

Diss. ETH 5031

**Massenspektroskopische Untersuchung  
der Reaktion von Wasserstoff-Atomen mit Benzol  
in der Gasphase**

**ABHANDLUNG  
zur Erlangung**

**des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften  
der**

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE ZÜRICH**

**vorgelegt von  
RUDOLF KNUTTI  
Dipl. Chem. ETH  
geboren am 16. September 1942  
von Zürich (Kt. Zürich)**

**Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. Hs. H. Günthard, Referent  
PD Dr. R. E. Bühler, Korreferent**

**aku-Fotodruck  
Zürich  
1973**

#### 4. Zusammenfassung

1. Kinetik und Mechanismus des Reaktionssystem von H-Atomen mit Benzol wurden mit einer Gasflussapparatur aus Quarz bei tiefem Druck ( 0,3 - 0,5 Torr ) und bei Raumtemperatur ( 303K ) untersucht. Die H-Atome wurden in einer Mikrowellenentladung erzeugt und als Detektor für die Reaktionskomponenten diente ein Massenspektrometer.
2. Die Wandrekombination der H-Atome wurde trotz der Behandlung des Reaktionsrohres mit Dri-Film durch die Belegung der Oberfläche mit der ungesättigten organischen Reaktionskomponente wesentlich verstärkt. Der H-Atomverlust und der experimentell bestimmte Druckabfall im Reaktionsrohr wurde bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berücksichtigt.
3. Es wurden die folgenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt :

$$\begin{aligned}k(\text{H} + \text{Benzol}) &= (1,8 \pm 0,2) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \\k(\text{H} + \text{cyclo-C}_6\text{H}_8^{-1,3}) &= (141 \pm 26) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \\k(\text{H} + \text{cyclo-C}_6\text{H}_8^{-1,4}) &= (109 \pm 18) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \\k(\text{H} + \text{cyclo-C}_6\text{H}_{10}) &= (49 \pm 9) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \\k(\text{H} + \text{trans-Buten-2}) &= (46 \pm 12) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

( Fehlerangaben mit 95 % Sicherheitsgrenze )

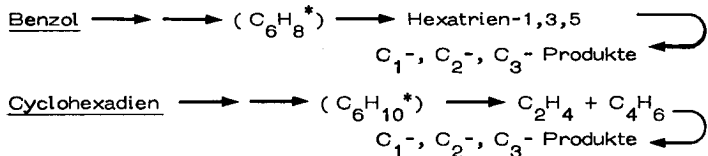
4. Im 1. Reaktionsschritt wird das Cyclohexadienylradikal gebildet. Wegen der Ueberlappung durch das  $^{13}\text{C}$ -Isotop von Benzol konnte es im Massenspektrum nicht direkt nachgewiesen werden. Die Reaktion H + Hexadeuterobenzol zeigte, dass das Benzol zum Teil wieder zurückgebildet wird.

5. Hauptprodukte der Reaktion  $H + \text{Benzol}$  ( $P = 0,3 - 0,5 \text{ Torr}$ ) sind Methan, Aethan und Aethylen. Es werden weniger als 5% hydrierte  $C_6$ -Verbindungen und keine Dimeren ( $< 0,1\%$ ) gebildet.
6. Zur Abklärung des Reaktionsmechanismus wurden die H-Atom-Reaktionen mit Cyclohexadien-1,3, Cyclohexadien-1,4, Hexatrien-1,3,5, Cyclohexen und Cyclohexan separat untersucht. Die Produkte sind :

$H + C_6H_8$	Cyclohexen, Cyclohexan ( ca. 35 % )
(alle Isomeren)	$C_2^-$ , $C_3^-$ Produkte ( ca. 50 % )
	Methan ( ca. 15 % )
$H + \text{Cyclohexen}$	Cyclohexan ( ca. 95 % )
	Rest : Methan, $C_2^-$ , $C_3^-$ Produkte
$H + \text{Cyclohexan}$	keine Reaktion unter den gleichen Reaktionsbedingungen

7. Die unterschiedliche Produktverteilung von  $H + \text{Benzol}$  und  $H + \text{Cyclohexadien}$  kann durch zwei verschiedene Mechanismen erklärt werden :

1) verschiedene Zerfallsmechanismen



- 2) Teilweise gleicher Reaktionsweg mit unterschiedlichen Zerfallswahrscheinlichkeiten wegen der Anhäufung von Ueberschussenergien aus mehreren exothermen Reaktionsschritten ( langsame Stossdesaktivierung durch das Verdünnungsgas Helium ).