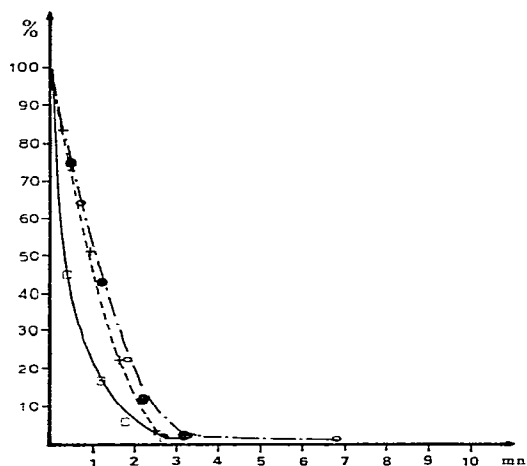


Fig. 1. Influence de la nature du catalyseur (pour $\rho = 1$) sur la vitesse d'hydrogénation du n-hexène-1. Consommation de l'hexène-1. —□— $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)]$; —●— $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPhCy}_2)]$; —○— $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$; —+— $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_2\text{Cy})]$.

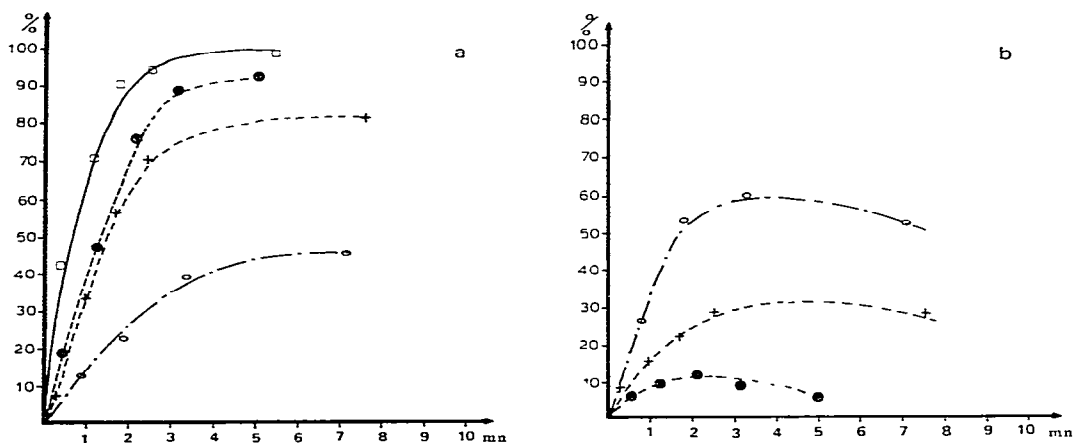


Fig. 2. Influence de la nature du catalyseur (pour $\rho = 1$) sur les vitesses d'hydrogénation et d'isomérisation du n-hexène-1. (a) formation de l'hexane; (b) formation de l'hexène-2 (dans le cas du dérivé $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)]$ la quantité d'hexène-2 formé est inférieure à la limite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

—□— $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)]$; —●— $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPhCy}_2)]$; —○— $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$; —+— $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_2\text{Cy})]$.

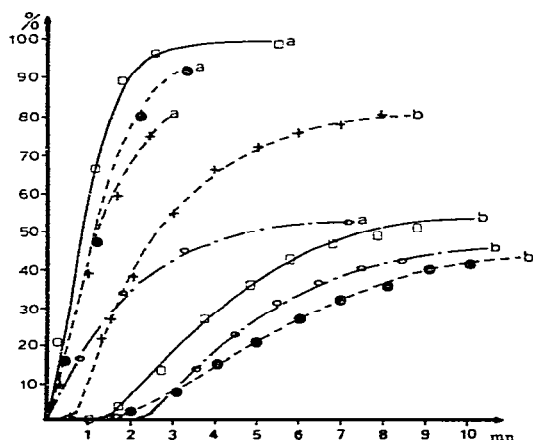


Fig. 3. Variation de la vitesse d'absorption d'hydrogène par le milieu réactionnel en fonction des catalyseurs. Influence du rapport $\rho = \text{PR}_3/\text{Ir}$; (a) $\rho = 1$; (b) $\rho = 2$. —□— $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PCy}_3)]$; —●— $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPhCy}_2)]$; —+— $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_2\text{Cy})]$; —○— $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$.

Les résultats antérieurs indiquaient également que, pour des concentrations plus faibles en catalyseur ($1.24 \times 10^{-3} \text{ M}$) et plus fortes en substrat (1.14 M) à 50°C , le rapport ρ optimum était de 2 dans le cas du système catalytique basé sur PPh_3 . Par contre, à 25°C , avec une concentration en substrat de 0.8 M et de $2.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ en catalyseur, la valeur optimum était de $\rho = 1$ pour $[\text{IrCl}(\text{cod})-(\text{PCy}_3)]$.

Dans les conditions de la présente étude il apparaît nettement que la variation du rapport ρ 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 $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_{3-x}\text{Cy}_x)]$, 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 $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$ 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.