

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Н. Ф. НОСКОВА,  
Н. И. МАРУСИЧ

**ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.  
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ Co(III) — Fe(III), Co(III) — Ni(II),  
Fe(III) — Ni(II), Co(III) — Co(II) С ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЕМ**

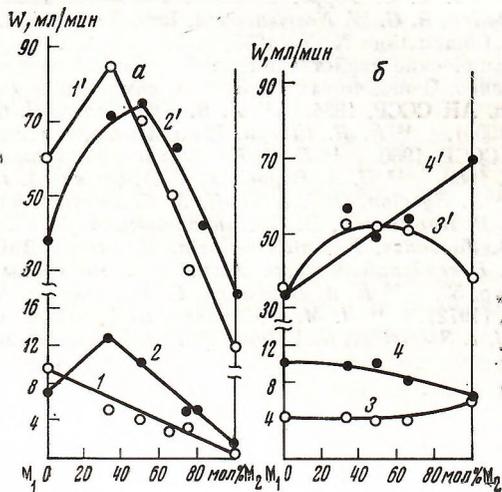
В литературе имеются некоторые сведения об использовании одновременно двух переходных металлов в катализаторах типа Циглера — Натта в реакции полимеризации<sup>(1)</sup>, гидрирования циклических диенов и алкенов<sup>(2, 3)</sup>. Однако систематического исследования подобных систем не проводилось. Ранее<sup>(4)</sup> нами было сделано предположение, что катализаторы на основе ацетилацетонатов переходных металлов с  $AlR_3$  представляют собой сложное полимерное образование, содержащее в своем составе одновременно несколько атомов переходного металла разной валентности. Образование таких комплексов значительно облегчает активацию как молекулярного водорода, так и непредельного соединения в реакции гидрирования.

В связи с этим было интересно проверить каталитическую активность комплексов, в состав которых входят переходные металлы разной природы, а также одной природы, но с различной валентностью.

В работе исследовались катализаторы на основе смеси ацетилацетонатов Co(III) — Fe(III), Co(III) — Ni(II), Fe(III) — Ni(II) и Co(III) — Co(II) с триэтилалюминием в толуоле при гидрировании фенилацетилена и гексинов при 20° С. Суммарное количество ацетилацетонатов ( $\Sigma M$ ) в опыте составляло 0,28 ммол. гидрируемого соединения 5—7 ммол.

Гидрирование проводилось в термостатированной каталитической «утке» по методике<sup>(5)</sup>. Варьировалось отношение переходных металлов ( $M_1/M_2$ ) и  $Al/\Sigma M$ . Было показано, что оптимальное соотношение  $Al/M$  так же, как и в случае индивидуальных ацетилацетонатов, равно 4.

Рис. 1. Влияние состава катализатора [ $M_1/M_2$ ] на скорость гидрирования фенилацетилена. Условия:  $M_1 + M_2 = 0,28$  ммол. (2, 3, 4) и 0,57 ммол. (1), растворитель — толуол,  $Al/\Sigma M = 4$ ,  $t = 20^\circ C$ ; цифры без штрихов — тройная связь, со штрихами — образующаяся двойная связь. [ $M_2$ ] в мол.%. а —  $M_2 = Fe(III)$ ,  $M_1 = Ni(II)$  (1, 1'); Co(III) (2, 2'); б —  $M_2 = Co(III)$ ,  $M_1 = Ni(II)$  (3, 3'); Co(II) (4, 4')



На рис. 1 показано изменение скорости гидрирования фенилацетилена при варьировании состава Co(III) — Fe(III) и Ni(II) — Fe(III), Ni(II) — Co(III) и Co(III) — Co(II) катализаторов. Для пары ацетилацетонатов Ni(II) — Fe(III) (рис. 1а); скорость гидрирования тройной связи не зави-

сит от молярного соотношения переходных металлов ( $M_1 : M_2$ ) и равна суммарной скорости на отдельных ацетилацетонатах в расчете на моль металла; двойной — проходит через максимум при содержании  $Fe(Asac)_3$  в смеси, равном 33 мол. %

Из всех исследуемых нами систем лучшим катализатором гидрирования тройной связи фенилацетиленом оказался смешанный  $Co(Asac)_3 + Fe(Asac)_3$ . При концентрации  $Fe(Asac)_3$  в этой смеси от 33 до 75% активность катализатора как для тройной, так и для двойной связи в 2–2,5 раза выше суммарной отдельных ацетилацетонатов. Меньший эффект наблюдается в присутствии смесей  $Co(III) - Co(II)$  и особенно  $Co(III) - Ni(II)$  (рис. 1б).

Катализаторы на основе смеси ацетилацетонатов проявляют более высокую стабильность по сравнению с таковой для катализаторов на основе индивидуальных ацетилацетонатов. Так, в присутствии катализатора  $Co(Asac)_3 - Al(C_2H_5)_3$  скорость гидрирования второй порции фенилацетиленом относительно первой снижается для тройной связи на 20%, для двойной на 9%; в присутствии же катализатора  $Co(Asac)_3 - Ni(Asac)_2 - Al(C_2H_5)_3$  эти величины составляют 13 и 4% соответственно.

Качественное различие катализаторов на основе индивидуальных и смешанных ацетилацетонатов более ярко проявляется при гидрировании гексина-2 в присутствии системы  $Fe(Asac)_3$  или  $Co(Asac)_3 - Al(C_2H_5)_3$  второй моль водорода присоединяется со значительно меньшей скоростью, чем первый,

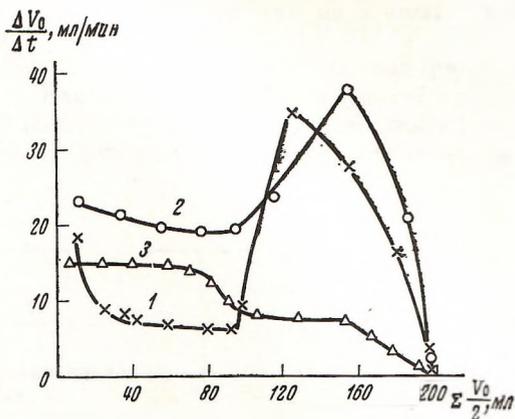


Рис. 3. Кинетические кривые гидрирования гексина-1 (1), гексина-2 (2) и гексина-3 (3) в присутствии катализатора  $Fe(Asac)_3 - Co(Asac)_3 - Al(C_2H_5)_3$

меньшей скоростью, чем стерически более закрытая тройная связь гексина-2 или гексина-3. Очевидно, в данном случае на первый план выступает энергетический фактор взаимодействия комплекса с субстратом.

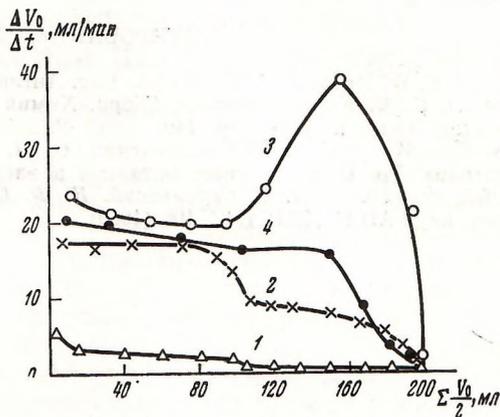


Рис. 2. Кинетические кривые гидрирования гексина-2 в присутствии катализаторов на основе  $Fe(Asac)_3 - Al(C_2H_5)_3$  (1),  $Co(Asac)_3 - Al(C_2H_5)_3$  (2),  $Fe(Asac)_3 - Co(Asac)_3 - Al(C_2H_5)_3$  (3) и  $Co(Asac)_3 - Co(Asac)_2 - Al(C_2H_5)_3$  (4)

то на смешанном  $Fe(Asac)_3 - Co(Asac)_3 - Al(C_2H_5)_3$  образованная двойная связь насыщается вдвое быстрее, чем тройная связь; причем катализатор проявляет большую активность и при гидрировании тройной связи по сравнению с индивидуальными в расчете на моль переходного металла. Кинетическая кривая, полученная на смешанном  $Co(III) - Co(II)$  катализаторе, имеет промежуточный характер; второй моль водорода присоединяется со скоростью близкой к первому.

Интересно поведение гексинов в присутствии смешанного катализатора (рис. 3). Тройная связь гексина-1 гидрируется с

Приведенные данные показывают, что катализаторы на основе двух ацетилацетонатов не являются простой механической смесью каталитических комплексов и косвенно подтверждают высказанное нами ранее предположение, вытекавшее из результатов изучения систем методами э.п.р., и.к.с., Мёссбауэра (<sup>4</sup>), о катализаторах как сложных комплексах, содержащих в своем составе несколько атомов переходного металла.

Институт органического катализа и электрохимии  
Академии наук КазССР  
Алма-Ата

Поступило  
17 XII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> E. W. Duck, K. Berkenbosch, Пат. Англии № 886371. <sup>2</sup> Ф. К. Шмидт, В. Г. Липович, С. М. Краснопольская, Сборн. Химия ароматических и непредельных соединений, Иркутск, 1971, стр. 149. <sup>3</sup> C. Rudolph White, G. Judith Thatcher, U. S. Pat. № 3692864. <sup>4</sup> В. Ф. Воздвиженский, О. М. Пазорукова и др., Сборн. Гомогенный катализ, Тр. Инст. органич. катализа и электрохим. АН КазССР, т. 4, Алма-Ата, 1973, стр. 80. <sup>5</sup> Д. В. Сокольский, Н. Ф. Носкова, М. И. Попандопуло, Тр. Инст. хим. наук АН КазССР, т. 26, 106 (1969).