

УДК 547.724 : 541.128

ХИМИЯ

Э. А. КАРАХАНОВ, М. В. ВАГАБОВ, Е. А. ВИКТОРОВА

КИНЕТИКА ДЕГИДРИРОВАНИЯ 2,3-ДИГИДРОБЕНЗОФУРАНОВ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 3 III 1972)

В продолжение работ по исследованию превращений кислородсодержащих соединений на активированном угле (¹) нами были изучены превращения на последнем 2,3-дигидробензофурана и 2-метил- и 2-этил-2,3-дигидробензофуранов в интервале температур 180—400° при помощи импульсного микрокаталитического метода.

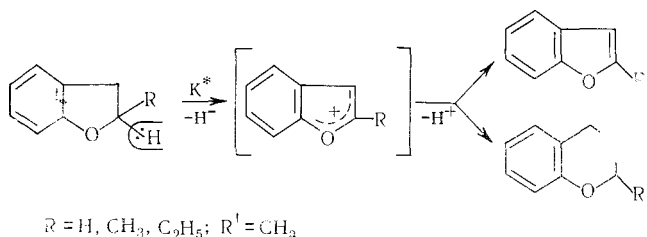
В указанных условиях 2,3-дигидробензофураны претерпевают дегидрогенизацию с высоким выходом соответствующих бензофуранов. Как видно из рис. 1, в первых импульсах наблюдается количественный переход 2,3-дигидробензофуранов в соответствующие бензофураны, причем количество выделяющегося водорода не эквивалентно количеству продуктов дегидрирования.

Ранее нами было показано, что 2,3-дигидробензофураны при взаимодействии с акцепторами гидрид-иона (трифенилметилперхлоратом и тетра-хлорбензохиноном) подвергаются дегидрированию (²).

Сказанное позволяет нам предложить ионный механизм реакции дегидрирования, связанный с отрывом гидрид-иона из положения 2 молекулы 2,3-дигидробензофурана с последующим депротонированием образу-

Рис. 1. Зависимость активности катализатора от числа импульсов. Температура (спизу вверх): 290; 320; 350 и 380°. Величина импульса 6 ммог

ющегося катиона 1 или изомеризацией последнего с расширением пятичленного кольца в шестичленное. Так, при превращении 2-этил-2,3-дигидробензофурана на активированном угле образуется, помимо 2-этилбензофурана, и 2-метилхроман, выход которого достигает 10%:



Способность активированного угля отщеплять гидрид-ион связана, по-видимому, с наличием на его поверхности таких функциональных групп, как хиноидные, карбоксильные и др. (^{3, 4}).

Кинетику реакции дегидрирования 2,3-дигидробензофуранов на активированном угле исследовали при помощи импульсного микрокаталитического метода в хроматографическом режиме.

Для обработки экспериментальных данных использовали уравнение Хабгуда и Бассета ⁽⁵⁾ для реакций первого порядка:

$$kK = \frac{F_0}{mRT} \ln \frac{1}{1-\alpha}, \quad (1)$$

где k — константа скорости, K — константа адсорбционного равновесия, F_0 — объемная скорость газа-носителя, приведенная к нормальным условиям, α — степень превращения, m — масса катализатора.

Протекание процесса дегидрирования в кинетической области подтверждается постоянством скорости реакции при варьировании навески

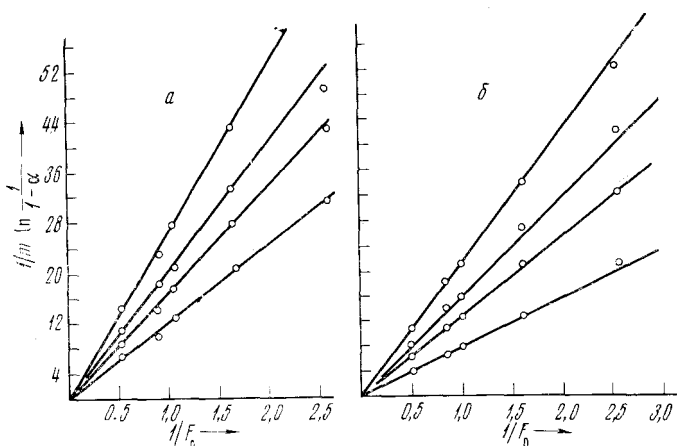


Рис. 2. Графики для расчета констант скоростей реакции дегидрогенизации: а — 2,3-дигидробензофурана, б — 2-метил-2,3-дигидробензофурана

катализатора от 15 до 30 мг и диаметра зерен катализатора от 0,1 до 1,0 мм.

На рис. 2 представлены зависимости степени превращения от скорости потока газа-носителя (гелия) в координатах уравнения $\frac{1}{m} \ln \frac{1}{1-\alpha} = \frac{1}{F_0}$, где F_0 — скорость газа-носителя, приведенная к нормальным условиям ⁽⁶⁾, для температур (снизу вверх): 290; 320; 350 и 380°.

При изменении скорости газа-носителя от 30 до 110 мл/мин наблюдалось постоянство удерживаемых объемов для 2,3-дигидробензофуранов на активированном угле, что свидетельствует в пользу установления адсорбционного равновесия. Для определения констант адсорбционного равновесия и теплот адсорбции 2,3-дигидробензофурана и 2-метил-2,3-дигидробензофурана исследовали зависимость удерживаемого объема от температуры. Удерживаемые объемы определялись из соотношения

$$V_R = \frac{1}{m} t_R F_k \frac{T_D}{T_k} \gamma, \quad (2)$$

где m — масса адсорбента, t_R — время выхода исследуемого вещества за вычетом времени выхода неадсорбирующегося газа, F_k — скорость газа-носителя, измеренная при комнатной температуре, T_D — температура реактора, T_k — комнатная температура, γ — поправка на перепад давления.

Зависимость удерживаемого объема от температуры для 2,3-дигидробензофурана и 2-метил-2,3-дигидробензофурана представлена на рис. 3.

Независимость степени превращения (см. рис. 4) от величины вводимой дозы подтверждает первый порядок реакции и линейность изотермы адсорбции. В пользу линейности изотермы адсорбции свидетельствует также отсутствие зависимости величины удерживаемого объема от величины вводимой дозы.

Таблица 1

Константы скорости реакции дегидрирования
2,3-дигидробензофуранов

T, °C	2,3-дигидробензофуран		2-метил-2,3-дигидробензофуран	
	эффективные константы скорости (кК)	истинные константы скорости (к·10 ⁻³)	эффективные константы скорости (кК)	истинные константы скорости (к·10 ⁻³)
290	9,0	3,8	14,0	6,7
320	12,0	7,0	17,6	11,2
350	16,0	12,9	20,0	18,8
380	22,0	20,2	26,0	28,2

В табл. 1 приведены значения эффективных и истинных значений констант скоростей, рассчитанные из прямых на рис. 2. Величины истинных констант скоростей получены из соотношения:

$$k_{\text{ист}} = K_{\text{эфф}} / \Gamma, \quad (3)$$

где Γ — значение константы адсорбционного равновесия для температуры каталитического опыта. Последние были получены экстраполяцией прямых на рис. 3 к соответствующим температурам и рассчитаны по уравнению

$$\Gamma = V_R / V_{\text{кат}}, \quad (4)$$

где $V_{\text{кат}}$ — объем катализатора.

Кажущиеся энергии активации дегидрирования 2,3-дигидробензофуранов были определены из прямых в координатах уравнения Аррениуса. Для 2,3-дигидробензофурана и 2-метил-2,3-дигидробензофурана энергии активации равны соответственно 8,0 и 6,5 ккал/моль.

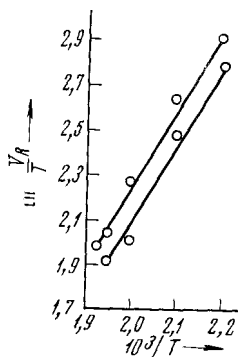


Рис. 3. График для расчета теплоты адсорбции. Верхняя кривая — 2,3-дигидробензофуран, нижняя — 2-метил-2,3-дигидробензофуран

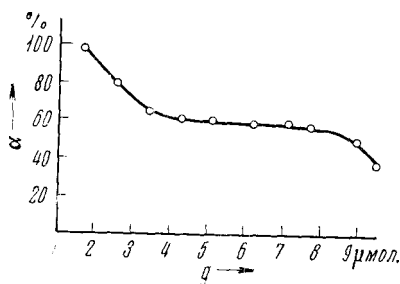


Рис. 4. Зависимость степени превращения от величины вводимой дозы. Скорость газа-носителя 45 мл/мин, вес катализатора 25 мг

Для оценки истинной энергии активации были определены теплоты адсорбции 2,3-дигидробензофуранов на активированном угле. Теплоты адсорбции определяли из наклона прямых в координатах $\ln(V_R/T) - 1/T$ уравнения (2); они оказались равными 10,2 и 9,0 ккал/моль для 2,3-дигидробензофурана и 2-метил-2,3-дигидробензофурана соответственно.

Истинные энергии активации реакций дегидрирования вычисляли из соотношения $E_{\text{ист}} = E_{\text{каж}} + Q_a$ (7, 8), где Q_a — теплота адсорбции. Для 2,3-дигидробензофурана и 2-метил-2,3-дигидробензофурана они оказались равными соответственно 18,2 и 15,5 ккал/моль.

Большие значения истинных констант скоростей и меньшая истинная энергия активации для процесса дегидрирования 2-метил-2,3-дигидробензофурана, по сравнению с аналогичными величинами в случае 2,3-дигидробензофурана, могут служить подтверждением протекания реакции дегидрирования по ионному механизму, так как в случае 2-метил-2,3-дигидробензофурана водород при углеродном атоме в положении 2 является более гидридоподвижным, чем в случае 2,3-дигидробензофурана.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. А. Караханов, М. В. Вагабов, Е. А. Викторова, Вестн. Моск. ун-в., **13**, № 4 (1972). ² Э. А. Караханов, Е. А. Демьянова, Е. А. Викторова, ДАН, **204**, № 4 (1972). ³ А. Н. Кетов, Б. Е. Шенфельд, ЖФХ, **42**, 2104 (1968). ⁴ А. В. Киселев, Г. А. Козлов, В. И. Лыгин, ЖФХ, **39**, 1256 (1965). ⁵ D. W. Bassett, H. W. Habgood, J. Phys. Chem., **64**, 769 (1960). ⁶ В. В. Ющенко, Т. В. Антипина, ЖФХ, **43**, 540 (1969). ⁷ С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, Кинетика и катализ, **3**, 529 (1962). ⁸ Д. М. Шопов, Н. Коцев, Изв. БАН, отд. хим. науки, **3**, № 1, 41 (1970).