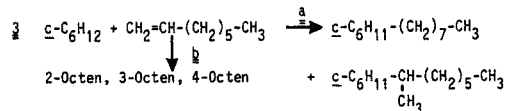


Einige spezielle Reaktionen wurden beschrieben, zu deren Erklärung eine 1 prinzipiell entsprechende Reaktion diskutiert wird. Das klassische Beispiel ist die Startreaktion der spontanen Polymerisation von Styrol /4/. Pryor untersuchte diese Reaktion sehr intensiv. Seine neuesten Ergebnisse sprechen aber eher gegen eine Startreaktion entsprechend 1 /1b/. Weitere Beispiele sind die thermische Disproportionierung von 1,3-Cyclohexadien /5/ und 1,2-Dihydronaphthalin /6/. Bei diesen Reaktionen handelt es sich um molekülunterstützte Homolysen /7/, bei denen allylische C-H-Bindungen durch Reaktion mit einem Dien bzw. Styrol gespalten werden. Die grundlegende Reaktion der Bildung von Alkylradikalen durch Symproportionierung eines Alkans und eines Alkens versuchten Boyd und Back /2/ im System Ethan und Ethylen nachzuweisen. Nach ihren Ergebnissen wird die thermische Reaktion jedoch wie in reinem Ethylen durch eine bimolekulare Disproportionierung von Ethylen gestartet, ein Überraschendes Ergebnis, da die Aktivierungsenergie dieser Reaktion mit 268 kJ/mol um 17 kJ/mol höher liegt als diejenige der Symproportionierung von Ethan und Ethylen /3/.

In früheren Arbeiten /10/ zeigten wir, daß Alkane allgemein in einer thermisch initiierten Reaktion an Alkene addiert werden können. Die kinetische Untersuchung der Addition von Cyclohexan an 1-Octen 3 ergab eindeutig, daß es sich um eine Radikalkettenreaktion handelt.



Cyclohexan und 1-Octen (Molverhältnis 100:1) wurden im Temperaturbereich von 360 - 450°C und einem Druck von 200 bar unter Ausschluß von Sauerstoff bis ca. 90% Umsatz umgesetzt. 1-Octen reagiert in zwei Parallelreaktionen 3 ab unter Bildung der Addukte 1-Cyclohexyloctan und 2-Cyclohexyloctan (Gesamtausbeute der Addukte ca. 50% bezogen auf 1-Octen; Verhältnis der beiden Regioisomeren 94,9:5,1) und Isomerisierung der Doppelbindung zu verschiedenen Octenen. Daneben werden im Produktgemisch n-Octan und Cyclohexylcyclohexan nachgewiesen. Beide Parallelreaktionen 3 besitzen die Reaktionsordnung  $n = 3/2$  bezüglich

— 1257 —

Dieses Manuskript ist zu zitieren als  
*Angew. Chem. Suppl.*  
1983, 1256-1266

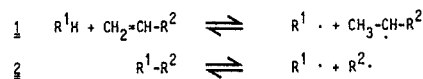
This manuscript is to be cited as  
*Angew. Chem. Suppl.*  
1983, 1256-1266

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983  
0721-4227/83/1111-1256\$ 02,50/0

**Bildung von Alkylradikalen durch thermische bimolekulare Reaktion von Alkanen und Alkenen**

Jürgen O. Metzger\*

Die Symproportionierung von Alkan und Alken zu zwei Alkylradikalen ist eine auf Grund thermodynamischer Überlegungen lange geforderte Elementarreaktion /1/. Sie stellt die Umkehrung der Disproportionierung von Alkylradikalen dar 1. Im Gegensatz zur außerordentlich umfangreich untersuchten Homolyse von Einfachbindungen - der Umkehrung der Rekombination von Alkylradikalen 2 - wurde 1 bisher experimentell nicht eindeutig nachgewiesen /2/ und dementsprechend nicht systematisch zur Bildung von Alkylradikalen benutzt.



Von großer Bedeutung ist die Tatsache, daß die Aktivierungsenthalpie der bimolekularen Reaktion 1 im Vergleich zur monomolekularen Homolyse 2 stark gesenkt wird. Die Aktivierungsenthalpie von 1 entspricht der negativen Reaktionsenthalpie der Radikaldisproportionierung und ist damit einfach mit thermochemischen Methoden zu berechnen /3/.

\* Priv. Doz. Dr. J.O. Metzger, Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

1-Octen. Bezüglich Cyclohexan ist  $n = 1.2$  für 3a bzw. 0.5 für 3b bei 450°C. Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchung sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Es ergeben sich die Geschwindigkeitsgleichungen 4.

Tab. 1. Pseudoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Cyclohexan und Octen-1<sup>a)</sup>

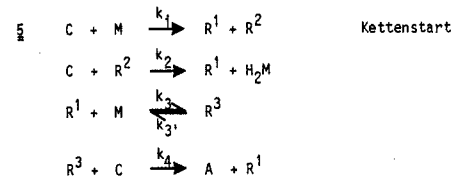
Nr.	T[°C]	$k'_A \cdot 10^{2a)}$	$k'_B \cdot 10^{2a)}$	Cyclohexan <sup>b)</sup>	Octen-1 <sup>b)</sup>
1	450	1.31	1.31	4.34	0.047
2	420	0.59	0.44	4.75	0.051
3	390	0.226	0.154	5.11	0.055
4	360	0.071	0.057	5.55	0.060
5	450	0.80	0.98	3.66	0.047
6	450	0.65	0.94	2.66	0.047
7	450	0.40	0.80	1.71	0.047

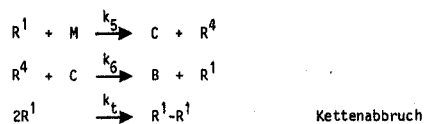
a)  $k$  in  $l^{1/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot s^{-1}$ ; Fehler  $\pm 5\%$ ; b) Konzentration in  $mol \cdot l^{-1}$

$$4a \quad \frac{d[\text{Cyclohexyloctan}]}{dt} = k_A [\text{Cyclohexan}]^{1.2} [1\text{-Octen}]^{1.5} \\
 \log k_A = 7.17 - 135.800/19.16 T [l^{1.7} \cdot mol^{-1.7} \cdot s^{-1}]$$

$$4b \quad \frac{d[\text{Isomerisierung}]}{dt} = k_B [\text{Cyclohexan}]^{0.5} [1\text{-Octen}]^{1.5} \\
 \log k_B = 7.69 - 137.500/19.16 T [l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$$

Die Ergebnisse werden befriedigend - wenn auch etwas vereinfacht - durch Radikalkettenreaktion 5 beschrieben.





(C = Cyclohexan; M = 1-Octen; A = Cyclohexyloctan; B = Isomerisierungsprodukte von 1-Octen; R<sup>1</sup> = Cyclohexylradikal; R<sup>2</sup> = n-Octylradikal; R<sup>3</sup> = Cyclohexyloctylradikal; R<sup>4</sup> = Allylradikal).

Cyclohexyl R<sup>1</sup> ist das kettentragende Alkylradikal, das in einer Konkurrenzreaktion an 1-Octen addieren bzw. von 1-Octen ein allylständiges Wasserstoffatom abstrahieren kann. Letztere Reaktion führt zur beobachteten Isomerisierung. Das Cyclohexyloctylradikal bildet unter Wasserstoffabstraktion von Cyclohexan das Produkt. In einer Konkurrenzreaktion kann es auch unter β-Spaltung in die Edukte zerfallen. Die β-Spaltung wurde in geeigneten Systemen auch direkt beobachtet /11/. Unter Anwendung des Quasistationaritätsprinzips erhält man die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen  $\bar{g}$ , die den experimentellen Ergebnissen  $\underline{g}$  entsprechen. Die Geschwindigkeitskonstanten /12/ sind von vernünftiger Größenordnung beim Vergleich mit Literaturwerten /13/.

$$\bar{g}_A \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_4 k_3 (k_i/k_t)^{1/2} [M]^{3/2} [C]^{3/2}}{k_4 [C] + k_3};$$

$$\bar{g}_B \frac{d[B]}{dt} = k_5 (k_i/k_t)^{1/2} [M]^{3/2} [C]^{1/2};$$

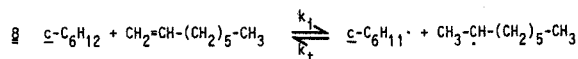
Die quasistationäre Radikalkonzentration ergibt sich aus  $\bar{7}$  zu  $[R^1]_{exp} = 5.82 \cdot 10^{-8}$  mol/l (Reaktionsbedingungen des Versuchs 1, Tab. 1) mit  $\log(k_i/k_t)^{1/2} = -6.89$  /12/.

$$\bar{7} \quad [R^1] = (k_i/k_t)^{1/2} [M]^{1/2} [C]^{1/2}$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der Radikalkonzentration von  $[R^1]_{ber.} = 5.83 \cdot 10^{-8}$  mol/l, die sich aus der Berechnung des Gleich-

— 1259 —

gewichts  $\bar{g}$  aus den thermochemischen Daten (Tab. 2) ergibt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_t$  des Kettenabbruchs in  $\bar{7}$  kann also mit  $k_t$  in  $\bar{g}$  gleichgesetzt werden. Damit ist  $(k_i/k_t)^{1/2}$  leicht aus thermochemischen Daten zu berechnen.



Die kinetische Kettenlänge beträgt ca. 60 /15/. Für die Startreaktion  $\bar{g}$  wird eine Aktivierungsenergie  $E_i$  239 kJ/mol (Tab. 2) und damit 1/2 ( $E_i - E_t$ ) = 116 kJ/mol berechnet. Daraus läßt sich mit der experimentellen Aktivierungsenergie  $E_B = 137.5$  kJ/mol  $\bar{g}_B = 21.5$  kJ/mol in  $\bar{g}_B$  berechnen. Dieser Wert ist gegenüber einer zu erwartenden Aktivierungsenergie von ca. 29 kJ/mol /13b/ etwas zu klein. Bei der Ungenauigkeit der thermochemischen Daten der Alkylradikale, einem Meßfehler von  $\pm 6$  kJ/mol für die Bestimmung der Aktivierungsenergie und den gemachten Vereinfachungen kann die Übereinstimmung als recht gut bezeichnet werden. Entsprechendes gilt für den A-Faktor. Eine bimolekulare Startreaktion erfordert  $\log(A_i/A_t)^{1/2} = 0$ , da auch die Abbruchreaktion bimolekular ist. Damit muß für die Gesamtreaktion  $\bar{4}$  ein A-Faktor einer bimolekularen Reaktion resultieren. Dies ist auch der Fall.

Tab. 2. Thermochemische Daten<sup>a)</sup>

	$\Delta H_f^0(298)$	$S^0(298)$	$C_p^0(298)$	$C_p^0(700)$
$C-C_6H_{12}$ /16/	- 123.2	298.4	106.3	254.8
$C-C_6H_{11} \cdot$	58.2 /17/	320.7 /18/	104.9	244.8
1-Octen /16/	- 83.0	462.8	178.2	334.5
$CH_3-\dot{C}H-C_6H_{13}$ /19/	- 31.4	486	188.6	344.8
$CH_2=CH-\dot{C}H-C_5H_{11}$ /19/	43.7	454.2	176.0	323.9

a)  $\Delta H_f^0$  in kJ·mol<sup>-1</sup>;  $S^0$  und  $C_p^0$  in J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>;

— 1260 —

Die Kettenreaktion  $\bar{5}$  erscheint aufgrund der kinetischen Ergebnisse, der Produktanalyse und allgemein der Chemie der Alkylradikale plausibel. Die Ergebnisse können befriedigend nur gedeutet werden mit der Startreaktion  $\bar{6}$ . Alle anderen in der Literatur diskutierten und denkbaren Startreaktionen wie Homolyse von C-C-Bindungen des Alkans /20/ oder des Alkens, bimolekulare Disproportionierung von Alken oder intermediäre Bildung eines 1,2-Diradikals verbunden mit einer H-Abstraktion von Alkan führen zu

- unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen
- deutlich unterschiedlichen Aktivierungsenergien
- signifikant unterschiedlichen A-Faktoren (Tab. 3).

Aus Tab. 3 wird deutlich, daß  $\bar{6}$  die schnellste der denkbaren Startreaktionen im untersuchten System ist. Die bimolekulare Disproportionierung von 1-Octen (Nr. 4) erscheint ungefähr gleich schnell, ist aber auszuschließen aufgrund der experimentellen Reaktionsordnung. Im Übrigen sollte eine bimolekulare Reaktion von 1-Octen als En-Reaktion ablaufen und keine Radikalkette initiieren /25/. Auch aufgrund chemischer Ergebnisse ist diese denkbare Startreaktion - ebenso wie die Spaltung einer allylischen C-C-Bindung (Nr. 3) - auszuschließen. Alle bisher untersuchten Alkene wie Ethylen, Acrylester, Zimtsäureester, Styrol u.ä., die keine allylische C-C bzw. C-H-Bindung besitzen, ergeben in teilweise ausgezeichneter Ausbeute Additionsprodukte mit Cyclohexan /10/.

Von besonderer Bedeutung ist, daß ein zweistufiger Reaktionsweg über ein 1,2-Diradikal (Nr. 5) eindeutig ausgeschlossen werden kann. Dieser Reaktionsweg wäre um Zehnerpotenzen langsamer als die beobachtete Reaktion. Dies bedeutet, daß die thermische Radikalbildung aus Alkan und Alken einstufig als bimolekulare Metathese ablaufen muß, also in der Tat als Umkehrung der Disproportionierung von Alkylradikalen mit demselben Übergangszustand /1a/. Kinetik und Thermodynamik stehen somit in Übereinstimmung mit einer Startreaktion  $\bar{1}$ . Diese kann genutzt werden zur Untersuchung radikalischer Reaktionen über einen weiten Temperaturbereich und ohne Zusatz spezieller Radikalstarter.  $\bar{1}$  spielt in Crackprozessen sicherlich eine wichtige Rolle /26/.  $\bar{1}$  muß auch intramolekular ablaufen und ist möglicherweise

— 1261 —

Tab. 3. Vergleich verschiedener Startreaktionen.

Nr. Startreaktion	$v_{Start}$	$\log v_{Start}^a)$	Geschwindigkeitsgleichung <sup>b)</sup>
1 $\bar{5}$	$2 k_i [M] [C]$	-5.84 <sup>c)</sup>	$\bar{6}$
2 $C-C_6H_{12} \rightarrow (CH_2)_6 \cdot$	$2 k_i [C]$	-8.4 <sup>b)</sup>	$k_A^* [M] [C]^{3/2}$ $k_B^* [M] [C]^{1/2}$
3 $CH_2=CH-C_6H_{13} \rightarrow CH_2=CH-CH_2 \cdot + C_6H_{11} \cdot$	$2 k_i [M]$	-6.5 <sup>e)</sup>	$k_A^* [M]^{3/2} [C]$ $k_B^* [M]^{3/2}$
4 $2 CH_2=CH-C_6H_{13} \rightarrow CH_2=CH-CH-C_6H_{11} + CH_3\dot{C}H-C_6H_{13}$	$2 k_i [M]^2$	-5.9 <sup>c)</sup>	$k_A^* [M]^2 [C]$ $k_B^* [M]^2$
5 $CH_2=CH-C_6H_{13} \xrightarrow[k_H]{K} \dot{C}H-CH-C_6H_{13} \xrightarrow[k_H]{K} CH_3-\dot{C}H-C_6H_{13} + C-C_6H_{11} \cdot$	$2 k_H K [M] [C]$	-14 <sup>f)</sup>	$\bar{6}$

a) Die Geschwindigkeit der Startreaktion wurde berechnet für die Bedingungen des Versuchs Nr. 1, Tab. 1;  $v_{Start}$  in mol/l·s. b) Kinetischer Ausdruck für die Gesamtreaktion, der aus der entsprechenden Startreaktion resultiert.  $k_A^* = k_4 k_3 (k_i/k_t)^{1/2} / (k_4 [C] + k_3)$ ;  $k_B^* = k_5 (k_i/k_t)^{1/2}$ ; c)  $k_i$  abgeschätzt aus den thermochemischen Daten der Tab. 2 mit  $\log k_t = 9.1$  l/mol·s; d)  $\log k_i = 16.7 - 369.000/19.16 T / 21$ ; e)  $\log k_i = 15.9 - 296.400/19.16 T / 22$ ; f) K wurde aus den Daten der cis-trans Isomerisierung von Propen berechnet:  $\log k_{iso} = 13.16 - 256.600/19.16 T / 23$ ;  $K = k_{iso} / 2.1 \cdot 10^{10} \cdot T / 24$ ; für  $k_H$  wurde benutzt:  $C_2H_5 \cdot + C-C_6H_{12} \rightarrow C_2H_6 + C-C_6H_{11} \cdot$ ;  $\log k_H = 8.1 - 42.000/19.16 T / 13a$ .

— 1262 —

von Bedeutung in bekannten thermischen intramolekularen Reaktionen wie der Retro-En-Reaktion.

#### Experimentelles:

Es wurde eine jeweils frisch hergestellte Lösung von 0.1 mol/l 1-Octen (Merck), frisch destilliert, in sauerstofffreiem Cyclohexan p.A. (Baker) benutzt. Als innerer Standard wurden Naphtalin (Merck) zugesetzt. Von dieser Lösung wurden 40 ml ( $V_{\text{Lösung}}$ ) eingesetzt und im HP-HT-Reaktor /10b/ mit einem Volumen der Reaktionszone  $V_R$  mit konstanter Fließrate eine Zeit  $t_{\text{gesamt}}$  umgepumpt, d.h. die Eduktlösung wurde im Auffanggefäß vorgelegt, in das die Produktlösung zurückläuft. Zur Vermischung wird mittels Magnetrührer intensiv gerührt. Das Auffanggefäß wird unter Stickstoff gehalten. Die Reaktionszeit  $t_R$  wird nach  $\bar{g}$  bestimmt unter Berücksichtigung der Dichte von Cyclohexan unter

$$\bar{g} \quad t_R = \frac{t_{\text{gesamt}} \cdot V_R}{V_{\text{Lösung}}}$$

den Reaktionsbedingungen /27/. In festgelegten zeitlichen Abständen wurden Proben (0.5 ml) entnommen und kapillargaschromatographisch (Carlo Erba Fractovap 4160, On Column-Injektor, Integrator Spectra Physics 4100, 25 m Fused-Silica Kapillare OV 101) analysiert. Analytisch wurde die Abnahme an Octen-1 und die Bildung des Produkts Cyclohexyloctan erfaßt. Aus den Zeit-Umsatzkurven wurde nach der Halbwertszeitmethode die Reaktionsordnung bezüglich 1-Octen bestimmt. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich Cyclohexan wurde die Konzentration an Cyclohexan durch Zusatz von Benzol variiert. Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß Benzol gegenüber Alkenen unter den Reaktionsbedingungen inert ist. Die Zeit-Umsatzkurven konnten nach Pseudo-3/2. Ordnung ausgewertet werden, da die Konzentration an Cyclohexan über den gesamten Reaktionsverlauf praktisch konstant ist. Der eigentliche Reaktor bestand aus einer Edelstahlkapillare (ä.D. 1.6 mm, i.D. 0.7 mm, Länge 10 m; Edelstahl 1.4571). Ein Einfluß des Reaktormaterials auf die Reaktion konnte nicht festgestellt werden /10/.

- 1263 -

#### Dank

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit. Herrn F. Bangert danke ich für die Durchführung der Experimente, Herrn D. Neemeyer für die GC-Messungen und Frau R. Raphael für das sorgfältige Schreiben des Manuskripts.

#### Literatur

- /1/ a) N.N. Semjonow, Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit, Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 298; b) W.A. Pryor, Organic Free Radicals, ACS Sym. Ser. 59 (1978) 33.
- /2/ M.L. Boyd, M.H. Back, Can. J. Chem. 46 (1968) 2427.
- /3/ S.W. Benson, Thermochemical Kinetics, John Wiley + Sons, New York 1976, S. 156.
- /4/ F.R. Mayo, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 1289.
- /5/ G.R. de Maré, G. Huybrechts, M. Toth, J. Chem. Soc. Perkin II, (1972) 1256.
- /6/ A. Heusing, W. Müllers, Chem. Ber. 113 (1980) 9.
- /7/ Molekülunterstützte Homolysen (MAH) /1b/ bzw. molekülinduzierte Radikalbildungen (MIRF) /8/ sind Reaktionen von zwei nichtradikalischen Spezies, die zur Bildung von freien Radikalen führen. Das Konzept der Initiierung durch Bindungsbildung /9/ beinhaltet auch diese Reaktionen.
- /8/ J.A.K. Harmony, Meth. Free Radical Chem. 5 (1974) 101.
- /9/ H.K. Hall, Jr., Angew. Chem. 95 (1983) 448; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 440.
- /10/ a) J.O. Metzger, J. Hartmanns, P. Köll, Tetrah. Lett. 22 (1981) 1891; b) J.O. Metzger, J. Hartmanns, D. Malwitz, P. Köll, Thermal Organic Reactions in Supercritical Fluids, in "Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions", Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor 1983, S. 515.

- 1264 -

- /11/ J.O. Metzger, Thermisch initiierte intermolekulare organisch-chemische Reaktionen bei erhöhten Temperaturen und hohen Drücken, Eigendruck, Oldenburg 1983, S. 79.
- /12/ Aus den Daten der Tab. 1 wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $\bar{g}$  mit der Levenberg-Marquardt-Routine zur Lösung für nicht lineare kleinste Fehlerquadrate /14/ berechnet:  $\log(k_i/k_t)^{1/2} = -6.89$ ;  $\log k_3 = 5.13 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $\log k_4 = 4.93 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $\log k_5 = 4.69 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $\log k'_3 = 5.88 \text{ s}^{-1}$  (450°C). Ich danke Herrn Dr. Konrad Blum, Universität Oldenburg, für seine Unterstützung.
- /13/ a) J.A. Kerr, St.J. Moss, Handbook of Bimolecular and Termolecular Gas Reactions, CRC Press, Boca Raton, Florida 1981; b) Zit. /13a/ Vol. I, S. 342; c) J.A. Kerr, A.C. Lloyd, Quart. Rev. 22 (1968) 549.
- /14/ Bibliothek JMSL, Routine ZX SSQ.
- /15/ Kinetische Kettenlänge =  $\frac{(k_3+k_5)[M]}{2k_t[R]}$ ; Für den Kettenabbruch wurde  $\log k_t = 9.1$  benutzt (Zit. /3/ S. 164).
- /16/ D.R. Stull, E.F. Westrum, G.C. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, Wiley, New York, 1969.
- /17/ K.W. Egger, A.T. Cocks, Helv. Chim. Acta 56 (1973) 1516.
- /18/ Zit. /3/ S. 299.
- /19/ Berechnet nach Benson /3/, S. 72.
- /20/ F.E. Frey, H.J. Hepp, Ind. Eng. Chem. 28 (1936) 1139.
- /21/ W. Tsang, Int. J. Chem. Kin. 10 (1978) 1119.
- /22/ K.D. King, Int. J. Chem. Kin. 11 (1979) 1071.
- /23/ M.C. Flowers, N. Jonathan, J. Chem. Phys. 50 (1969) 2805.
- /24/ Th.H. Lowry, K. Schueller Richardson, Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1980, S. 53.
- /25/ C. Richard, M.H. Back, Int. J. Chem. Kin. 10 (1978) 389.
- /26/ A.V. Gorokhovskii, A.D. Stepukhovik, Kin. Katal. 22 (1979) 839.

- 1265 -

- /27/ A.M. Kerimov, T.A. Apaev, Teplofiz. Svoistra Veshchestr. Mater. (Thermophys. Prop. of Subst.) No. 5, 26 - 46 (1972).

Eingegangen am 26. Januar, in veränderter Fassung am 13. September 1983 /Z 256 S/

- 1266 -