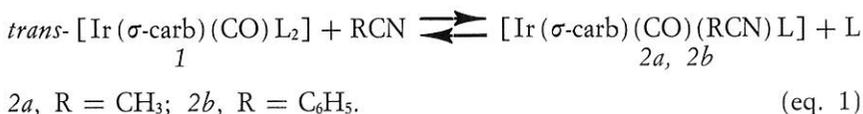


SILVANO BRESADOLA, BRUNO LONGATO e FRANCO MORANDINI (\*)

IDROGENAZIONE STEREOSELETTIVA  
DI 1-ALCHENI ED ALCHINI IN FASE OMOGENEA  
CATALIZZATA DA COMPLESSI  
 $\sigma$ -CARBORANO-IRIDIO(I)

Recentemente [1] abbiamo riportato la preparazione e caratterizzazione dei primi complessi neutri tetracoordinati di iridio(I) contenenti una molecola di acetonitrile o benzonitrile coordinata al metallo centrale,  $[\text{Ir}(\sigma\text{-carb})(\text{CO})(\text{RCN})\text{L}]$ , dove carb =  $\text{-}7\text{-C}_6\text{H}_5\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ; R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; L =  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Questi complessi sono stati ottenuti attraverso la seguente reazione di sostituzione dei legandi:



Quando  $\text{RCN} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ , il valore della costante di equilibrio per la reazione di sostituzione (eq. 1) a  $30^\circ\text{C}$  è risultato essere  $K = 1,6$ . Ciò significa che l'iridio(I) esplica confrontabile affinità verso entrambi i legandi «labili», L e RCN, come risultato di una combinazione di fattori sterici ed elettronici, non facilmente valutabili separatamente.

I complessi  $2a$  e  $2b$ , che sono stati isolati come solidi gialli cristallini, sono risultati efficaci catalizzatori stereoselettivi di idrogenazione di olefine terminali e di acetileni in fase omogenea ed in condizioni blande. In particolare, 1-pentene, 1-esene, ecc., vengono rapidamente idrogenati ai corrispondenti alcani in presenza di quantità catalitiche del complesso

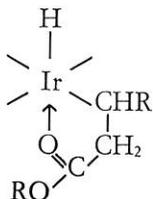
---

(\*) Istituto Chimico dell'Università di Trieste, Trieste; C.N.R. - Centro di Studio sulla Stabilità e Reattività dei Composti di Coordinazione - c/o Istituto di Chimica Analitica dell'Università di Padova.



sono stati isolati e caratterizzati mediante spettroscopia  $^1\text{H}$  RMN. Essi non contengono legandi nitrile coordinati e la esacoordinazione viene raggiunta attraverso coordinazione all'atomo metallico del carbonile del gruppo

$-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  sull'atomo di carbonio in  $\beta$  del legando alchilico. Quest'ultimo, quindi, agisce da legando chelante:



In questi complessi il legando idruro è in posizione *trans* rispetto al carbonile dell'estere coordinato, in accordo con i dati di risonanza magnetica protonica.

In presenza dei complessi *2a* e *2b*, gli alchini vengono idrogenati ad alcheni. Tuttavia, nel caso di alchini terminali,  $\text{HC} \equiv \text{C-R}$ , si ha dapprima idrogenazione ad 1-alcheni, i quali, a loro volta, in parte vengono idrogenati ai corrispondenti alcani ed in parte subiscono lenta isomerizzazione del doppio legame con formazione di olefine interne, le quali, come già osservato, non sono ulteriormente idrogenate con il sistema catalitico in esame. Così, un esperimento di idrogenazione di 1-pentino,  $\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_2 \text{CH}_3$ , fu condotto nel modo seguente:

una soluzione 1M dell'alchino in benzene anidro contenente il complesso catalizzatore *2b* ( $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ) fu trattata con idrogeno molecolare alla pressione costante di 720 mm Hg, a  $40^\circ$  e sotto agitazione. L'analisi gascromatografica di un campione prelevato dopo 3 ore diede i seguenti risultati: 1-pentino, 21%; 1-pentene, 71%; n-pentano, 8%. Dopo 8 ore i risultati analitici furono: 1-pentino, in quantità non determinabile; 1-pentene, 28%; *cis* + *trans*-2-pentene, 15,5%; n-pentano, 56%.

L'isomerizzazione del doppio legame è catalizzata dal complesso di iridio presente in soluzione. Operando nelle stesse condizioni di reazione, ma a  $25^\circ$ , il 2-butino viene idrogenato a *cis*-2-butene, il quale subisce poi lenta isomerizzazione a *trans*-2-butene.

Il di(*ter*-butil)acetilene non subisce idrogenazione operando a  $40^\circ$  in presenza del complesso *2a* o *2b* e viene recuperato quantitativamente tal quale dopo 8 ore. D'altra parte, il difenilacetilene,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C} \equiv \text{C-C}_6\text{H}_5$ , in soluzione di benzene a  $30^\circ$  in presenza dei complessi carborano-iridio (I) viene rapidamente idrogenato a *cis*-stilbene,  $\text{cis-C}_6\text{H}_5\text{-CH} = \text{CHC}_6\text{H}_5$ . Anche

in questo caso si osserva quindi lenta isomerizzazione *cis*→*trans* della olefina formatasi. L'idrogenazione catalitica del fenil-acetilene,  $\text{HC} \equiv \text{C-C}_6\text{H}_5$ , a stirene  $\text{CH}_2 = \text{CH-C}_6\text{H}_5$  è molto lenta, se confrontata con quella del difenilacetilene. In particolare, ad un veloce assorbimento iniziale di idrogeno, corrispondente ad 1 mole di  $\text{H}_2$  per mole di catalizzazione (complesso *2a* o *2b*), fa seguito un assorbimento molto lento. Così, trattando con  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 740$  mm Hg) una soluzione 1,5 M di fenilacetilene in benzene contenente il complesso *2b* ( $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ) a  $40^\circ$ , la conversione del fenilacetilene a stirene è solo del 5,5% dopo 3,3 ore. Evidenze preliminari attribuiscono la bassa attività catalitica osservata ad una reazione di addizione ossidativa del fenilacetilene al complesso di iridio (I), eq. 4,



con formazione di fenilacetiluro di iridio(III). L'instaurarsi di questo equilibrio (eq. 4) provoca, quindi, una diminuzione della concentrazione effettiva di catalizzatore e, di conseguenza, la reazione di idrogenazione dell'alchino diventa globalmente più lenta. È per altro noto [2] che i complessi di iridio(I) del tipo  $[\text{IrClL}_3]$  ( $\text{L} = \text{PR}_3, \text{A}_3\text{R}_3$ ) subiscono facile addizione ossidativa di acetileni,  $\text{HC} \equiv \text{CR}$ , dando i corrispondenti idruro- $\sigma$ -acetiluri di iridio(III).

Alchini attivati con gruppi -COOR vengono idrogenati cataliticamente in soluzione di benzene o toluene in condizioni di temperatura più severe ( $T = 50 - 90^\circ$ ), in dipendenza del tipo di acetilene. Così, mentre il fenilacetilencarbossilato di metile dà *cis*-cinnamato di metile, *cis*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH} = \text{CHCO}_2\text{CH}_3$ , operando in soluzione di benzene a  $50^\circ$ , il dimetil acetilendicarbossilato,  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C-C} \equiv \text{C-CO}_2\text{CH}_3$ , viene idrogenato a dimetil maleato in soluzione di toluene a  $90^\circ$ . In questi casi, operando a temperatura ambiente, sono isolabili *cis*-monoidruro- $\sigma$ -alchenil derivati di iridio (III), quali intermedi di reazione. Questi idrurocomplessi, per riscaldamento, subiscono eliminazione riduttiva dell'alchene rigenerando il complesso catalizzatore di iridio(I), *2a* o *2b*.

Dallo studio del decorso della reazione catalitica di idrogenazione ed in base ai risultati ottenuti da indagini preliminari sulla reazione stechiometrica tra di-idrurocomplessi di iridio(III),  $[\text{Ir}(\text{H})_2(\sigma\text{-carb})(\text{CO})(\text{RCN})\text{L}]$ , ed olefine a acetileni [3], l'idrogenazione di idrocarburi insaturi catalizzata da *2a* o *2b* appare decorrere attraverso una via «di-idrurica» (Schema I).



tificabili in soluzione o isolabili come composti puri cristallini. La particolare stabilità di questi idruri metallorganici, che costituiscono i primi esempi di complessi di questo tipo isolabili, è attribuibile a fattori sia termodinamici sia cinetici connessi alla peculiare natura del gruppo carboranile,  $-CB_{10}H_{10}C-C_6H_5$ , coordinato al metallo. Infine, la selettività mostrata dai complessi  $\sigma$ -carborano-iridio(I) nella idrogenazione di idrocarburi insaturi, come la limitazione dell'attività catalitica alla idrogenazione delle sole olefine terminali, è imputabile alla situazione di ingombro sterico dovuta alla presenza di due grossi legandi, trifenilfosfina e carborano, che impedisce la coordinazione al metallo di substrati insaturi stericamente impediti.

Le ricerche vengono proseguite, anche con indagini di tipo cinetico, allo scopo di ottenere dettagliate informazioni sul decorso stereochimico e sul meccanismo dei singoli stadi del ciclo catalitico.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) LONGATO B. and BRESADOLA S., «Inorg. Chim. Acta», 33, 189 (1979).
- 2) BENNETT M. A., CHARLES R. and FRASER P. J., «Aust. J. Chem.», 30, 1213 (1977).
- 3) BRESADOLA S. e LONGATO B., in preparazione.
- 4) JAMES B. R., «Homogeneous Hydrogenation», Wiley, New York, 1973.  
JAMES B. R., «Adv. Organometal. Chem.», 17, 319 (1979).
- 5) TOLMAN C. A., «Chem. Soc. Rev.», 1, 337 (1972).
- 6) DEDIEU, «Inorg. Chem.», 19, 375 (1980).
- 7) CHAN A. S. C. and HALPERN J., «J. Amer. Chem. Soc.», 102, 838 (1980).

**RIASSUNTO** - Viene descritta un'indagine sull'idrogenazione stereoselettiva, in fase omogenea ed in condizioni blande, di 1-alcheni ed alchini catalizzata dai carboranonitrile complessi di iridio(I),  $[Ir(\sigma\text{-carb})(CO)(RCN)L]$ , carb =  $-7-C_6H_5-1,7-C_2B_{10}H_{10}$ , R =  $CH_3$  e  $C_6H_5$ , L =  $P(C_6H_5)_3$ . Sono state isolate e caratterizzate le specie intermedie cis-idruro- $\sigma$ -alchil, e cis-idruro- $\sigma$ -alchenilcomplessi di iridio(III), i quali costituiscono i primi esempi di composti di questo tipo. Sulla base dei risultati ottenuti viene anche proposto un meccanismo del ciclo catalitico.

**SUMMARY** - A study on the stereoselective homogeneous hydrogenation of 1-alkenes and alkynes catalyzed by neutral nitrile- $\sigma$ -carborane iridium (I) complexes,  $[Ir(\sigma\text{-carb})(CO)(RCN)L]$ , carb =  $-7-C_6H_5-1,7-C_2B_{10}H_{10}$ ; R =  $CH_3$ ,  $C_6H_5$ ; L =  $P(C_6H_5)_3$ , is described. The hydrogenation occurs under mild conditions and we were able to isolate and characterize the intermediate species cis-hydrido- $\sigma$ -alkyl and cis-hydrido- $\sigma$ -alkenyl iridium(III) derivatives, which are the first examples of compounds of this type. On the basis of the obtained results a reaction mechanism has been suggested for this catalytic cycle.

---

Indirizzo dell'autore: prof. dott. Silvano Bresadola - Univ. degli Studi  
Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali - Piazza Europa, 1  
34127 Trieste - Italia

---