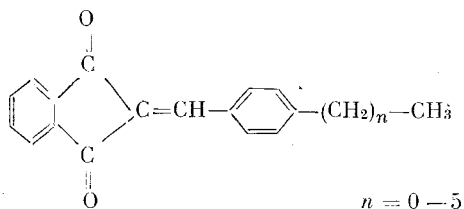


Л. П. ЗАЛУКАЕВ, А. Б. ФАСМАН, И. К. АНОХИНА,  
О. Н. МИТТОВ, А. П. ГОРОХОВ

**ПРЯМАЯ И ОБРАТНАЯ АЛЬТЕРНАЦИЯ В СКОРОСТЯХ  
ГИДРИРОВАНИЯ 2-*n*-АЛКИЛБЕНЗИЛИДЕНИНДАНДИОНОВ-1,3**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 6 I 1975)

Ранее был констатирован альтернирующий эффект в скоростях гидрирования 2-*n*-алкилбензилидениндандионов-1,3 (I) над скелетным никелем (1). С точки зрения теории гомолизации это свидетельствовало о



доминировании неполярных сил связывания этиленового соединения с металлом металлгидридными центрами в первичном каталитическом комплексе.

Высказано также предположение, что в зависимости от природы металла возможно проявление обратной альтернации (2, 3). В соответствии

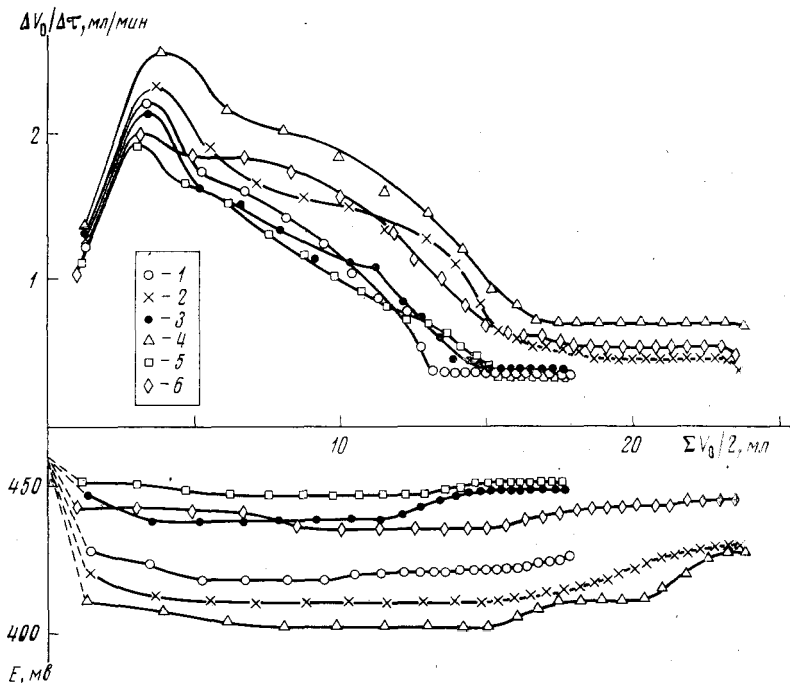


Рис. 1. Кинетические и потенциметрические кривые гидрирования 2-*n*-алкилбензилидениндандионов-1,3 на 0,02 г Pd черни в этиловом спирте.  
1 - H, 2 - CH<sub>3</sub>, 3 - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 4 - *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 5 - *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 6 - *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

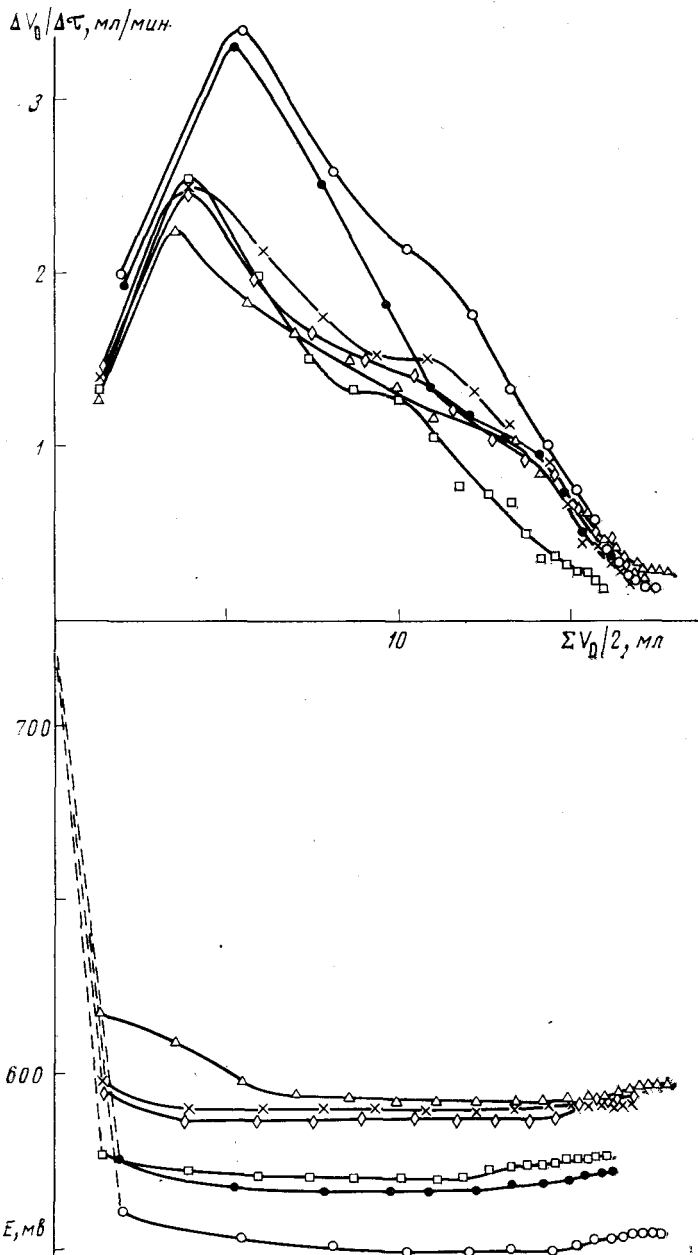


Рис. 2. Кинетические и потенциметрические кривые гидрирования 2-*n*-алкилбензильденинданонов-1,3 на 0,15 г Pt черни в этиловом спирте. Обозначения те же, что и на рис. 1

с этим в данной работе в качестве катализаторов гидрирования были взяты три новых металла: платина, палладий и родий в виде черней. Соединения гидрировались при  $25^\circ$  в количестве  $6 \cdot 10^{-4}$  моля в 50 мл этанола.

Из рис. 1–3 видно, что бензильденинданоны-1,3 с четным числом метиленовых звеньев ( $n=0, 2, 4$ ) быстрее гидрируются и дают большее смещение потенциала катализатора на Pd (как и ранее на Ni), тогда как соединения с нечетным числом метиленовых звеньев ( $n=1, 3$ ) быстрее гидрируются и приводят к большему смещению потенциала на Rh и Pt. Незамещенный бензильденинданон-1,3 гидрируется медленнее алкилпроизводных на Ni, но быстрее на Rh и Pt.

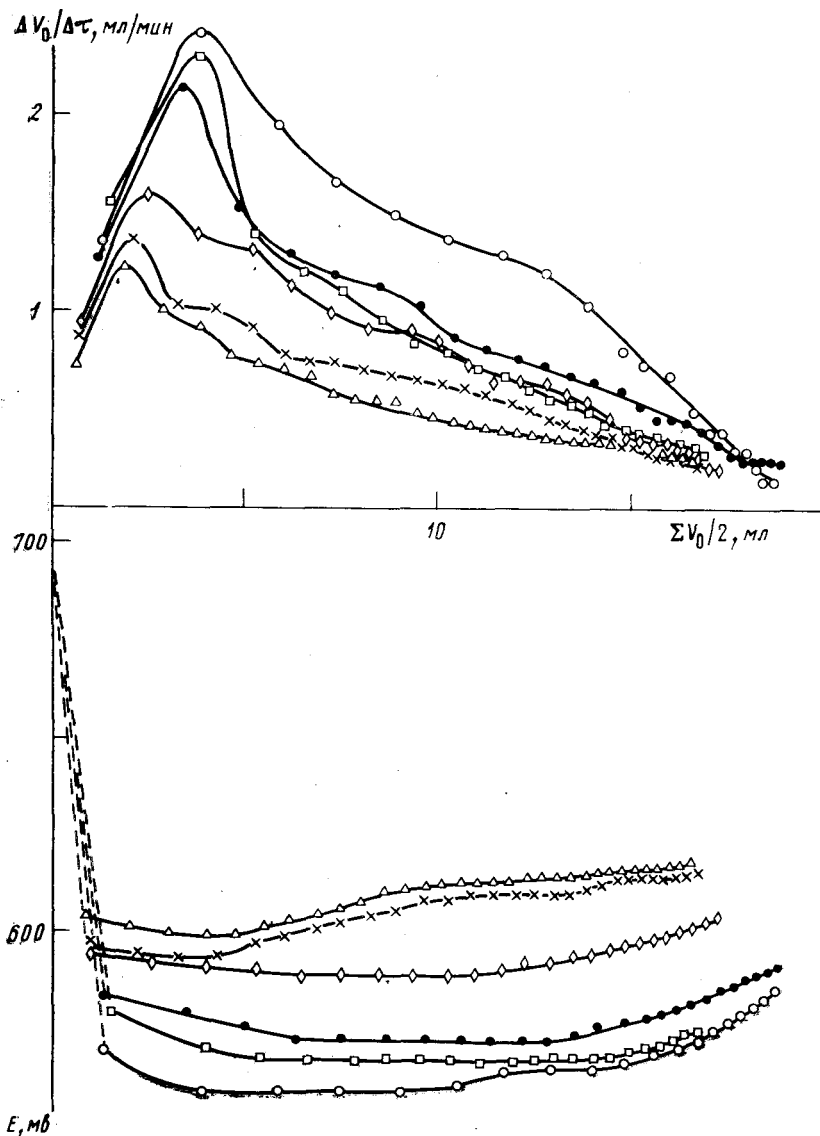


Рис. 3. Кинетические и потенциометрические кривые гидрирования 2-*n*-алкилбензилидениндандионов-1,3 на 0,02 г Rh черни в этиловом спирте. Обозначения те же, что и на рис. 1

Обращение альтернации в скоростях гидрирования *n*-алкилбензилидениндандионов-1,3 на Rh и Pt по сравнению с Ni и Pd можно объяснить изменением характера взаимодействия системы металл — водород с гидрируемыми веществами. Как известно, Rh и Pt могут давать с водородом лишь твердые растворы внедрения, тогда как Ni и Pd способны образовывать гидриды (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>). В связи с этим можно предположить, что в образование комплекса платина — водород и родий — водород с гидрируемыми соединениями основной вклад вносит одноэлектронный перенос. Отсюда большая прочность комплекса активного центра катализатора и большие скорости гидрирования для более гомологизованных соединений 1 ( $n=1, 3$ ). В комплекс бензилидениндандионов-1,3 с никель- и палладийгидридными центрами, напротив, большой вклад вносит двухэлектронный перенос, т. е.

соединения с четным числом метиленовых звеньев ( $n=0, 2, 4$ ) должны давать более прочный комплекс с активным центром катализатора и гидрироваться быстрее, чем с нечетным числом ( $n=1, 3$ ).

Вывода о зависимости характера альтернации от четности и нечетности  $s$  или иных электронов металла пока сделать нельзя, так как для этого еще недостаточно материала. Вместе с тем в литературе имеются отдельные факты, свидетельствующие в какой-то степени об этом. Так, комплексы лантанидов с этилендиаминодифосфоноксусной кислотой для катионов с нечетным числом  $4f$  электронов менее стабильны, чем с четным (<sup>6</sup>), а спектры самих катионов показывают отличия в поляризационных характеристиках электронных и фотонных переходов от четных (<sup>7</sup>). Опубликованы (<sup>8</sup>) данные о каталитической активности окислов металла IV периода, которые показывают явную альтернацию в реакциях окисления водорода и окиси углерода. В этом случае окислы элементов с нечетным числом  $s+d$  электронов дают более слабые комплексы с кислородом и более активны как катализаторы.

Все это говорит о необходимости перенесения теории обменных взаимодействий из органической химии на неорганические соединения с достаточно выраженной ковалентностью связей.

Воронежский государственный университет  
им. Ленинского комсомола

Поступило  
31 XII 1974

Казахский государственный университет  
им. С. М. Кирова  
Алма-Ата

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. П. Залукаев, И. К. Анохина и др., ДАН, т. 215, 403 (1974). <sup>2</sup> Л. П. Залукаев, Обменные взаимодействия в органической химии, Воронеж, 1974. <sup>3</sup> Л. П. Залукаев, Р. П. Воробьева и др., ЖОХ, т. 44, 1141 (1974). <sup>4</sup> Д. В. Сокольский, А. М. Сокольская, Металлы — катализаторы гидрогенизации, Алма-Ата, 1970. <sup>5</sup> И. И. Корнилов, Н. Н. Матвеева и др., Металлохимические свойства элементов периодической системы, «Наука», 1966. <sup>6</sup> А. Н. Несмеянов, Вестн. АН СССР, т. 8, 25 (1971). <sup>7</sup> J. Königstein, P. Grunelberg, Canad. J. Chem., v. 49, 2336 (1971). <sup>8</sup> Г. К. Боресков, В. И. Маршинева, ДАН, т. 213, 112 (1973).