

o-Chinodimethan \rightleftharpoons Benzocyclobuten-Gleichgewicht; Sauerstoff-Abfang-Technik

Wolfgang R. Roth*, Thomas Ebbrecht und Arndt Beitat

Fakultät für Chemie der Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 3. Februar 1988

o-Quinodimethane \rightleftharpoons Benzocyclobutene Equilibrium; Oxygen Trapping Technique

By trapping experiments with oxygen and by determining the temperature dependence of the equilibrium $1 \rightleftharpoons 2$ the activation parameters for the mutual interconversion of **1** and **2** are determined and are compared with literature values.

Für die kinetische Analyse von Diradikal-Reaktionen hatten wir wiederholt die Sauerstoff-Abfang-Technik herangezogen¹⁾. Zur Absicherung dieser Analysen scheint es geboten, diese Methode an einem gut untersuchten System zu überprüfen. Für diesen Test haben wir das Benzocyclobuten \rightleftharpoons *o*-Chinodimethan-Gleichgewicht gewählt²⁾.

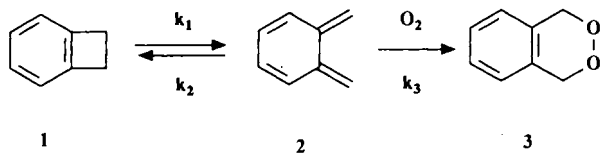
1. Bestimmung von k_1 , k_2 und k_3

Benzocyclobuten (**1**) wurde in der Gasphase mit Sauerstoff umgesetzt, wobei es über *o*-Chinodimethan (**2**) zur Bildung des Peroxids **3** kommt. Die Geschwindigkeit der Reaktion wird durch Gleichung (1) beschrieben³⁾.

$$k_{1,3} = k_1 \cdot \left\{ 1 - \frac{k_2}{k_2 + k_3 \cdot [\text{O}_2]} \right\} \quad (1)$$

Während k_1 unmittelbar aus der Sauerstoffabhängigkeit der Peroxid-Bildung ermittelt werden kann, sind Aussagen über k_2 und k_3 nur möglich, wenn eine dieser Größen bekannt ist. Wir haben deswegen k_2 durch den Quotienten $k_1/K_{2,1}$ ersetzt, wobei $K_{2,1}$ die Gleichgewichtskonstante zwischen **1** und **2** ist, die durch unabhängige Messungen zugänglich ist (s. unten).

Schema 1



Benzocyclobuten (**1**) wurde bei 5 Temperaturen zwischen 190 und 240°C und jeweils 5 Sauerstoffkonzentrationen thermolysiert und die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung $k_{1,3}$ bestimmt. Verwendete Apparatur, Arbeitsweise sowie Meßtechnik waren die gleichen wie in Lit.¹⁾ (Ergebnisse in Tab. 1).

Die Auswertung der Daten erfolgte in der Weise, daß der nach Schema 1 simulierte Reaktionsverlauf an die experimentellen Werte der Tab. 1 angepaßt wurde (Simplex-Optimierung⁴⁾). Die hierbei resultierenden Werte für k_1 und k_3 sind in Tab. 1 aufgelistet. Ihre Temperaturabhängigkeit läßt sich durch die Arrhenius-Gleichungen (2) und (3) beschreiben, wobei die Fehlerangaben sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen.

$$k_1 = (0.47 \pm 0.15) \cdot 10^{14} \exp[-(38.4 \pm 0.1) \text{kcal}/RT] \text{s}^{-1} \quad (2)$$

$$k_3 = (0.39 \pm 0.27) \cdot 10^9 \exp[-(15.2 \pm 0.6) \text{kcal}/RT] \text{l/mol} \cdot \text{s} \quad (3)$$

Tab. 1. Sauerstoffabhängigkeit von $k_{1,3}$ der Reaktion von **1** zu **3**

T [°C]: 236.74; $k_1 = 1.67 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$; $k_3 = 1.12 \times 10^2 \text{l/mol} \cdot \text{s}$						
$\text{O}_2 \times 10^2 \text{ [mol/l]}$	0.340	0.683	1.005	1.293	1.653	1.905
$k_{1,3} \times 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	2.058	3.671	4.882	5.783	6.775	7.562
T [°C]: 226.38; $k_1 = 7.53 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$; $k_3 = 8.36 \times 10^1 \text{l/mol} \cdot \text{s}$						
$\text{O}_2 \times 10^2 \text{ [mol/l]}$	0.203	0.601	0.802	1.412	1.992	2.447
$k_{1,3} \times 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	0.745	1.846	2.287	3.264	3.915	4.285
T [°C]: 216.30; $k_1 = 3.39 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$; $k_3 = 6.11 \times 10^1 \text{l/mol} \cdot \text{s}$						
$\text{O}_2 \times 10^2 \text{ [mol/l]}$	0.487	1.090	1.534	1.958	2.122	2.311
$k_{1,3} \times 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	0.860	1.465	1.747	1.962	2.038	2.082
T [°C]: 205.76; $k_1 = 1.43 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$; $k_3 = 4.35 \times 10^1 \text{l/mol} \cdot \text{s}$						
$\text{O}_2 \times 10^2 \text{ [mol/l]}$	0.696	1.105	1.342	1.695	2.028	2.344
$k_{1,3} \times 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	5.524	7.122	7.875	8.648	9.511	9.701
T [°C]: 195.71; $k_1 = 6.07 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$; $k_3 = 3.00 \times 10^1 \text{l/mol} \cdot \text{s}$						
$\text{O}_2 \times 10^2 \text{ [mol/l]}$	0.717	1.046	1.372	1.713		
$k_{1,3} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	2.749	3.321	3.748	4.028		

Aus diesen Gleichungen ergeben sich die Aktivierungsparameter zu:

$$\Delta H_{1,2}^{\ddagger} (216^\circ\text{C}) = 37.4 \text{ kcal/mol}; \Delta S_{1,2}^{\ddagger} (216^\circ\text{C}) = 1.06 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta H_{2,3}^{\ddagger} (216^\circ\text{C}) = 14.3 \text{ kcal/mol}; \Delta S_{2,3}^{\ddagger} (216^\circ\text{C}) = -22 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

Für k_2 ergibt sich hiermit aus dem Quotient $k_1/K_{2,1}$

$$k_2 = (0.13 \pm 0.04) \cdot 10^{13} \exp[-(27.2 \pm 0.3) \text{kcal}/RT] \text{s}^{-1}$$

mit Aktivierungsparametern von:

$$\Delta H_{2,1}^{\ddagger} (216^\circ\text{C}) = 26.3 \text{ kcal/mol}; \Delta S_{2,1}^{\ddagger} (216^\circ\text{C}) = -6.1 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

2. Bestimmung von $K_{2,1}$

Die Gleichgewichtskonstante $K_{2,1}$ haben wir mit Hilfe der Stoßrohr-Technik bestimmt, wobei die Apparatur und Verfahrensweise im wesentlichen gleich der in Lit.^{2b)} ist. Gemessen wurde die Änderung der Transmission bei 369 nm, dem langwelligen Absorptionsmaximum des *o*-Chinodimethans (**2**)⁵⁾. Benzocyclobuten ist hier optisch leer, und der Meßwert repräsentiert damit direkt die Gleichgewichtskonzentration an **2**. Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante haben wir den um $T = 450^\circ\text{C}$ ermittelten Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 1900 \text{ cm}^2/\text{mol} \cdot \text{K}$)^{2b)} zugrundegelegt. Die Messungen erfolgten sowohl hinter der einfallenden als auch hinter der reflektierten Welle. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante $K_{2,1}$ ^{a)}

$T [^\circ\text{C}]$	468.3	476.5	497.7	500.8	517.5	537.6	539.1
$K_{2,1}$	0.0179*	0.0200*	0.0240*	0.0268*	0.0298*	0.0403*	0.0346*
$T [^\circ\text{C}]$	542.0	560.8	561.7	604.0	606.8	613.1	623.1
$K_{2,1}$	0.0351*	0.0447*	0.0485	0.0612*	0.0640	0.0666	0.0695
$T [^\circ\text{C}]$	666.4	672.3	743.6	758.7	777.0	792.6	806.8
$K_{2,1}$	0.0948	0.0951	0.143	0.158	0.177	0.191	0.200
$T [^\circ\text{C}]$	830.4	846.2	884.7	885.6	897.2	922.3	938.5
	0.222	0.239	0.275	0.289	0.295	0.327	0.364

^{a)} Werte aus einfallender Welle sind durch * gekennzeichnet.

Mit der van't Hoff-Beziehung ergibt sich aus diesen Werten für das Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$

$$\Delta H_{1,2} = 11.1 \pm 0.2 \text{ kcal/mol};$$

$$\Delta S_{1,2} = 7.1 \pm 2.6 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

wobei die Fehlerangaben sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen.

3. Diskussion

In Tab. 3 sind die in dieser Arbeit ermittelten Aktivierungsparameter für k_1 und k_2 den entsprechenden Literatur-Werten gegenübergestellt.

Berücksichtigt man die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Gasphase/Lösung), dann sind die mit der Sauerstoff-Abfang-Technik ermittelten Werte mit denen anderer Methoden vergleichbar.

Tab. 3. Vergleich der Aktivierungsparameter für k_1 und k_2 mit Literatur-Werten (kcal/mol bzw. cal/Grad \times mol)

	diese Arbeit	Lit.	Methode
$\Delta H_{1,2}^{\ddagger}$	37.4	38.9 ^{2a)}	Sauerstoffabfangexp., Gasphase Abfangexp., Lösung
$\Delta S_{1,2}^{\ddagger}$	1.06	4.66 ^{2a)}	Sauerstoffabfangexp., Gasphase Abfangexp., Lösung
$\Delta H_{2,1}^{\ddagger}$	26.3	25.6 ^{2b)} 28.4 ^{2a)}	Sauerstoffabfangexp., Gasphase Stoßrohr-Messung, Gasphase Blitzlichtphotolyse, Lösung
$\Delta S_{2,1}^{\ddagger}$	-6.1	-5.8 ^{2b)} 0.39 ^{2a)}	Sauerstoffabfangexp., Gasphase Stoßrohr-Messung, Gasphase Blitzlichtphotolyse, Lösung

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel.

CAS-Registry-Nummern

1: 694-87-1 / 2: 32796-95-5 / 3: 4442-49-3

- ¹⁾ W. R. Roth, B. P. Scholz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1197; W. R. Roth, R. Langer, Th. Ebbrecht, A. Beitat, H.-W. Lennartz, *ibid.*, im Druck; H.-J. Figge, *Dissertation*, Universität Bochum, 1987.
²⁾ ^{2a)} W. R. Roth, M. Biermann, H. Dekker, R. Jochems, C. Moselman, H. Hermann, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3892. — ^{2b)} W. R. Roth, B. P. Scholz, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3750.
³⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **82** (1970) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 751.
⁴⁾ St. N. Deming, St. L. Morgan, *Anal. Chem.* **45** (1973) 278(A).
⁵⁾ C. R. Flynn, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 3280.

[24/88]