

Die Bildungsenthalpie des Allyl- und Methallyl-Radikals

Wolfgang R. Roth*, Frank Bauer, Arndt Beitat, Thomas Ebbrecht und Michael Wüstefeld

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

Eingegangen am 16. Januar 1991

Key Words: Shock tube technique / Oxygen scavenger / Heat of formation / Allyl resonance energy / Radical disproportionation

The Heat of Formation of the Allyl and Methallyl Radical

The decomposition of 1,5-hexadiene (**1**), 2-methyl-1,5-hexadiene (**7**), and 2,5-dimethyl-1,5-hexadiene (**5**) into allyl- (**2**) and methallyl radicals (**6**) was studied by means of the shock tube technique with and without oxygen as scavenger. From these data and from the temperature dependence of the equilibria

$1 \rightleftharpoons 2$ and $5 \rightleftharpoons 6$, measured between 600 and 800 °C, the heat of formation of the allyl (**2**) and methallyl radical (**6**) as well as the activation parameters for the recombination and disproportionation of these radicals have been deduced.

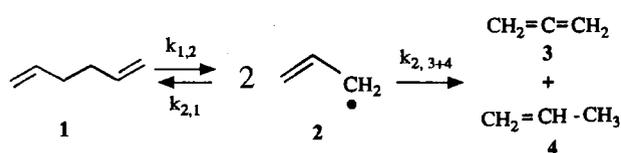
Spätestens seit der Popularisierung von Kraftfeld-Rechnungen ist der Bedarf an präzisen thermochemischen Daten offenkundig, da die Qualität dieser Rechnungen unmittelbar von der Güte der zur Parametrisierung benutzten Werte abhängt. Eine besondere Herausforderung stellen dabei kurzlebige Intermediate dar, die mit konventionellen kalorischen Methoden naturgemäß nicht bestimmt werden können. Die vorliegende Arbeit hat die Bestimmung der Bildungsenthalpien des Allyl- und Methallyl-Radikals sowie der Aktivierungsparameter ihrer Rekombinations- und Disproportionierungs-Reaktionen zum Inhalt.

Sauerstoff ist bereits früher als Abfänger freier Radikale verwendet worden³. Sein Einsatz ist jedoch auf jene Fälle beschränkt, bei denen die Bildung der freien Radikale (Gl. 1) wesentlich schneller erfolgt als der für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen verantwortliche Initiationsprozeß (Gl. 2). Wie die Untersuchungen von Walker³ vermuten lassen, ist das bei Reaktionen mit Dissoziationsenergien < 60 kcal/mol gegeben.



1. Sauerstoff-Abfang-Technik

1,5-Hexadien (**1**) zerfällt beim Erhitzen in der Gasphase in zwei Allyl-Radikale (**2**), die bevorzugt rekombinieren, bei höheren Temperaturen aber auch konkurrierend zu Allen (**3**) und Propen (**4**) disproportionieren.



Der Zerfall von **1** ist wiederholt kinetisch untersucht worden, wobei teilweise jedoch sehr divergierende Resultate erzielt wurden¹⁾ (s. Tab. 6). Das Problem liegt in der Abfangreaktion der intermediären Allyl-Radikale. Nur wenn die Rekombination der Allyl-Radikale quantitativ unterdrückt wird, kann $k_{1,2}$ genau bestimmt werden. Mit dem von den meisten Autoren gebrauchten Abfänger Toluol wird unter den Reaktionsprodukten jedoch nach wie vor Allen und Propen gefunden, womit ein unvollständiges Abfangen der Allyl-Radikale angezeigt wird. Wir haben deswegen nach einem reaktiveren Abfänger gesucht und haben Sauerstoff gewählt, von dem bekannt ist, daß er stoßkontrolliert mit freien Radikalen reagiert²⁾.

Um zu überprüfen, ob diese Bedingungen beim 1,5-Hexadien vorliegt, haben wir den Zerfall von **1** in Gegenwart steigender Sauerstoff-Konzentrationen verfolgt. Im Hinblick auf die hohe Reaktionstemperatur haben wir hierbei die „Single-Pulse“-Stoßrohr-Technik⁴⁾ verwendet. Die Apparatur und die Verfahrensweise war dabei die gleiche wie in Lit.⁵⁾ Wie Abb. 1 erkennen läßt, steigt die Zerfallsgeschwindigkeit des 1,5-Hexadiens mit der Sauerstoff-Konzentration an und erreicht schließlich einen Grenzwert, der invariant gegen eine weitere Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration ist. Die Beobachtung dieses Plateaus haben wir als Ausdruck einer quantitativen Abfangreaktion der Allyl-Radikale gedeutet. Die Tatsache, daß dieser Grenzwert auch bei sehr hohen Sauerstoff-Konzentrationen nicht abfällt, macht deutlich, daß das Substrat selbst unter den Reaktionsbedingungen gegen Sauerstoff resistent ist.

Die Messung der in Abb. 1 dargestellten Geschwindigkeitskonstanten erfolgte komparativ⁴⁾ mit Cycloheptatrien als Referenz. Die unter den Reaktionsbedingungen vorliegende Sauerstoff-Konzentration wurde dabei aus dem mit Hilfe von Druckaufnehmern aufgezeigten Druckprofil der Reaktion berechnet.

Die in Abb. 1 wiedergegebenen Daten beziehen sich auf eine Reaktionstemperatur von 727 °C. Dabei wurde so vorgegangen, daß bei jeder Sauerstoff-Konzentration eine Serie

von mindestens 4 Messungen in dem angestrebten Temperaturbereich durchgeführt wurde, deren Interpolation auf 727°C die in Abb. 1 angegebenen Werte lieferten.

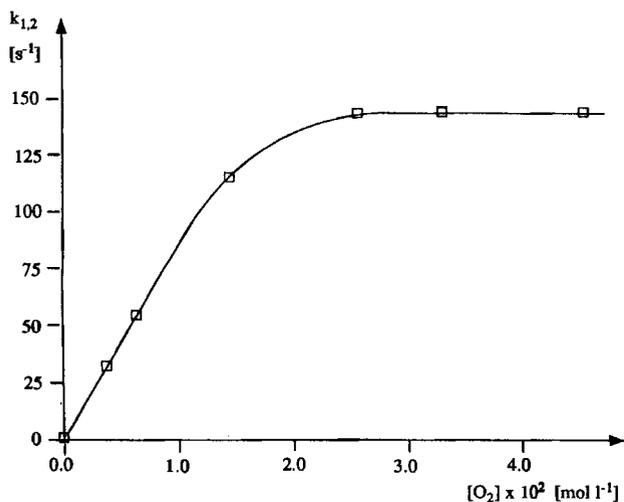


Abb. 1. Sauerstoff-Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von 1 bei 727°C

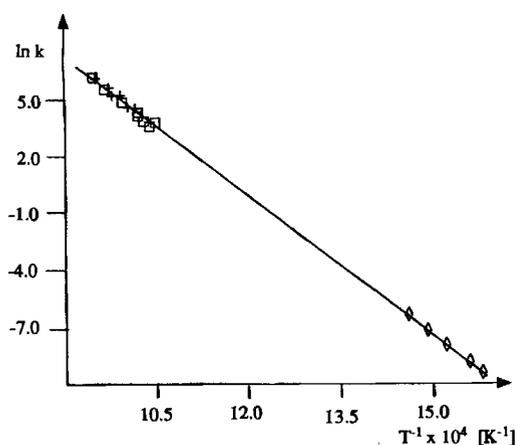


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Cycloheptatrien \rightarrow Toluol-Umlagerung in Sauerstoff (+), Luft (\square) und in Abwesenheit von Sauerstoff (\diamond)

Essentiell für die korrekte Berechnung der Temperatur bei obigen Messungen ist der Nachweis, daß die als Referenz benutzte Cycloheptatrien \rightarrow Toluol-Umlagerung durch die Anwesenheit des Sauerstoffs nicht beeinflusst wird. Hierzu wurde die Referenzreaktion in Luft sowie Sauerstoff (jeweils 1 atm) im Temperaturbereich von 677 bis 767°C untersucht. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit der Absolutmethode⁴⁾. In Abb. 2 sind die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten zusammen mit Daten der Literatur^(6a), die konventionell unter Ausschluß von Sauerstoff ermittelt worden waren, aufgetragen. Wie zu erkennen, hat der Sauerstoff keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion.

Die für eine vollständige Abfangreaktion der Allyl-Radikale erforderliche hohe Sauerstoff-Konzentration (>1 atm) (s. Abb. 1) scheint auf den ersten Blick nicht mit der Vor-

stellung einer stoßkontrollierten Abfangreaktion im Einklang zu stehen. Verständlich werden diese Reaktionsbedingungen jedoch, wenn man berücksichtigt, daß das primäre Peroxy-Radikal bei der Reaktionstemperatur von >600°C im Gleichgewicht mit dem Allyl-Radikal vorliegt^{2b)}, und die Geschwindigkeit der Abfangreaktion durch die Sekundärreaktionen des Peroxy-Radikals bestimmt wird.

Nachdem nun die für eine vollständige Abfangreaktion der Allyl-Radikale erforderliche Sauerstoff-Konzentration bekannt war, wurde bei dieser Sauerstoff-Konzentration der 1,5-Hexadien-Zerfall untersucht. Die Reaktion wurde bei 21 Temperaturen zwischen 700 und 800°C mit Cycloheptatrien als Referenz verfolgt. Neben Toluol wurde jetzt Benzol gebildet (bis zu 20% des Cycloheptatriens), was eine Reaktion der Referenz mit den Peroxy-Radikalen andeutet, und durch Zusatz eines 40fachen Xylol-Überschusses (zum Abfangen der Peroxy-Radikale) unterdrückt werden konnte. Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 1 aufgelistet. Ihre Temperaturabhängigkeit läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung (3) beschreiben, wobei sich die Fehlerangaben, wie bei allen Fehlern in dieser Arbeit, auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen.

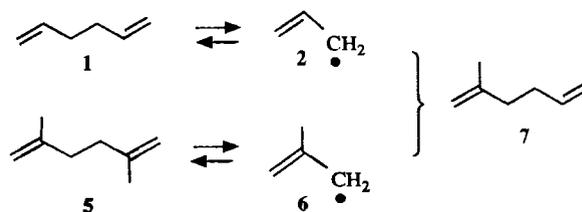
$$k_{1,2} = (6.17 \pm 2.1) \cdot 10^{14} \cdot \exp[-(57.7 \pm 0.6) \text{kcal mol}^{-1}/RT] \text{s}^{-1} \quad (3)$$

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion 1 \rightarrow 2

T [°C]	680.7	699.8	702.0	706.5	708.6	725.6	728.9	741.8	742.5
$k_{1,2}$ [s ⁻¹]	3.689	6.737	7.331	8.731	9.150	14.72	16.25	23.12	24.20
T [°C]	752.3	752.7	754.3	758.1	758.5	763.7	773.9	788.7	794.3
$k_{1,2}$ [s ⁻¹]	31.09	31.59	32.84	37.93	37.03	42.38	54.97	83.95	98.76

Bei der Auswertung der obigen Daten wurde eine quantitative Abfangreaktion der Allyl-Radikale durch Sauerstoff unterstellt. Im Hinblick auf die Bedeutung der Annahme haben wir versucht, den kinetischen Nachweis durch Kreuzexperimente abzusichern.

Erhitzt man Gemische von 1 und 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien (5) auf Temperaturen von 700°C, dann kommt es zur Bildung von 2-Methyl-1,5-hexadien (7), dem Rekombinationsprodukt aus Allyl- (2) und Methallyl-Radikal (6).



Wird diese Reaktion unter Stoßrohrbedingungen in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt, dann beobachtet man, daß das Kreuzprodukt 7 mit steigender Sauerstoff-Konzentration abnimmt und bei der zuvor für eine quantitative Abfangreaktion des Allyl-Radikals ermittelten Sauerstoff-

Konzentration praktisch verschwindet. In der Tat findet also eine vollständige Abfangreaktion der Allyl-Radikale durch Sauerstoff statt.

Mit der Sauerstoff-Abfang-Technik wurden dann auch die Dissoziationsenergien von 2-Methyl- (7) und 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien (5) bestimmt. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 2 und 3 aufgelistet. Ihre Temperaturabhängigkeit wird durch die Arrhenius-Gleichungen (4) und (5) beschrieben.

$$k_{7,2+6} = (3.7 \pm 0.6) \cdot 10^{14} \cdot \exp[-(56.2 \pm 0.3) \text{ kcal mol}^{-1}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (4)$$

$$k_{5,6} = (6.0 \pm 1.6) \cdot 10^{14} \cdot \exp[-(57.1 \pm 0.5) \text{ kcal mol}^{-1}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (5)$$

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $7 \rightarrow 2 + 6$

T [°C]	686.4	696.8	703.3	724.5	726.2	727.8	729.5
$k_{7,2+6}$ [s ⁻¹]	57.75	81.40	98.96	178.2	188.4	201.5	207.8
T [°C]	739.6	739.6	749.7	751.5	751.6	754.6	760.0
$k_{7,2+6}$ [s ⁻¹]	275.0	276.2	367.6	380.4	379.6	415.4	482.7
T [°C]	763.7	764.2	772.0	776.1	784.0	800.6	
$k_{7,2+6}$ [s ⁻¹]	534.7	531.8	658.7	739.1	891.7	1334.	

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $5 \rightarrow 6$

T [°C]	690.2	700.6	713.7	714.8	717.8	719.3	725.7
$k_{5,6}$ [s ⁻¹]	64.97	90.27	134.5	141.8	152.1	156.5	194.6
T [°C]	726.5	729.5	737.5	748.0	755.0	758.6	760.1
$k_{5,6}$ [s ⁻¹]	193.6	218.6	271.8	360.4	437.8	469.1	499.3
T [°C]	762.4	762.9	773.5	782.6	794.3		
$k_{5,6}$ [s ⁻¹]	539.4	536.9	726.8	887.1	1195.		

2. Disproportionierung

Um aus der Dissoziationsenergie von 1 bzw. 5 die Bildungsenthalpie der Allyl-Radikale 2 bzw. 6 abzuleiten, ist die Kenntnis der Rekombinationsenthalpien der Allyl-Radikale erforderlich. Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen ist wiederholt gemessen worden⁷, jedoch bei wesentlich tieferen Temperaturen (s. Tab. 4). Wir haben deswegen die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte $1 \rightleftharpoons 2$ und $5 \rightleftharpoons 6$ bestimmt, was jedoch nicht ohne Kenntnis der Disproportionierungs-Reaktion der Allyl-Radikale möglich ist.

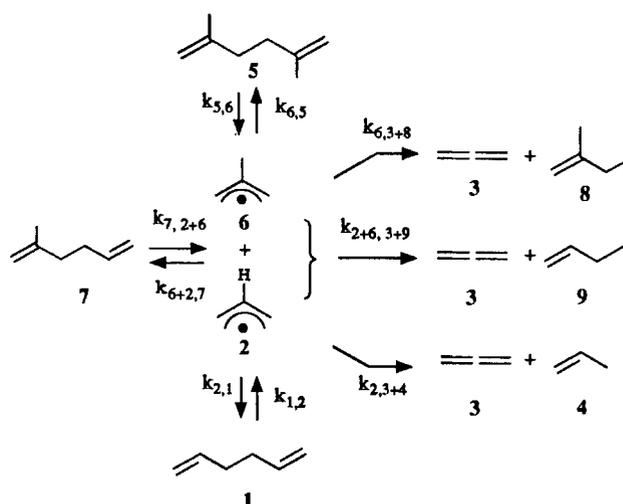
Die kinetische Analyse des Hexadien-Zerfalls erlaubt, die Geschwindigkeit der Disproportionierung der Allyl-Radikale selbst nicht zu bestimmen. Was ermittelt werden kann, ist nur das Verhältnis von Rekombinations-/Disproportionierungs-Geschwindigkeit, d.h., die Differenz der Aktivie-

rungsparameter der das Radikal flankierenden Übergangszustände.

Beim Allyl-Radikal 2 besteht die Disproportionierung in einer Wasserstoff-Übertragung, die zu Allen (3) und Propen (4) führt⁸. Beim Methallyl-Radikal (6) wird in analoger Weise eine Methyl-Gruppe übertragen, die Allen (3) und 2-Methyl-1-buten (8) liefert, und 2 und 6 reagieren unter Methyl-Gruppenübertragung zu Allen (3) und 1-Buten (9). Eine Wasserstoff-Übertragung wird hier nicht beobachtet.

Für die Bestimmung der einzelnen Geschwindigkeitsverhältnisse wurde die Thermolyse der Hexadiene 1, 5 und 7 im Stoßrohr im Temperaturbereich zwischen 650 und 900 °C verfolgt. Die Messungen wurden mit der Direkten Methode⁴ vorgenommen, da keine Referenzreaktion gefunden werden konnte, die gegenüber den intermediär gebildeten Allyl-Radikalen inert war und eine komparative⁴ Bestimmung der Temperatur zugelassen hätte. Die Massenbilanz der Disproportionierungs-Reaktion war in allen Fällen > 98%. Die Auswertung erfolgte durch Simulation, wobei der in Schema 1 formulierte Reaktionsverlauf an die ermittelten Daten mit Hilfe einer Simplex-Routine⁹ angepaßt wurde. Neben den jeweils 20 Werten, die ausgehend von 1, 5 und 7 verwendet wurden, enthielt der Datensatz das Ergebnis von 20 weiteren Thermolysen, bei denen von Gemischen aus 5 und 1 ausgegangen wurde.

Schema 1. Thermolyse der Hexadiene 1, 5 und 7



Wie oben erwähnt, kann die Analyse der Zerfallsreaktion von 1, 5 und 7 nur für die Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,2}$, $k_{5,6}$ und $k_{7,2+6}$ diskrete Werte liefern. Alle anderen Geschwindigkeitskonstanten in Schema 1 fallen als Geschwindigkeitsverhältnisse an. Bei der Simulation sind wir so vorgegangen, daß wir diese Geschwindigkeiten alle auf die Rekombination des Allyl-Radikals ($k_{2,1}$) bezogen haben, die als fiktive Konstante vorgegeben wurde. Wird für diese Konstante der in Kap. 3 abgeleitete Wert eingesetzt, dann ergeben sich für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten die Arrhenius-Gleichungen (6)–(10). Die mittlere Abweichung

der einzelnen Meßwerte von dem mit diesen Geschwindigkeitskonstanten simulierten Schema 1 betrug $\pm 0.5\%$.

$$k_{6,5} = 9.8 \cdot 10^9 \cdot \exp[-(0.0 \text{ kcal mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1} \quad (6)$$

$$k_{2+6,7} = 3.9 \cdot 10^{10} \cdot \exp[-(0.0 \text{ kcal mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1} \quad (7)$$

$$k_{6,3+8} = 4.8 \cdot 10^{10} \cdot \exp[-(6.3 \text{ kcal mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1} \quad (8)$$

$$k_{2,3+4} = 3.4 \cdot 10^{10} \cdot \exp[-(9.4 \text{ kcal mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1} \quad (9)$$

$$k_{2+6,3+9} = 2.8 \cdot 10^{10} \cdot \exp[-(5.6 \text{ kcal mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1} \quad (10)$$

Die für die Dissoziation von **1**, **5** und **7** ermittelten Geschwindigkeitskonstanten stimmen, wie die Arrhenius-Gleichungen (3a), (4a) und (5a) zeigen, befriedigend mit den zuvor durch Sauerstoff-Abfang-Experimente bestimmten Werten überein.

$$k_{1,2} = 1.6 \cdot 10^{15} \cdot \exp[-(57.6 \text{ kcal mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1} \quad (3a)$$

$$k_{7,2+6} = 1.9 \cdot 10^{15} \cdot \exp[-(56.6 \text{ kcal mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1} \quad (4a)$$

$$k_{5,6} = 8.6 \cdot 10^{14} \cdot \exp[-(56.7 \text{ kcal mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1} \quad (5a)$$

Bemerkenswert ist die sehr glatte Methyl-Gruppenübertragung bei der Disproportionierung von **6** [Gl. (8) und (10)], die in der Chemie freier Radikale unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden ist. Die gegenüber der Wasserstoff-Übertragung deutlich geringere Aktivierungsenergie (6 vs. 9 kcal mol⁻¹) wird verständlich, wenn man einen frühen Übergangszustand annimmt, bei der die niedrigere Dissoziationsenergie der C-C- gegenüber der C-H-Bindung zum Tragen kommt. Die allgemeine Bedeutung dieser Reaktion und ihre Stereochemie werden der Gegenstand einer späteren Arbeit sein.

3. Gleichgewichtsmessungen

Die Rekombinationsenthalpie der Allyl-Radikale **2** und **6** sollte durch Gleichgewichtsmessungen bestimmt werden. Im Hinblick auf die große Enthalpie-Differenz der Gleichgewichtspartner **1** und **2** bzw. **5** und **6** waren meßbare Gleichgewichtskonzentrationen der Allyl-Radikale jedoch nur bei sehr hohen Temperaturen zu erwarten. Die Methode der Wahl für diese Messungen war daher wieder die Stoßrohr-Technik.

Wir haben diesmal ein Stoßrohr mit einem optischen Analysensystem verwendet, dessen Aufbau im experimentellen Teil beschrieben ist. Grundlage dieser Untersuchungen ist das langwellige Absorptionsmaximum der Allyl-Radikale, das ohne Störung durch das Spektrum der Dimeren (**1** bzw. **5**) beobachtet werden kann. Gemessen wurde die durch die Allyl-Radikale während der Thermolyse bedingte Änderung der Transmission. Je nach Temperaturbereich ergeben sich hierbei drei Typen von Diagrammen. Bei tiefen Temperaturen beobachten wir die zeitabhängige Bildung der Allyl-Radikale (s. Abb. 3, oben), bei mittleren Temperaturen die schnelle Einstellung der Gleichgewichtskonzentration (s. Abb. 3, Mitte) und bei hohen Temperaturen die

zeitabhängige Abnahme dieser Gleichgewichtskonzentration aufgrund der jetzt eintretenden Disproportionierung (s. Abb. 3, unten). Entsprechend können wir in den Tieftemperatur-Diagrammen die Dissoziation, im mittleren Tem-

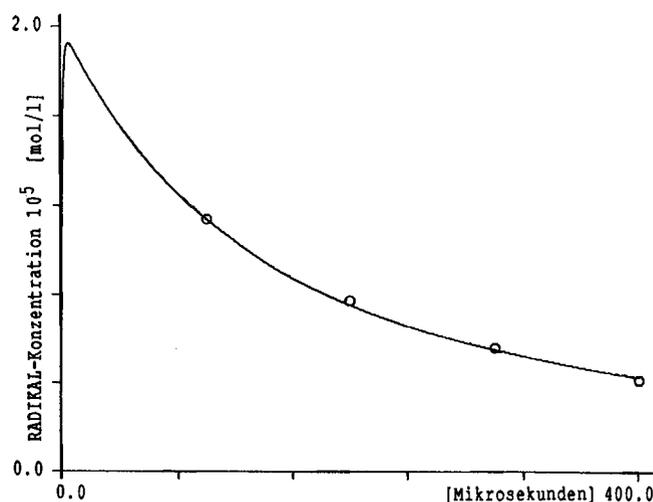
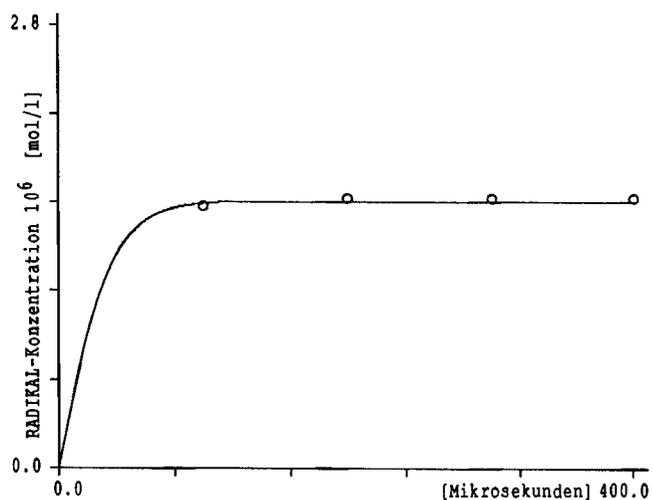
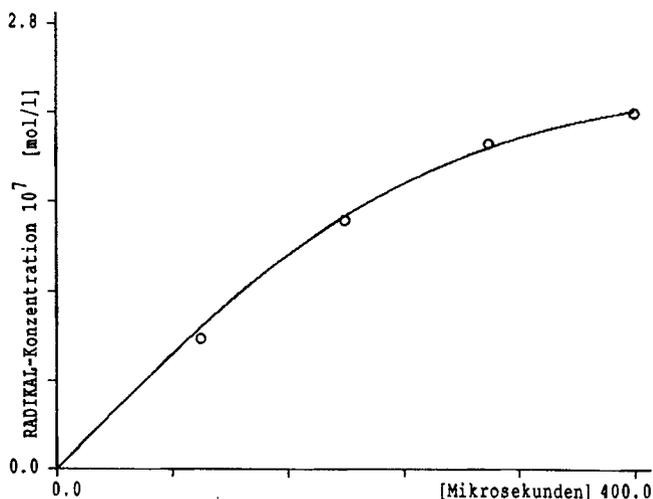


Abb. 3. Konzentrationsänderung des Allyl-Radikals **2** bei der Thermolyse von **1** bei 649°C (oben), 777°C (Mitte) und 1077°C (unten)

peraturbereich das Gleichgewicht und in den Hochtemperatur-Werten die Disproportionierung verfolgen.

Wie aus den publizierten UV-Spektren des Allyl-¹¹⁾ und Methallyl-Radikals^{11c,7e)} erkennbar ist, zeigen diese eine starke Temperaturabhängigkeit. Für die Auswertung der obigen Daten muß daher als erstes jeweils überprüft werden, inwieweit sich die Extinktionskoeffizienten im Meßbereich ändern.

Hierzu wurden mit $k_{2,1} = 1.2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ^{7d)} und den Arrhenius-Gleichungen (3)–(10) die nach Schema 1 zu erwartenden Gleichgewichtswerte für **2** und **6** berechnet. Mit diesen Werten und den zwischen 210 und 250 nm durch Punkt-für-Punkt-Messung ermittelten Transmissionen wurden dann für jeweils zwei bzw. drei Temperaturen (767, 967 bzw. 687, 777, 887 °C) die Absorptionskurven der Allyl-Radikale **2** und **6** ermittelt. Diese schneiden sich beim Allyl-Radikal (**2**) bei 231 nm (s. Abb. 4), und beim Methallyl-Radikal (**6**) bei 242 nm. Die hier beobachteten „isobestischen“ Punkte sind jeweils geringfügig (ca. 3 nm) gegenüber den analogen Schnittpunkten verschoben, die beim Vergleich der UV-Spektren von „heißen“ und „relaxierten“ Allyl-Radikalen beobachtet werden^{11c)}. Bei diesen Wellenlängen ist also der Extinktionskoeffizient im Meßbereich jeweils invariant gegen die Temperatur.

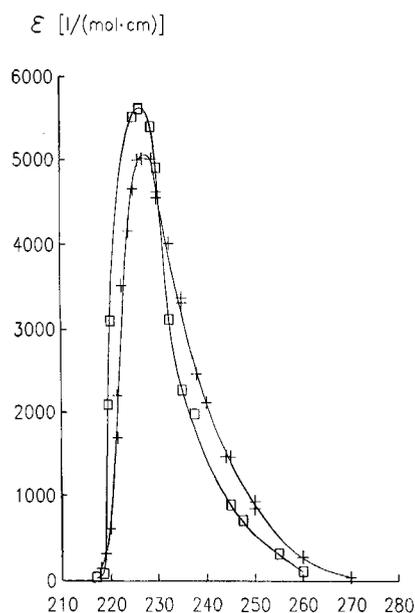


Abb. 4. Absorptionsspektrum von **2** bei 767 (+) und 967 °C (□)

Bei den Wellenlängen der „isobestischen“ Punkte wurde dann die zeitabhängige Änderung der Transmission der Allyl-Radikale verfolgt, wobei ausgehend von **1** die Reaktion bei 17 Temperaturen (748–1136 °C) und ausgehend von **5** bei 20 Temperaturen (649–824 °C) untersucht wurde. An diese Transmissionsänderungen wurde dann durch Simplex-Optimierung⁹⁾ der in Schema 1 formulierte Reaktionsverlauf angepaßt, wobei die Geschwindigkeitskonstanten der

Dissoziation und Disproportionierung den Arrhenius-Gleichungen (3a), (5a), (8) und (9) entnommen wurden und $k_{2,1}$, $k_{6,5}$ sowie die jeweiligen Extinktionskoeffizienten die Variablen waren. Repräsentative Beispiel für die Güte der Anpassung sind in Abb. 3 wiedergegeben. Die mittlere Abweichung der experimentellen und berechneten Werte betrug ± 2.9 bzw. 3.0%, was die gute Übereinstimmung mit den zuvor abgeleiteten Arrhenius-Gleichungen zeigt.

Die für **2** und **6** ermittelten Extinktionskoeffizienten

$$\varepsilon(231 \text{ nm}) (\mathbf{2}) = 4252 \pm 970 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\varepsilon(242 \text{ nm}) (\mathbf{6}) = 5887 \pm 1161 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

kommen den von Nakashima et al.^{11a)} für die „relaxierten“ Allyl-Radikale bei diesen Wellenlängen angegebenen Werten (5800 bzw. 8800 $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) nahe.

Die gesuchten Rekombinationsgeschwindigkeiten $k_{2,1}$ und $k_{6,5}$ lassen sich durch die Arrhenius-Gleichungen (11) und (6a) beschreiben, wobei letztere gut mit der zuvor durch Produktanalyse abgeleiteten Gleichung (6) übereinstimmt. Der durch Signifikanzanalyse¹⁰⁾ für die Geschwindigkeitskonstanten ermittelte Fehler liegt bei $\pm 10\%$, was eine Unsicherheitsgrenze von bis zu 1.5 kcal/mol für die Aktivierungsenergie bedingt.

$$k_{2,1} = 9.0 \cdot 10^9 \cdot \exp[-(0.0 \text{ kcal mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1} \quad (11)$$

$$k_{6,5} = 9.8 \cdot 10^9 \cdot \exp[-(0.0 \text{ kcal mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1} \quad (6a)$$

Die Rekombinationsgeschwindigkeit von Allyl-Radikalen ist wiederholt gemessen worden (s. Tab. 4). Wie diese Daten ausweisen, besitzt die Reaktion in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei anderen Radikalen¹²⁾ keine Temperaturabhängigkeit. Dieser Befund wird durch die Arrhenius-Gleichungen (11) und (6a) erhärtet, wobei die jetzt vorliegenden Meßwerte einen Bereich von mehr als 1000 °C umspannen.

Tab. 4. Rekombinationsgeschwindigkeit von Allyl-Radikalen

	Methode	T [°C]	k [$\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	Lit.
2	Blitzlichtphotolyse	25	$8.5 \cdot 10^9$	7a)
2	VLPP ^{a)}	350	$6.5 \cdot 10^9$	10)
2	Blitzlichtphotolyse	20–300	$1.2 \cdot 10^{10}$	7d)
2	Stoßrohr	750–1100	$9.0 \cdot 10^9$	diese Arbeit
6	Blitzlichtphotolyse	22	$2.6 \cdot 10^{10}$	7e)
6	Stoßrohr	650–825	$9.8 \cdot 10^9$	diese Arbeit

^{a)} VLPP: very low-pressure pyrolysis.

4. Bildungsenthalpien

Für die Berechnung der Bildungsenthalpien der Allyl-Radikale stehen einmal mit den Arrhenius-Gleichungen (3a) und (11) bzw. (5a) und (6a) die jeweiligen Gleichgewichtskonstanten und deren Temperaturabhängigkeit zur Verfügung, aus denen mit der van't-Hoff-Beziehung (Gl. 12) dann die Reaktionsenthalpien berechnet werden können („Second-Law“-Methode)¹³⁾.

$$RT \ln K_p = -\Delta H_p + T\Delta S_p \quad (12)$$

$$\Delta H_p = E_a(1) - E_a(-1) + \Delta nRT \quad (13)$$

Die mit Gleichung (13) berechneten Werte beziehen sich auf die mittleren Reaktionstemperaturen von 754 bzw. 740 °C, die mit den in Lit.¹³⁾ angegebenen C_p -Inkrementen auf 25 °C korrigiert wurden. Aus den hierbei erhaltenen Reaktionsenthalpien ergibt sich mit der bekannten Bildungsenthalpie von 1,5-Hexadien (1)¹⁴⁾ direkt die Bildungsenthalpie des Allyl-Radikals (2) (s. Tab. 5). Die Bildungsenthalpie von 5 ist nicht bekannt und wurde Kraftfeld-Rechnungen entnommen, wobei wir das MM2-Kraftfeld¹⁵⁾ benutzt haben. Die angegebenen Fehlergrenzen sind durch die zugrundeliegende Aktivierungsenergien und Bildungsenthalpien vorgegeben, wobei zu berücksichtigen ist, daß die kinetische Analyse nur statistische aber keine systematischen Fehler berücksichtigt.

Tab. 5. Bildungsenthalpien [kcal mol⁻¹] der Allyl-Radikale 2 und 6

„Second-Law“-Methode	
$\Delta H_p(2,1)(25^\circ\text{C}) = 59.6 \pm 0.7^{\text{a}}$	$\Delta H_p(6,5)(25^\circ\text{C}) = 58.7 \pm 0.6^{\text{b}}$
$\Delta H_f^\circ(1) = 20.1 \pm 0.2^{\text{14)}$	$\Delta H_f^\circ(5) = 2.3 \pm 0.5^{\text{c}}$
$\Delta H_f^\circ(2) = 39.9 \pm 0.5$	$\Delta H_f^\circ(6) = 30.5 \pm 0.6^{\text{d}}$
„Third-Law“-Methode	
$K_c(2,1)(754^\circ\text{C}) = 9.80 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$	$K_c(6,5)(740^\circ\text{C}) = 5.12 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$
$\Delta S_p(2,1)(754^\circ\text{C}) = 34.8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\Delta S_p(6,5)(740^\circ\text{C}) = 33.1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\Delta H_p(2,1)(25^\circ\text{C}) = 59.62^{\text{a}}$	$\Delta H_p(6,5)(25^\circ\text{C}) = 58.42^{\text{b}}$
$\Delta H_f^\circ(2) = 39.9 \pm 0.6^{\text{e}}$	$\Delta H_f^\circ(6) = 30.4 \pm 0.6^{\text{e}}$

^{a)} Korrektur 754 → 25 °C: 0.03 kcal mol⁻¹. — ^{b)} Korrektur 740 → 25 °C: 0.04 kcal mol⁻¹. — ^{c)} Fehler s. Lit.¹⁵⁾. — ^{d)} Ausgehend von Gl. (5) statt (5a) ergeben sich für $\Delta H_f^\circ(6) = 30.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. — ^{e)} Fehlerabschätzung s. Lit.^{13a)}, S. 8.

Eine zweite Möglichkeit der Auswertung bietet die „Third-Law“-Analyse, bei der berücksichtigt wird, daß die Entropie für nicht allzugroße Moleküle heute mit hoher Genauigkeit berechnet werden kann^{13,16)}, so daß die Gleichgewichtskonstante nur bei einer Temperatur bekannt sein muß und sich die Reaktionsenthalpie unmittelbar aus Gleichung (12) ergibt. Bei dieser Vorgehensweise umgeht man die Unsicherheit, die die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten mit sich bringt. Die jeweils für den Bereich der mittleren Meßtemperatur mit den Arrhenius-Gleichungen (3a) und (11) bzw. (5a) und (6a) sich ergebenden Gleichgewichtskonstanten sind mit den zugehörigen Reaktionsentropien, die aus Inkrementen berechnet wurden¹³⁾, in Tab. 5 aufgeführt. Die hiermit nach Gleichung (12) berechneten Reaktionsenthalpien weichen nach Korrektur auf 25 °C nur unwesentlich von den zuvor abgeleiteten Werten ab (s. Tab. 5). Was die Fehlergrenzen angeht, so sind diese jetzt durch die Unsicherheit des Gleichgewichtswertes und der berechneten Entropie gegeben. Wie bei der „Second-Law“-Methode werden systematische Fehler hierbei jedoch nicht erfaßt.

Wenngleich auch nicht exakt quantifizierbar, so können größere systematische Fehler für die hier angegebenen Werte („Second-Law“- sowie „Third-Law“-Methode) ausgeschlossen werden, handelt es sich doch um das Ergebnis von drei unabhängigen Messungen: Abfang-, Gleichgewichts- und Kreuzexperimente.

In Tab. 6 und 7 sind die in dieser Arbeit ermittelten Bildungsenthalpien der Allyl-Radikale den Literaturwerten gegenübergestellt. Ohne im einzelnen auf diese Werte einzugehen, sei daran erinnert, daß neben den eingangs erwähnten unvollständigen Abfangreaktionen bei der Toluol-Carrier-Methode ein Teil der Diskrepanzen auf heute überholte Bildungsenthalpien der konkurrierend gebildeten Radikale basiert¹⁸⁾. Auch die durch die Iod-Gleichgewichts-Methode gewonnenen Werte dürften aufgrund der neueren Arbeiten von Gutman korrekturbedürftig sein¹⁸⁾.

Tab. 6. Bildungsenthalpie [kcal mol⁻¹] des Allyl-Radikals 2

Methode	Substrat	$\Delta H_f^\circ(\text{g})(2)$	Lit.
Pyrolyse	1-Buten	30.2	1950 ¹⁹⁾
Pyrolyse	Allylmethylsulfon	34.0	1961 ²⁰⁾
MS ^{a)}	1,5-Hexadien	33.0	1966 ^{1b)}
Iod-Gleichgewicht	Propen	43.6	1966 ²¹⁾
Pyrolyse	1,5-Hexadien	36.9	1967 ^{1c)}
Stoßrohr	4,4-Dimethyl-1-penten	39.0	1967 ²²⁾
Stoßrohr	4,4-Dimethyl-1-penten	37.9	1969 ²³⁾
VLPP ^{b)}	1,5-Hexadien	41.2	1969 ^{1c)}
Pyrolyse	1-Buten	38.4	1970 ²⁴⁾
Photoionisations-MS ^{a)}	Propen	38.4	1975 ²⁵⁾
Stoßrohr	1-Hexen	42.2	1978 ²⁶⁾
VLPP ^{b)}	1-Hexen	40.9	1979 ²⁷⁾
VLPP ^{b)}	1,5-Hexadien	39.1	1979 ^{1b)}
Iod-Gleichgewicht	Propen	39.4	1979 ²⁸⁾
Ionencyclotron	Propen	43.7	1980 ²⁹⁾
MS ^{a)}	Propen	39.5	1984 ³⁰⁾
Stoßrohr	1-Brompropen	41.5	1984 ³¹⁾
Brom-Gleichgewicht	Propen	44.5	1986 ³²⁾
Stoßrohr	1,5-Hexadien	39.9	diese Arbeit

^{a)} MS: Massenspektrometrie. — ^{b)} VLPP: very low-pressure pyrolysis.

Tab. 7. Bildungsenthalpie [kcal mol⁻¹] des Methallyl-Radikals 6

Methode	Substrat	$\Delta H_f^\circ(\text{g})(6)$	Lit.
Stoßrohr	2,4-Dimethyl-1-hexen	29.7	1973 ³³⁾
Pyrolyse	2-Methyl-1-buten	30.0	1977 ³⁴⁾
MS ^{a)}	2-Methyl-1-buten	28.6	1987 ³⁵⁾
Stoßrohr	2,5-Dimethyl-1,5-hexadien	30.5	diese Arbeit

^{a)} MS: Massenspektrometrie.

5. Allyl-Stabilisierungs-Energie

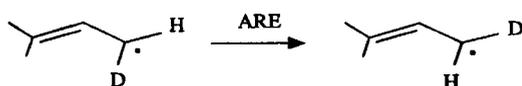
Die Allyl-Stabilisierungs-Energie (ASE) hat neben ihrer großen praktischen Bedeutung wegen ihres Bezugs zur Allyl-Resonanz-Energie (ARE) auch theoretisches Interesse. Ursprünglich wurde sie anschaulich als die Differenz der C—H-Dissoziationsenergie des Propans und Propens definiert³⁶⁾.



Ihrer Natur nach ist die ASE demnach ein Substituenteneffekt und könnte mit Methan als einheitlicher Bezugsgröße auch im Sinne einer isodesmischen Reaktion formuliert werden.



Die Allyl-Resonanz-Energie (ARE) dagegen ist, wie alle Resonanzenergien, eine konzeptionelle Größe, die den Energieunterschied zwischen dem delokalisierten und lokalisierten Bindungszustand des Allyl-Radikals beschreibt. Als Modell für das lokalisierte Allyl-Radikal hat Sustmann³⁷⁾ den Übergangszustand der geometrischen Isomerisierung des Allyl-Radikals vorgeschlagen, womit die ARE dann direkt mit der entsprechenden Rotationsenthalpie identisch wird.

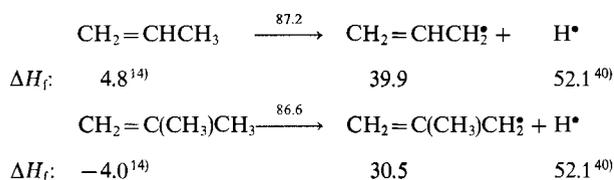


Im Hinblick auf den konzeptionellen Charakter der Resonanzenergie haben andere Autoren³⁸⁾ auf die Identifizierung des Modells mit einem physikalisch verifizierbaren Molekül verzichtet, und das Modell nur im Rahmen von Rechenverfahren definiert, womit die Resonanzenergie dann eine reine Rechengröße wird.

Eindeutig definiert ist also nur die ASE, wobei es nicht an Versuchen gefehlt hat, eine energetische Beziehung zwischen ASE und ARE herzustellen³⁹⁾.

Mit den zuvor ermittelten Bildungsenthalpien für die Radikale **2** und **6** ergeben sich nach Schema 2 für die C–H-Dissoziationsenergien des Propens und 2-Methylpropens 87.2 bzw. 86.6 kcal mol⁻¹.

Schema 2. Dissoziationsenergie [kcal mol⁻¹] von Propen und 2-Methylpropen



Geht man von einer Dissoziationsenergie von 100.6 ± 0.4 kcal mol⁻¹ für primäre Kohlenstoff-Atome aus^{18c)}, dann ergeben sich für die ASE die folgenden Werte nach Gleichung (15).

$$\text{ASE (2): } 100.6 - 87.2 = 13.4 \pm 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\text{ASE (6): } 100.6 - 86.6 = 14.0 \pm 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Als Unsicherheitsgrenze wurde hier die Wurzel aus der Summe der Fehlerquadrate der Bildungsenthalpie der Radikale und der Dissoziationsenergie angesetzt.

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

Experimenteller Teil

Stoßrohr: Das für die Gleichgewichtsmessungen benutzte Stoßrohr war aus Aluminium gefertigt, hatte einen Innendurchmesser von 8 cm, einen Niederdruckteil von 380 und einen Hochdruckteil von 360 cm Länge. Der Niederdruckteil konnte auf $5 \cdot 10^{-3}$, der Hochdruckteil auf 10^{-1} Torr evakuiert werden. Die Leckrate der Apparatur war $< 5 \cdot 10^{-4}$ Torr/min. Der Berstdruck wurde mit einem Federmanometer (Wika) mit Schleppzeiger registriert. Das Treibgas (Stickstoff oder Helium) wurde über ein Magnetventil eingelassen. Als Membrane dienten Hostaphan-Folien (Kalle-Hoechst) mit Folienstärken von 36–190 µm. Die Geschwindigkeit der Stoßfront wurde über vier Kistler-Quarzkristall-Druckaufnehmer (Typ 603 B) ermittelt, die 10, 60, 110 und 160 cm von der Endplatte entfernt montiert waren und deren verstärktes Signal (Ladungsverstärker: Kistler, Typ 5007) drei HP-Zeitmeßgeräte (Typ 5304 A) und ein HP-Gerät Typ 5315 A schalteten. Die ersten drei Geräte sind dabei so eingestellt, daß sie auf den Druckanstieg der einfallenden Welle reagieren (Trigger-Level: 100 mV), während das letzte Zeitmeßgerät durch den Druckanstieg der einfallenden Welle gestartet und den der reflektierten gestoppt wird (Trigger-Level: 500 mV). Die Analyse des Reaktionsgemischs erfolgte UV-spektroskopisch. Als Lichtquelle diente eine 200-Watt-Xenon-Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanovia 901 B 0011), als Analysator ein Monochromator (Jobin-Yvon H25), dessen Signal über einen Photomultiplier (RCA 1P28; Spannungsversorgung EMI PM28B) auf einem Oszillographen (Tectronix 7613, 100 MHz) aufgezeichnet wurde, oder nach A/D-Wandlung in digitaler Form (IMTEC, T3240-Karte) für die Weiterverarbeitung in einem PC zur Verfügung stand. Die Substratkonzentrationen wurden in einer Mischapparatur, wie in Lit.⁹⁾ beschrieben, durch Verdünnen mit Argon eingestellt. Das Mischsystem sowie das ganze Stoßrohr können bis zu Temperaturen von 80 °C aufgeheizt werden. Das erlaubt auch die

Tab. 8. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung Cycloheptatrien → Toluol

T [°C]	788.2	794.5	796.8	798.6	803.4	807.9	818.3
k [s ⁻¹]	1920	2000	2480	2420	2360	3300	3750
T [°C]	827.7	830.4	834.1	838.1	843.5	849.2	857.6
k [s ⁻¹]	4680	5210	5790	4590	7150	6630	6790
T [°C]	872.9	882.4	887.8	891.5	895.1	897.8	
k [s ⁻¹]	9980	16380	13410	17140	22430	15150	

Tab. 9. Aktivierungsparameter der Umlagerung Cycloheptatrien → Toluol

lg A	E _a [kcal mol ⁻¹]	Methode	Lit.
13.5	51.1	statische Gasphase	6a)
13.9	52.1	„stirred flow“	6b)
13.6	51.1	Stoßrohr	6c)
13.6	52.0	VLPP ^{a)}	6c)
13.5	50.0	Stoßrohr	6d)
13.4	49.8	Stoßrohr	6e)

a) VLPP: very low-pressure pyrolysis.

Untersuchung von schwerer flüchtigen Substanzen. Für die Berechnung der Reaktionstemperatur aus der Geschwindigkeit der Stoßwelle wurde das von Parrott⁴¹⁾ beschriebene Verfahren angewendet.

Testmessungen: Als Testsystem wurde die Umlagerung Cycloheptatrien → Toluol gewählt, deren Kinetik wiederholt untersucht worden ist⁶⁾. Die zwischen 788 und 898 °C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 8 aufgelistet. Ihre Temperaturabhängigkeit läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung (16) beschreiben, die sehr gut mit den in Tab. 9 zusammengestellten Lit.-Werten übereinstimmt.

$$k = (6.0 \pm 6.0) \cdot 10^{13} \cdot \exp\left\{-\left[(51.0 \pm 1.9) \text{ kcal mol}^{-1}\right]/RT\right\} \text{ s}^{-1} \quad (16)$$

CAS-Registry-Nummern

1: 592-42-7 / 2: 1981-80-2 / 5: 627-58-7 / 6: 15157-95-6 / 7: 4049-81-4

- 1) ^{1a)} D. J. Ruzicka, W. A. Bryce, *Can. J. Chem.* **38** (1960) 827. — ^{1b)} J. B. Homer, F. P. Lossing, *Can. J. Chem.* **44** (1966) 2211. — ^{1c)} R. J. Akers, J. J. Throssel, *Trans. Faraday Soc.* **63** (1967) 124. — ^{1d)} D. Nohara, T. Sakai, *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Develop.* **12** (1973) 322. — ^{1e)} D. M. Golden, N. A. Gac, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2136. — ^{1f)} M. Rossi, K. D. King, D. M. Golden, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1223.
- 2) ^{2a)} D. A. Parkes, *Int. J. Chem. Kin.* **9** (1977) 311; T. M. Lenhardt, C. E. McDade, K. D. Bayes, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 304; M. Keiffer, M. J. Pilling, M. J. C. Smith, *J. Phys. Chem.* **89** (1987) 6028 und dort zit. Lit. — ^{2b)} R. P. Rulz, K. D. Bayes, M. T. MacPherson, M. J. Pilling, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 1622; C. A. Morgan, M. J. Pilling, J. M. Tulloch, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **78** (1982) 1323.
- 3) G. M. Atri, R. R. Baldwin, G. A. Evans, R. W. Walker, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74** (1978) 366; *ibid.* **76** (1980) 825 und dort zit. Lit.
- 4) W. Tsang in *Shock Waves in Chemistry* (A. Lifshitz, Ed.), M. Dekker, New York 1981.
- 5) W. v. E. Doering, W. R. Roth, F. Bauer, R. Breuckmann, T. Ebbrecht, M. Herbold, R. Schmidt, H.-W. Lennartz, D. Lenoir, R. Boese, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1263.
- 6) ^{6a)} K. N. Klump, J. P. Chesick, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 130. — ^{6b)} W. C. Herndon, L. L. Lowry, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1922. — ^{6c)} B. J. Gaynor, R. G. Gilbert, K. D. King, J. C. Mackie, *Int. J. Chem. Kin.* **8** (1976) 695. — ^{6d)} S. H. Luu, L. Glänzer, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79** (1976) 855. — ^{6e)} D. C. Astholz, J. Troe, W. Wieters, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 5107.
- 7) ^{7a)} H. E. van den Bergh, A. B. Callear, *Trans. Faraday Soc.* **66** (1970) 2681. — ^{7b)} J. J. Throssel, *Int. J. Chem. Kin.* **4** (1972) 273. — ^{7c)} K. D. King, *Int. J. Chem. Kin.* **11** (1979) 1071. — ^{7d)} J. M. Tulloch, M. T. MacPherson, C. A. Morgan, M. J. Pilling, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3812. — ^{7e)} F. Bayrakceken, J. H. Brophy, R. D. Fink, J. E. Nicholas, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **69** (1973) 228.
- 8) Daneben werden auch 1,3-Butadien, 1-Buten, Ethylen und Acetylen gebildet, deren Summe ca. 10% des Allen/Propen-Anteils ausmacht und keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit zeigt. Bei der kinetischen Analyse wurde nicht zwischen [2 + 4]- und [3 + 3]-Disproportionierung differenziert.
- 9) S. N. Demming, S. L. Morgan, *Anal. Chem.* **45** (1973) 278(A).
- 10) J. A. Nelder, R. Mead, *Comput. J.* **7** (1965) 308.
- 11) ^{11a)} G. Maier, H. P. Reisenauer, B. Rohde, K. Denicke, *Chem. Ber.* **116** (1983) 732. — ^{11b)} H. E. van den Bergh, A. B. Callear, *Trans. Faraday Soc.* **66** (1970) 2681. — ^{11c)} N. Nkashima, K. Yoshihara, *Laser Chem.* **7** (1987) 177.
- 12) H. Adachi, N. Basko, D. G. L. James, *Int. J. Chem. Kin.* **12** (1980) 949; M. T. MacPherson, M. J. Pilling, M. J. C. Smith, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 2268; I. R. Slagle, D. Gutman, J. W. Davies, M. J. Pilling, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 2455; H. Hippler, J. Troe, *J. Phys. Chem., im Druck*.
- 13) ^{13a)} S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., John Wiley, New York 1976. — ^{13b)} H. E. O'Neil, S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kin.* **1** (1969) 221.
- 14) J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1970; J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London 1986.
- 15) N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127.
- 16) H. Hippler, J. Troe, *J. Phys. Chem., im Druck*.
- 17) $RT \ln K_p = -\Delta H_p + T\Delta S_p$ mit $K_p = K_c(R' T)^{\Delta n}$ wobei R' die ideale Gaskonstante in Einheiten von $\text{l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ist.
- 18) ^{18a)} J. J. Russel, J. A. Seetula, R. S. Timonen, D. Gutman, D. A. Nave, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3084. — ^{18b)} J. J. Russel, J. A. Seetula, D. Gutman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3092. — ^{18c)} D. Gutman, J. J. Russel, J. A. Seetula, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1347.
- 19) M. Szwarc, A. H. Shenon, *J. Chem. Phys.* **18** (1950) 237.
- 20) W. K. Busfield, K. J. Ivin, H. Mackle, P. A. G. O'Hare, *Trans. Faraday Soc.* **57** (1961) 1044, 1064.
- 21) D. M. Golden, A. S. Rodgers, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 3196.
- 22) W. Tsang, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 2817.
- 23) W. Tsang, *Int. J. Chem. Kin.* **1** (1969) 245.
- 24) A. B. Trenwith, *Trans. Faraday Soc.* **66** (1970) 2805.
- 25) S. E. Buttrill, Jr., A. D. Williamson, P. L. Breton, *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 1586.
- 26) W. Tsang, *Int. J. Chem. Kin.* **10** (1978) 1119.
- 27) K. D. King, *Int. J. Chem. Kin.* **11** (1979) 1071.
- 28) M. Rossi, D. M. Golden, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1230.
- 29) D. J. DeFrees, R. T. McIver, Jr., W. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3334.
- 30) J. C. Traeger, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Processes* **58** (1984) 259.
- 31) W. Tsang, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 2812.
- 32) T. S. Islam, *J. Bangladesh Acad. Sci.* **10** (1986) 135.
- 33) W. Tsang, *Int. J. Chem. Kin.* **5** (1973) 929.
- 34) A. B. Trenwith, S. P. Wrigley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **73** (1977) 817.
- 35) G. S. Sharon, P. Ansloos, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **81** (1987) 165.
- 36) D. M. Golden, N. A. Gac, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2136.
- 37) H. G. Korth, H. Trill, R. Sustmann, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4483.
- 38) H. Kollmar, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4832; N. L. Allinger, Y. H. Yuh, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 191.
- 39) W. v. E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, L. Figge, H.-W. Lennartz, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1.
- 40) R. C. Weast, M. J. Astle, W. H. Beyer, *Handbook of Chemistry and Physics*, 67. Aufl., CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida 1986.
- 41) T. K. Parrott, *Dissertation*, University College London, 1977.