

GLEICHGEWICHTE UND REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ZWISCHEN REAKTANTEN UND DEM KATALYSATOR $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ UND REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT DER KATALYTISCHEN HYDRIERUNG

WALTER STROHMEIER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 7. April 1971)

SUMMARY

Equilibrium constant K_1 and rate constant k_{-1} between H_2 and catalyst $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ depends on electronegativity of ligand X (\equiv halogen) and of π -acceptor strength of ligand L but equilibrium constant K_2 between substrate St and $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ depends on electronegativity of ligand X, on π -acceptor strength of ligand L ($\equiv \text{PR}_3$) and of the double bond in substrate St.

Reaction rate r of homogeneous catalytic hydrogenation of substrates St depends only on electronegativity of ligand X. It is supposed that in the rate determining step σ -bonds are involved which are not affected by changes of electron density in π -bonds.

ZUSAMMENFASSUNG

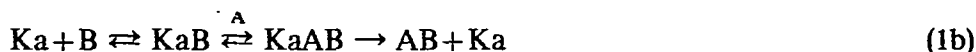
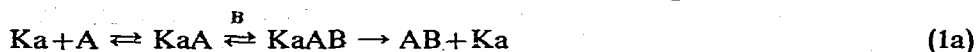
Die Gleichgewichtskonstante K_1 und die Geschwindigkeitskonstante k_{-1} zwischen H_2 und dem Katalysator $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ hängt ab von der Elektronegativität des Liganden X (\equiv Halogen) und der π -Acceptorstärke der Liganden L, während die Gleichgewichtskonstante K_2 zwischen dem Substrat St und $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ von der Elektronegativität des Liganden X, der π -Acceptorstärke der Liganden L ($\equiv \text{PR}_3$) und der Doppelbindung im Substrat St abhängt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit r der homogenen katalytischen Hydrierung der Substrate St hängt nur von der Elektronegativität der Liganden X ab. Es wird vermutet, dass am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt σ -Bindungen beteiligt sind, welche durch Änderung der Elektronendichte in den π -Bindungen nicht beeinflusst werden.

EINLEITUNG

Vom Reaktionsmechanismus her betrachtet reagiert bei einer homogenen Katalyse primär der Katalysator Ka nach Gl. (1a) entweder mit dem Reaktanten A oder nach Gl. (1b) mit dem Reaktanten B. Diese Reaktionen sind Gleichgewichts-

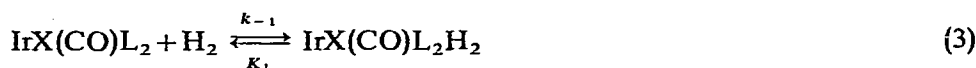
reaktionen. Im nächsten Schritt wird dann der zweite Reaktant angelagert und das Endprodukt direkt oder über weitere intermediäre Schritte gebildet.



Da die Reaktionsgeschwindigkeit r nach Gl. (2) der Gleichgewichtskonzentration $[\text{KaA}]$ bzw. $[\text{KaB}]$ proportional ist, erhebt sich die Frage inwieweit sich diese Gleichgewichtskonzentrationen ändern, wenn am Katalysator gezielt Veränderungen vorgenommen werden.

$$r = k \cdot [\text{KaA}] \cdot [\text{B}] \text{ bzw. } k [\text{KaB}] \cdot [\text{A}] \quad (2)$$

Um die Lösung dieser Problemstellung in Angriff zu nehmen, wurde als Modellkatalysator für die homogene Hydrierung wieder Vaska's Komplex $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2^1$ genommen, da man bei diesem Komplex sowohl die geladenen Liganden X und die ungeladenen Liganden L in weiten Grenzen variieren kann, die Addukte $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2\text{H}_2^{2,3}$ und $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2\text{St}^{3,7}$ (St-ungesättigte Verbindung) isoliert werden können und die Gleichgewichte (3) bzw. (4) experimentell bestimmbar sind^{5,6}.



Für eine Diskussion wie die Reaktionsgeschwindigkeit r der homogenen katalytischen Hydrierung des Substrates St nach Gl. (5) von den Liganden X und L



des Katalysators abhängt ist weiterhin die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten k_{-1} und k_{-2} der Adduktbildung für $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2\text{H}_2$ und $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2\text{St}$ von Bedeutung, um ausschliessen zu können, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion (5) nicht durch die Geschwindigkeit der Adduktbildung nach Gl. (3) bzw. (4) festgelegt wird.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Gleichgewichte K_1 als Funktion von X und L

In der Tabelle 1 sind die Gleichgewichte K_1 für die Dissoziation des Hydridkomplexes $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2\text{H}_2$ und in Tabelle 2 für den Substratkomplex $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2\text{St}$ zusammengestellt. Die Ergebnisse der Tabelle 1 Nr. 1–12 zeigen mit einer Ausnahme, dass K_1 unabhängig vom Liganden L für $\text{X} = \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ist. Das Gleiche gilt für den Einfluss von L auf K_1 (Tabelle 1 Nr. 13–24). Mit einer Ausnahme (Nr. 19) ist K_1 für $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 > \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3 < \text{PPh}_3 > \text{P}(\text{OPh})_3$.

K_2 als Funktion von X, L und St

Tabelle 2 Nr. 1–9 zeigt, dass unabhängig vom ungeladenen Liganden L und

TABELLE 1

DISSOZIATIONSKONSTANTE K_1 UND GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE k_{-1} FÜR DIE REAKTION $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2\text{H}_2$
 $\xrightleftharpoons[k_{-1}]{K_1} \text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2 + \text{H}_2$ BEI 80° IN TOLUOL

Nr.	$\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2\text{H}_2$		$K_1 \cdot 10^4$ ($\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	k_{-1} ($\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
	L	X		
1	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	Cl	105	0.016
2		Br	8	0.39
3		I	32	10
4	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	Cl	16	0.10
5		Br	6.2	2.0
6		I	0.6	26
7	PPh_3	Cl	60	8.4
8		Br	1.6	183
9		I	2.1	4300
10	$\text{P}(\text{OPh})_3$	Cl	17	1.2
11		Br	4.8	41
12		I	1.2	1000
13	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	Cl	105	0.016
14	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	Cl	16	0.10
15	PPh_3	Cl	60	8.4
16	$\text{P}(\text{OPh})_3$	Cl	17	1.2
17	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	Br	8	0.39
18	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	Br	6.2	2.0
19	PPh_3	Br	1.6	183
20	$\text{P}(\text{OPh})_3$	Br	4.8	41
21	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	I	32	10
22	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	I	0.6	26
23	PPh_3	I	2.1	4300
24	$\text{P}(\text{OPh})_3$	I	1.2	1000

vom Substrat St die Dissoziationskonstante K_2 eindeutig vom geladenen Liganden X abhängt und immer für $\text{X} = \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ist und mit zunehmender Polarisierbarkeit der Halogenatome zunimmt.

Weiterhin hängt K_2 auch eindeutig von der π -Acceptorstärke der Liganden L bzw. von der Elektronenrückgabebindung in der $\text{Ir} \rightleftharpoons \text{L}$ Bindung ab (Tabelle 2 Nr. 10–18). Mit abnehmender π -Acceptorstärke des Liganden L in der Bindung $\text{Ir} \rightleftharpoons \text{L}$ nimmt die Dissoziationskonstante K_2 zu. Dieser Effekt ist wieder unabhängig vom Liganden X und dem Substrat St.

Andererseits ist auch K_2 bei festgehaltenem Liganden X und L eindeutig eine Funktion der Substrate St. In Tabelle 2 sind die Substrate von links nach rechts in der Reihe abnehmender π -Acceptorstärke ihrer Doppelbindung angeordnet. In dieser Reihe nimmt die Dissoziationskonstante zu.

TABELLE 2

 DISSOZIATIONSKONSTANTEN K_2 FÜR DIE REAKTION $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2\text{S} \xrightleftharpoons{K_2} \text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2 + \text{St}$ IN TOLUOL BEI 20°

Nr.	$\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ $\text{Ir} \rightleftharpoons \text{L}$	Ir-X	$K_2 \cdot 10^4$ (Mol \cdot l $^{-1}$) für die Substrate ^a St			
			Ma	Mdme	Acae	Fdme
1	$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{P}(\text{OPh})_3$	$\text{Ir} \blacktriangleleft \text{Cl}^b$	1.1	10	260	2200 ^b
2		$\text{Ir} \rightarrow \text{Br}$	2.2	23	450	7500
3		$\text{Ir} \rightarrow \text{I}$	4.6	95	950	c
4	$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{PPh}_3$	$\text{Ir} \blacktriangleleft \text{Cl}$	28	2200	35000	c
5		$\text{Ir} \rightarrow \text{Br}$	54	5900	73000	c
6		$\text{Ir} \rightarrow \text{I}$	180	30000	c	c
7	$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	$\text{Ir} \blacktriangleleft \text{Cl}$	2200	c	c	c
8		$\text{Ir} \rightarrow \text{Br}$	3200	c	c	c
9		$\text{Ir} \rightarrow \text{I}$	4400	c	c	c
10	$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{P}(\text{OPh})_3$	$\text{Ir} \blacktriangleleft \text{Cl}$	1.1	10	260	2200
11	$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{PPh}_3$	$\text{Ir} \blacktriangleleft \text{Cl}$	28	2200	35000	c
12	$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	$\text{Ir} \blacktriangleleft \text{Cl}$	2200	c	c	c
13	$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{P}(\text{OPh})_3$	$\text{Ir} \rightarrow \text{Br}$	2.2	23	450	7500
14	$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{PPh}_3$	$\text{Ir} \rightarrow \text{Br}$	54	5900	73000	c
15	$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	$\text{Ir} \rightarrow \text{Br}$	3200	c	c	c
16	$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{P}(\text{OPh})_3$	$\text{Ir} \rightarrow \text{I}$	4.6	95	c	c
17	$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{PPh}_3$	$\text{Ir} \rightarrow \text{I}$	180	30000	c	c
18	$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	$\text{Ir} \rightarrow \text{I}$	4400	c	c	c

^a Ma = Maleinsäureanhydrid, Acae = Acrylsäureäthylester, Mdme = Maleinsäuredimethylester, Fdme = Fumarsäuredimethylester. ^b Für 1-Hepten ist $K_2 \cdot 10^4 = 9400$ und für Styrol $K_2 \cdot 10^4 = 37000$ Mol \cdot l $^{-1}$; bei allen anderen Hydridkomplexen sind die K_2 -Werte für 1-Hepten und Styrol $> 10^5$ und spektroskopisch nicht messbar. ^c Bedeutet $K_2 > 10^5$ und spektroskopisch nicht mehr messbar.

Da durch Liganden X mit grosser Elektronegativität und Liganden L mit grösserer π -Acceptorstärke die Elektronendichte am Reaktionszentrum Iridium erniedrigt wird, kann man das Ergebniss der Tabelle 2 auch in folgender Weise ausdrücken: Wird durch gezielte Variation der Liganden X und L in $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ die Elektronendichte am Ir erniedrigt, so erhält man bei gleichem Substrat thermodynamisch stabilere Komplexe $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2\text{St}$. Andererseits sind bei vorgegebener Elektronendichte am Iridium die Komplexe umso stabiler, je grösser die π -Acceptorstärke der Doppelbindung des Substrates ist. Die grösste Stabilität der Komplexe $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2\text{St}$ wird erreicht, wenn die Elektronendichte am Ir ein Minimum und die π -Acceptorstärke der Doppelbindung ein Maximum hat.

Geschwindigkeitskonstante k_{-1} und k_{-2} als Funktion von X und L

Die Geschwindigkeitskonstante k_{-1} der Bildung des Hydridkomplexes $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2\text{H}_2$ hängt ebenfalls in eindeutiger Weise von der durch die Liganden X und L am Iridium einjustierten Elektronendichte ab^{5,7} (Tabelle 1). Unabhängig vom Liganden ist immer k_{-1} für $\text{X} = \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ und bezüglich der Variation der Liganden L wird immer die Reihenfolge k_{-1} für $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 < \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3 < \text{PPh}_3 > \text{P}(\text{OPh})_3$ erhalten.

Die k_{-2} Werte für die Geschwindigkeit der Bildung des Komplexes $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2\text{St}$ konnten experimentell nicht ermittelt werden, da die Adduktbildung sofort bei Zugabe des Substrates zur $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ -Lösung eintritt.

TABELLE 3

 REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT r DER HOMOGENEN KATALYTISCHEN HYDRIERUNG UNGESÄTTIGTER VERBINDUNGEN St NACH $\text{H}_2 + \text{St} \xrightarrow{\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2} \text{H}_2\text{St}$ BEI 80°
 $[\text{Ka}]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{St}] = 0.8 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[\text{H}_2]_2 = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Nr.	$\text{Ir} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{L}$	Ir—X	r ($\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{Std}^{-1}$) für die Substrate St					
			Ma	Mdme	Acae	Fdme	1-Hepten	Styrol
1	$\text{Ir} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	$\text{Ir} \blacktriangleleft \text{Cl}$	1180	60	675	0	375	4.5
2		$\text{Ir} \rightarrow \text{Br}$	590	0	0	0	321	0
3		$\text{Ir} \rightarrow \text{I}$	535	0	0	0	320	0
4	$\text{Ir} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{PPh}_3$	$\text{Ir} \blacktriangleleft \text{Cl}$	180	28	600	0	536	10.6
5		$\text{Ir} \rightarrow \text{Br}$	82	5.4	268	0	198	0
6		$\text{Ir} \rightarrow \text{I}$	65	2.2	125	0	96	0
7	$\text{Ir} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{P}(\text{OPh})_3$	$\text{Ir} \blacktriangleleft \text{Cl}$	3.6	32	560	0	590	21.6
8		$\text{Ir} \rightarrow \text{Br}$	1.8	7.1	11	0	107	6.3
9		$\text{Ir} \rightarrow \text{I}$	0	~1	~1	0	10.7	~1
10	$\text{Ir} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$		1180	60	675	0	375	4.5
11	$\text{Ir} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{PPh}_3$	$\text{Ir} \blacktriangleleft \text{Cl}$	180	28	600	0	536	10.6
12	$\text{Ir} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{P}(\text{OPh})_3$		3.6	32	560	0	590	21.6
13	$\text{Ir} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$		590	0	0	0	321	0
14	$\text{Ir} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{PPh}_3$	$\text{Ir} \rightarrow \text{Br}$	82	5.4	268	0	198	0
15	$\text{Ir} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{P}(\text{OPh})_3$		1.8	7.1	11	0	107	6.3
16	$\text{Ir} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$		535	0	0	0	320	0
17	$\text{Ir} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{PPh}_3$	$\text{Ir} \rightarrow \text{I}$	65	2.2	125	0	96	0
18	$\text{Ir} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{P}(\text{OPh})_3$		0	~1	~1	0	10.7	~1

Reaktionsgeschwindigkeit r als Funktion von X , L und St

Nachdem sich zeigte, dass die Änderung der Gleichgewichte und der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Reaktanten und dem homogenen Katalysator in direkten Zusammenhang mit der Änderung der Elektronendichte am Reaktionszentrum Iridium durch die Liganden X und L gebracht werden kann, erhebt sich die Frage, ob auch die Reaktionsgeschwindigkeit r der homogenen katalytischen Hydrierung als Gesamtreaktion nach Gl. (5) in eindeutiger Weise von den Liganden X und L des Katalysators und der π -Acceptorstärke der Doppelbindung des Substrates abhängt.

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen zusammengefasst⁸. Die Resultate der Versuche der Nr. 1–9 zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit r als Funktion der Liganden X in der Reihe für $X = \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ abnimmt. Dieser Effekt ist wieder unabhängig vom Liganden L und dem Substrat St . Andererseits folgt aus Nr. 10–18, dass kein erkennbarer Zusammenhang zwischen der π -Acceptorstärke der Liganden L und der Reaktionsgeschwindigkeit besteht und auch die π -Acceptorstärke in der Doppelbindung des Substrates St nicht in Beziehung zur Änderung von r bei Variation von L oder St gesetzt werden kann.

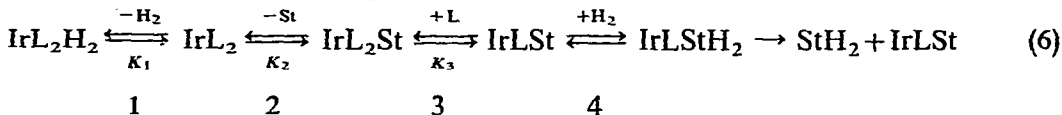
Während also die Änderung der Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten der *Reaktanten* mit dem Katalysator durch die differenzierten Elektronegativitäten der Liganden X bzw. der verschiedenen π -Acceptorstärke der Liganden L bzw. der Doppelbindung im Substrat St erfasst werden kann, wird für die Reaktions-

geschwindigkeit r der katalytischen homogenen Hydrierung nur noch eine funktionelle Abhängigkeit von dem Liganden X gefunden.

Zur Interpretation dieses Effektes kann entweder der spezifische Einfluss der Bindungen Ir-X, Ir \rightleftharpoons L und Ir \rightleftharpoons St auf die Dissoziationskonstante K_3 oder auf die Kinetik der Wasserstoffübertragung herangezogen werden.

K_3 und Ir-X Bindung

Die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen zur homogenen katalytischen Hydrierung des Substraten St=Mdme mit dem Katalysator IrCl(CO)(PPh₃)₂ (\equiv IrL₂) sind mit einem Mechanismus nach Gl. (6) in Einklang⁹.



Die Hydrierung erfolgt über die "unsaturated route" und der aktive Komplex der den Wasserstoff aufnimmt, ist IrLSt [\equiv IrX(CO)LSt], das nach Gl. (7) aus dem



Substrataddukt durch Abdissoziation des Liganden L entsteht. Dies führt zu dem kinetischen Ansatz (8), wobei [H₂] die Konzentration des gelösten H₂ ist ([H₂] \equiv konst.)

$$r = k_4 \cdot [\text{IrLSt}] \cdot [\text{H}_2] \quad (8)$$

und die Gleichgewichtskonzentration [IrLSt] nach Gl. (9) aus den Gleichgewichtskonstanten K_1 , K_2 und K_3 berechnet werden kann⁹.

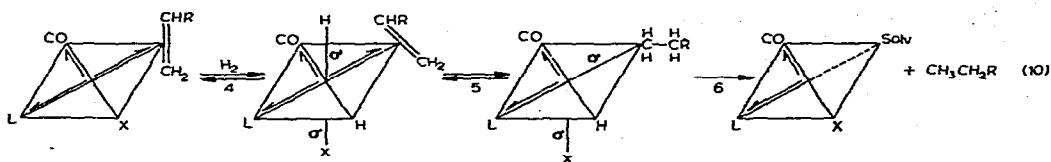
$$[\text{IrLSt}] = \frac{K_3 \cdot [\text{St}] \cdot [\text{IrL}_2]_0}{K_3 \cdot [\text{St}] + [\text{L}] \cdot \{K_2 + \text{H}_2 \cdot [\text{H}_2] / K_1 + [\text{St}]\}} \quad (9)$$

Während K_1 und K_2 experimentell direkt bestimmt werden können, ist K_3 nur über die Kinetik aus der Reaktionsgeschwindigkeit r berechenbar⁹. Mit diesem Verfahren kann aber nicht entschieden werden, ob auch K_3 eine eindeutige Funktion von X, L und St ist, da in r nach Gl. (7) noch die Geschwindigkeitskonstante k_4 enthalten ist.

Zur Interpretation des Effektes, dass r eine eindeutige Funktion des Liganden X ist, wäre eine brauchbare Arbeitshypothese, dass die Dissoziation nach Gl. (7) zwar eindeutig vom Liganden X bzw. der Änderung der σ -Bindung Ir-X abhängt, während der Einfluss der Bindungen Ir \rightleftharpoons L und Ir \rightleftharpoons St auf K_3 wegen der Überlagerung von zwei verschiedenen π - und σ -Bindungen nicht mehr eindeutig ist.

Wasserstoffübertragung und Ir-X-Bindung

Bei allen katalytischen homogenen Hydrierungsreaktionen wird experimentell immer $r = \Delta[\text{H}_2] / \Delta t$, also die H₂-Aufnahme gemessen. Von der Methode her bedeutet dies, dass während der Hydrierung, nachdem sich Gleichgewicht 1 eingestellt hat, der Schritt 4 des Mechanismus (6) erfasst wird. Dies bedeutet jedoch nicht, dass Schritt 4 die geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsfolge sein muss, da, wie Schema (10) zeigt, auch die Reaktionsstufe 5 oder 6, also die H-Übertragung auf das Substrat die langsamste Reaktion sein kann.



Für die Wasserstoffübertragung wurde aus experimentellen Befunden ein 2-Schritt-Mechanismus wahrscheinlich gemacht¹⁰. Im Schritt 5 von Schema (10) wird ein σ -gebundenes H-Atom an das C-Atom der Doppelbindung unter Bildung einer σ -gebundenen Alkylgruppe übertragen. Die Kinetik dieser H-Übertragung hängt sicher von der Elektronendichte in der σ -Bindung Ir-H, Ir \rightleftharpoons St und Ir-Alkyl ab, und kann durch Variation des σ -gebundenen Liganden X geändert werden. Liegt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Hydrierung tatsächlich in der Stufe 5, so ist der eindeutige Einfluss des Liganden X auf die Reaktionsgeschwindigkeit r gedeutet. Die gleiche Überlegung gilt für den Fall, dass Schritt 6, also die Übertragung des zweiten H-Atoms geschwindigkeitsbestimmend ist.

Wenn für die H-Übertragung die Elektronendichte in den σ -Bindungen massgebend ist, kann aus der π -Acceptorstärke der Liganden L keine Relation zur Reaktionsgeschwindigkeit r gefunden werden, da die Änderung des Beitrages der σ -Bindung in Ir \rightleftharpoons L und Ir \rightleftharpoons St bei Variation der Liganden L und des Substrates St nicht bekannt ist.

EXPERIMENTELLES

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 , sowie der Geschwindigkeitskonstante k_{-1} und der Reaktionsgeschwindigkeit r kann vorhergehenden Arbeiten entnommen werden⁵⁻⁸.

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der experimentellen Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 L. VASKA UND J. W. DiLUZIO, *J. Amer. chem. Soc.*, 83 (1961) 2784.
- 2 L. VASKA, *Science*, 140 (1963) 809.
- 3 L. VASKA UND R. E. RHODES, *J. Amer. chem. Soc.*, 87 (1965) 4970.
- 4 T. ONODA, Promotionsarbeit, Universität Würzburg, 1969.
- 5 W. STROHMEIER UND F. J. MÜLLER, *Z. Naturforsch. B.*, 24 (1969) 931.
- 6 W. STROHMEIER UND R. FLEISCHMANN, *Z. Naturforsch. B.*, 24 (1969) 1217.
- 7 W. STROHMEIER UND T. ONODA, *Z. Naturforsch. B.*, 24 (1969) 515.
- 8 W. STROHMEIER, R. FLEISCHMANN UND T. ONODA, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 281.
- 9 W. STROHMEIER UND T. ONODA, *Z. Naturforsch. B.*, 24 (1969) 1493.
- 10 J. F. BIELLMANN UND M. J. JUNG, *J. Amer. chem. Soc.*, 90 (1968) 1673.