

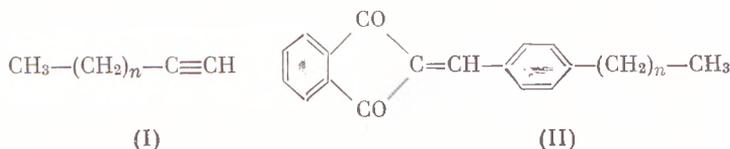
УДК 547:541.1

ХИМИЯ

Л. П. ЗАЛУКАЕВ, И. К. АНОХИНА, О. Н. МИТТОВ, Н. Г. ЕРМОЛАЕВА  
**АЛЬТЕРНИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ В СКОРОСТЯХ ГИДРИРОВАНИЯ  
2-*n*-АЛКИЛБЕНЗИЛИДЕНИНДАНДИОНОВ-1,3**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 5 XI 1973)

А. М. Сокольской с сотрудниками (<sup>1</sup>) было найдено, что скорость гидрирования алкинов-1 (I)



в присутствии скелетного Ni-катализатора уменьшается с увеличением числа метиленовых звеньев. Величина потенциала катализатора относительно насыщенного каломельного электрода в этом же ряду постепенно падает, что говорит о понижении склонности алкина или его сольвата к комплексообразованию с никель-гидридными центрами. Это дает основание предположить, что скорость гидрирования определяется именно стадией комплексообразования.

Представлялось интересным изучить реакцию каталитического гидрирования для 2-*n*-алкилбензилидениндандионов-1,3 (II), обладающих повышенной гомолизацией и, как следствие этого, склонностью к проявлению эффекта альтернации в малополярных взаимодействиях (<sup>2</sup>). Соединения гидрировались над скелетным никелем при 25° в количестве  $6 \cdot 10^{-4}$  моля в 50 мл этанола и в присутствии 0,33 г катализатора.

На рис. 1 приведены кинетические и потенциальные кривые гидрирования для нормальных алкилов, а также для традиционной серии метил, этил, изопропил и трет.-бутил производных (точность воспроизведения 2–4%).

Таблица 1

| Alk *                                   | ΔE, мВ | Δv/Δt **, мл/мин | Alk *                                     | ΔE, мВ | Δv/Δt **, мл/мин |
|---|--------|------------------|---|--------|------------------|
| CH <sub>3</sub>                         | 150    | 2,5              | <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>  | 133    | 2,2              |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>           | 111    | 1,1              | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 184    | 2,7              |
| <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 143    | 2,3              | трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>       | 96     | 0,9              |
| <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 120    | 1,8              |   |        |                  |

\* Для незамещенного 2-бензилидениндандиона-1,3, E = 84 мВ, Δv/Δt = 0,8 мл/мин.

\*\* На участках с нулевым порядком реакции.

В табл. 1 приведены цифровые значения для ΔE (мВ) и Δv/Δt (мл/мин). Из данных табл. 1 и графических данных можно видеть четкий эффект альтернации как для нормальной серии, так и для серии, содержащей алкилы изостроения. Причина альтернирующего поведения обеих

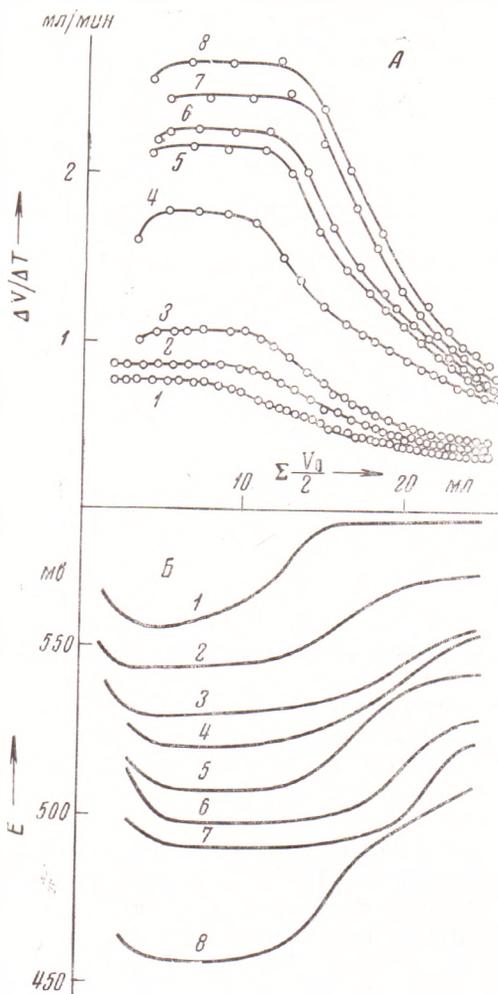


Рис. 1. Кинетические (А) и потенциальные (Б) кривые гидрирования 2-*n*-алкилбензилдидендион-1,3 в этиловом спирте: 1 — незамещенный, 2 — трет.-бутил, 3 — этил, 4 — *n*-бутил, 5 — *n*-амил, 6 — *n*-пропил, 7 — метил, 8 — изопропил

Характерно, что гидрирование алкинов на родиевых катализаторах дает антибатную зависимость: чем выше адсорбционная способность алкина, тем меньше скорость гидрирования<sup>(3)</sup>. Не исключена возможность, что в этом случае для серии III будет наблюдаться обращение альтернати.

Воронежский государственный университет  
им. Ленинского комсомола

Поступило  
31 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. М. Сокольская, В. А. Шошенкова и др., ЖФХ, т. 45, 610 (1971). <sup>2</sup> Л. П. Залукаев, И. К. Анохина, И. А. Аверьянова, ДАН, т. 181, 103 (1968). <sup>3</sup> А. М. Сокольская, С. А. Рябина и др., ДАН, т. 209, 396 (1973).

серий рассмотрена ранее<sup>(2)</sup>. Соединения с четным числом метиленовых групп (II,  $n=0, 2, 4$ ) дают большие смещения потенциала в анодную сторону, чем с нечетным (II,  $n=1, 3$ ). То же имеет место и в изосерии, где при четном числе метильных групп смещение больше, чем при нечетном.

Скорость гидрирования изменяется симбатно смещениям потенциала — большим смещениям соответствуют большие скорости гидрирования на горизонтальных участках кинетических кривых, соответствующих нулевому порядку гидрирования по веществу.

Обращает на себя внимание низкая реакционная способность незамещенного II. Сравнение этильного и трет.-бутильного заместителя говорит о второстепенной роли стерического фактора, а этильного производного с незамещенным — о несущественной роли электронного эффекта алкильных групп, утрачивающего свое значение на фоне обменных взаимодействий в ассоциате дикетона или его сольвата с активным центром катализатора.

Наличие альтернирующего эффекта подтверждает предположение о решающей роли комплексообразования в процессе гидрирования непредельных соединений над скелетным никелем и отрицательной роли гомолизадн в этом процессе.