



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT № 134376

(51) Int. Cl.² C 07 F 15/00, B 01 J 31/18

(21) Patentsøknad nr. 3747/71

(22) Inngitt 12.10.71

(23) Løpedag 12.10.71

(41) Alment tilgjengelig fra 14.04.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 21.06.76

(30) Prioritet begjært 13.10.70, Italia, nr. 30897 A/70

(54) Oppfinnelsens benevnelse Iridiumkompleks og fremgangsmåte for fremstilling av dette.

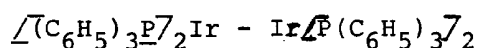
(71)(73) Søker/Patenthaver SNAM PROGETTI S.P.A.,
Corso Venezia 16,
Milano, Italia.

(72) Oppfinner FEDERICO MASPERO, Milano,
EMILIO PERROTTI, San Donato Milanese,
Italia.

(74) Fullmektig Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører et iridiumkompleks for anvendelse som katalysator, og det særegne ved iridiumkomplekset i henhold til oppfinnelsen er at det har formelen



Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av det iridiumkompleks som er angitt, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at

- a) trifenylfosfinkomplekser av $IrHJ_2$ eller IrH_2J ved omsetning med et alkali- eller jordalkali-metallhydrid eller med natriumborhydrid overføres i en hydridforbindelse og hydridforbindelsen i et enkelt reaksjonsmedium eller i et inert medium eller
- b) komplekset $IrH_3\angle P(C_6H_5)_3/2$ i et inert medium

ved en temperatur som ligger over romtemperaturen og i fravær av fuktighet, oksygen eller oksygen-avgivende forbindelser omsettes med en hydrogenakseptor.

Intermetalliske iridiumforbindelser med såkalt "knippestruktur" er kjent fra litteraturen og har formelen $Ir_n(CO)_m$ hvor n er et tall mellom 2 og 3, m er et tall høyere enn n og vanligvis lavere enn 6 og karbonoksyd kan være brobundet eller være en avsluttende gruppe (se f.eks. F. Calderazzo, R. Ercoli, G. Natta i "Organic Syntheses Via Metal Carbonyls" utgitt av I. Wender, P. Pino, J. Wiley New York, 1968).

Det er nå funnet nye komplekser av iridium hvori det er andre molekyler av kompleksdannende forbindelser enn karbonoksyd, mens iridiumatomene fremviser intermetalliske bindinger.

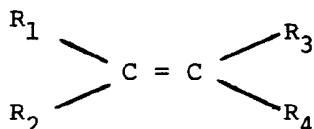
134376

2

Komplekset i henhold til oppfinnelsen fremviser interessante katalysatoregenskaper. Det er faktisk en meget god katalysator i hydrogenerings-, dehydrogenerings- og karboksyleringsreaksjoner.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen består i en reduksjonsreaksjon hvorved iridium overføres i en lavere oksydationstilstand. Når reaksjonen gjennomføres i inerte aromatiske hydrokarboner erholdes hydridkomplekser med forskjellig sammensetning og vanlig med en ubestemt sammensetning.

Det ble overraskende funnet at om den forannevnte reduksjonsfremgangsmåte følges av en behandling av oppløsningen med hydrogenakseptorer oppnås komplekset i henhold til oppfinnelsen ved inndamping av løsningen. Egnede hydrogenakseptorer er umettede forbindelser med den generelle formel



hvor restene R_1 til R_4 er hydrogen, alkyl- eller arylgrupper.

Under utførelsen av dette må det utvises stor forsiktighet for å sikre fravær av fuktighet og molekylært oksygen, fordi kompleksene har stor reaktivitet og lett dekomponeres.

Komplekset i henhold til oppfinnelsen viser god katalysatoraktivitet, spesielt i reaksjoner hvor det overføres hydrogen mellom forbindelser med umettede molekyler og hvor det dannes diener og mettede hydrokarboner i gode utbytter og selektiviteter.

Det var tidligere for fremstilling av f.eks. flerumettede forbindelser fra monoolefin-forbindelser ved dehydrogenering nødvendig å arbeide ved meget høye temperaturer. Ved hjelp av iridiumkomplekset i henhold til den foreliggende oppfinnelse kan slike reaksjoner gjennomføres med en betraktelig energibesparelse ved lavere reaksjonstemperaturer.

Eksempel 1

Et kompleks med formelen $\text{Ir HI}_2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ eller $\text{IrH}_2\text{IP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ hvori $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ er trifenylfosfin ble omsatt med natriumborhydrid (0.12 mol) i absolutt etylalkohol, og gass ble fjernet ved 30 - 40°C i ca. 3 timer under nitrogenatmosfære.

Så ble 50 cm³ vannfri og avgasset benzen tilsatt. Den omrørte blandingen ble tilført en propylenstrøm i ca. to timer ved 50°C.

Løsningen ble inndampet og resten løst i vannfri benzen, filtrert og igjen tørket. Det oppnådde produkt kunne krystalliseres ved langsom oppkonsentrering av løsningen.

Kompleksets struktur ble bestemt ved hjelp av N.M.R., I.R., molekylvekt og elementæranalyse.

Spesielt I.R.- og N.M.R.-spektra fastslo nærværet av fosfinligander, fraværet av hydridbånd eller andre signaler som kunne tilbakeføres til alkyl- eller alkenylderivater.

Elementæranalysen stemte med strukturen som angitt for komplekset. Molekylvektsbestemmelsen ga verdier i området $1450 \pm 5\%$.

Eksempel 2

Til et millimol av iridiumhydridkompleks $\text{Ir H}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ble tilsatt noen ml benzen og tilsatt isoamylene (5 mmol). I et lukket system ble temperaturen hevet til 50 - 60°C i ca. tre timer.

Oppløsningen ble filtrert og løsningsmidlet fordampet. Den således oppnådde faste rest hadde de samme fysikalsk-kjemiske egenskaper som det foregående produkt.

134376

PATENTKRAV

1. Iridiumkompleks for anvendelse som katalysator,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det har formelen



2. Fremgangsmåte for fremstilling av det iridiumkompleks som
er angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at

- a) trifenylfosfinkomplekser av $IrHJ_2$ eller IrH_2J ved omsetning
med et alkali- eller jordalkali-metallhydrid eller med
natriumborhydrid overføres i en hydridforbindelse og hydrid-
forbindelsen i et enkelt reaksjonsmedium eller i et inert medium
eller
- b) komplekset $IrH_3\angle P(C_6H_5)_3_2$ i et inert medium
ved en temperatur som ligger over romtemperaturen og i fravær av
fuktighet, oksygen eller oksygen-avgivende forbindelser omsettes
med en hydrogenakseptor.