

# Bestimmung der Singulett-Triplett-Aufspaltung von Diradikalen mit Hilfe der Sauerstoff-Abfang-Technik

Wolfgang R. Roth\*, Joerg Ruhkamp und Hans-Werner Lennartz

Fakultät für Chemie der Universität Bochum,  
Postfach 10 21 48, W-4630 Bochum 1

Eingegangen am 20. Februar 1991

**Key Words:** Diradicals / Gas-phase kinetics / Oxygen-trapping technique / Singlet-triplet splitting

## Determination of the Singlet-Triplet Splitting of Diradicals by Oxygen-Trapping

The diradical **2**, generated by thermolysis of 7-methylenebicyclo[3.2.0]hept-1-ene (**1**), can be trapped by oxygen in the gas-phase. From the different trapping rates with and without added SF<sub>6</sub> the intersystem crossing rates of the diradical have been deduced. From their temperature dependence the singlet-triplet splitting is calculated to be 7.4 kcal mol<sup>-1</sup> with

the triplet being the ground state. The triplet is protected by an enthalpy barrier of 13.0 kcal mol<sup>-1</sup> against recombination of the unpaired electrons (**2-tr** → **1**). From the heat of hydrogenation of **1** the heat of formation of **1**, **2-s** and **2-tr** is derived.

Während die Grundzustands-Multiplizität von Diradikalen mit Hilfe des Curie-Weiß-Gesetzes aus der Temperaturabhängigkeit des Triplett-ESR-Signals abgeleitet werden kann, gibt es bis heute keine experimentelle Methode zur Bestimmung des Energieunterschieds zwischen dem Singulett- und Triplettzustand. Wir sind hier auf quantenmechanische Rechnungen angewiesen, wobei diese Rechnungen teilweise den ESR-Messungen widersprechende Aussagen über die Grundzustands-Multiplizität machen<sup>1)</sup>. Wir berichten hier über eine neue Methode, um die Enthalpiedifferenz von Singulett-Triplett-Diradikalpaaren in der Gasphase zu bestimmen.

7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-1-en (**1**)<sup>2)</sup> erfährt bei Temperaturen um 150°C eine entartete Umlagerung (**1a** ⇌ **1b**), die bei substituierten Derivaten direkt beobachtet werden kann<sup>2)</sup>. Das intermediäre Diradikal **2** kann in der Gasphase durch Sauerstoff abgefangen werden. Unterstellt man, daß Diradikale in Analogie zu freien Radikalen stoßkontrolliert mit Sauerstoff reagieren<sup>3)</sup>, dann sollte aus der Sauerstoff-

und Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion die Bestimmung der Enthalpiedelle des intermediären Diradikals **2** möglich sein.

Wir haben bei fünf Temperaturen zwischen 150 und 190°C und jeweils bis zu 18 Drucken von 1–750 Torr Sauerstoff die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung der Abfangreaktion in der Gasphase bestimmt (s. Tab. 4), wobei die Apparatur sowie die Meßtechnik gleich der in Lit.<sup>4)</sup> war. Hinweise, daß diese Reaktion mit der wechselseitigen Singulett ⇌ Triplett-Umlagerung konkurriert, ergaben sich aus der Beobachtung, daß die Abfangreaktion im Bereich niedriger Sauerstoff-Konzentrationen von der Stoßpartner-Konzentration abhängt. In Abb. 1 ist diese Abhängigkeit für den Stoßpartner SF<sub>6</sub> für die Reaktion bei 10 und 50 Torr Sauerstoff dargestellt.

Schema 1

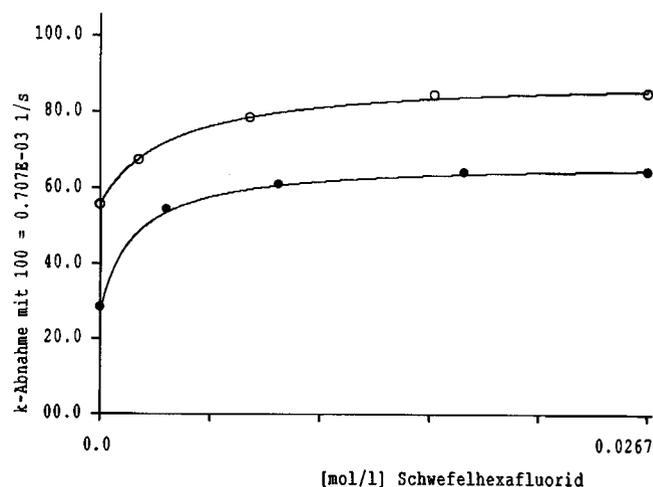
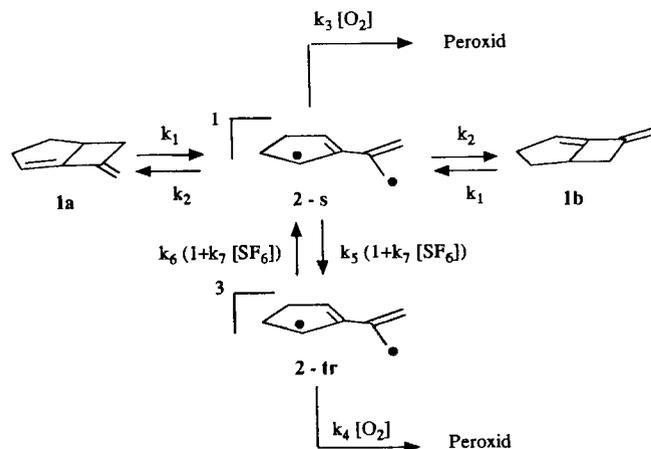


Abb. 1. Abhängigkeit der Abfanggeschwindigkeit bei 10 (●) und 50 (○) Torr Sauerstoff und 170.6°C von der SF<sub>6</sub>-Konzentration

Diese Beobachtung läßt sich verstehen, wenn wir unterstellen, daß der Stoßpartner die Einstellung des Singulett-Triplett-Gleichgewichts katalysiert. Wie Abb. 1 zeigt, wird bei hoher Stoßpartner-Konzentration ein Grenzwert erreicht, der anzeigt, daß hier das Multiplizitäts-Gleichgewicht eingestellt ist.

Ausgehend von dieser Beobachtung haben wir dann einen zweiten Satz von Geschwindigkeitskonstanten pseudorster Ordnung für die Abfangreaktion bestimmt, wobei dieses Mal durch Zugabe von SF<sub>6</sub> ein Gesamtdruck von 750 Torr im Reaktionskolben eingestellt wurde. Hierdurch ist gewährleistet, daß zumindest im Bereich niedriger Sauerstoff-Konzentrationen das Multiplizitäts-Gleichgewicht etabliert ist.

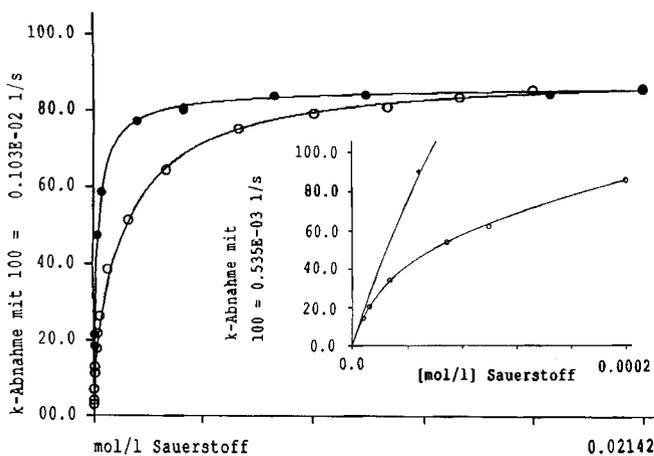


Abb. 2. Abhängigkeit der Abfanggeschwindigkeit von der Sauerstoff-Konzentration bei unterschiedlichem Singulett-Triplett-Verhältnis ( $T = 170.6^\circ\text{C}$ ,  $\circ$  = ohne,  $\bullet$  = mit SF<sub>6</sub>)

Die in Abb. 2 für  $170.6^\circ\text{C}$  wiedergegebenen zwei Kurvenzüge der Abfanggeschwindigkeit bei unterschiedlichem Singulett-Triplett-Verhältnis enthalten zusammen mit der Aussage aus Abb. 1 alle Informationen, um die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_5$ ,  $k_6$  und  $k_7$  zu bestimmen.

Hierbei ist  $k_1$  unmittelbar durch das bei großen Sauerstoff-Konzentrationen sich ausbildende Plateau gegeben (Abb. 2). Hier ist die Abfanggeschwindigkeit invariant gegen die Sauerstoff-Konzentration, was bedeutet, daß alle Diradikale abgefangen werden, und daß die Abfanggeschwindigkeit gleich  $k_1$  wird.

Die Geschwindigkeit der Rückreaktion  $k_2$  kann bei Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$  bzw.  $k_4$  aus dem bei kleinen Sauerstoff-Konzentrationen vorliegenden linearen Ast der SF<sub>6</sub>-Kurve (s. Einschub in Abb. 2) abgeleitet werden. Als stoßkontrollierte Reaktionen sind  $k_3$  und  $k_4$  durch Gleichung (1)<sup>9</sup> gegeben,

$$k = FN_A(\sigma_a + \sigma_b)^2/4(8\pi kT/\mu)^{1/2} \quad (1)$$

wobei  $N_A$  die Avogadro'sche Zahl,  $\sigma_a$  und  $\sigma_b$  die Stoßquerschnitte der reagierenden Teilchen,  $k$  die Boltzmannkonstante,  $\mu$  die reduzierte Masse und  $F$  ein Faktor ist, der die Spinstatistik berücksichtigt. Hieraus lassen sich  $k_3$  und  $k_4$  zu  $\approx 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  abschätzen<sup>6</sup>. Im Hinblick auf die hierbei

gemachten Annahmen ist die mit diesen Werten berechnete Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, wobei jedoch wegen der linearen Beziehung zwischen  $k_2$  und  $k_3$  bzw.  $k_4$  diese Werte jeweils alle um den gleichen Faktor vom tatsächlichen Wert abweichen. Unbeschadet, daß die  $k_3$ - bzw.  $k_4$ -Werte mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, ist ihre Temperaturabhängigkeit als stoßkontrollierte Reaktion jedoch eindeutig festgelegt, sie ist proportional zur Wurzel aus der Temperatur<sup>5</sup>. Hieraus resultiert, daß auch die Temperaturabhängigkeit von  $k_2$  und damit die Enthalpiedelle des Diradikals **2** eindeutig gegeben ist. Der Fehler von  $k_2$  schlägt sich nur im  $A$ -Faktor, d. h. in der Entropie des Diradikals, nieder.

Das Zurückbleiben der Sauerstoff- gegenüber der SF<sub>6</sub>-Kurve in Abb. 2 ergibt sich aus dem mit zunehmender Sauerstoff-Konzentration sinkenden Triplett-Anteil des Diradikals, bedingt durch das zunehmend kleiner werdende Verhältnis der „Intersystem-Crossing-“ zur Abfangreaktion. Das hat zur Folge, daß mit steigender Sauerstoff-Konzentration die Geschwindigkeit der Peroxidbildung zunehmend genauer durch die Summe  $\{k_5 + k_3 \cdot [\text{O}_2]\}$  beschrieben wird. Bei vorgegebenem  $k_3$  ist damit auch  $k_5$  zugänglich. Damit kann aber über das aus der SF<sub>6</sub>-Kurve zugängliche Gleichgewicht der Spin-Isomeren auch  $k_6$  berechnet werden. Aus dem obigen Zusammenhang ergibt sich, daß  $k_5$  unmittelbar von der Wahl des  $k_3$ -Wertes abhängt, und daß damit auch das Verhältnis von  $k_5/k_6$  direkt durch die Annahmen über  $k_3$  bzw.  $k_4$  bestimmt wird. Der Quotient  $k_5/k_6$  ist jedoch bei konstantem Verhältnis  $k_3/k_4$  unabhängig von den Absolutbeträgen von  $k_3$  bzw.  $k_4$ . Hieraus folgt, daß aus fehlerhaften Annahmen über  $k_3$  bzw.  $k_4$  zwar ein fehlerhafter Quotient  $k_5/k_6$  resultiert, daß sich aber aus der korrekten Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von  $k_3$  bzw.  $k_4$  auch zwangsläufig die korrekte Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Quotienten  $k_5/k_6$  ergibt, die dann unmittelbar zu der Enthalpie-Differenz zwischen den Spinisomeren führt. Auch hier bedingt der Fehler von  $k_3$  bzw.  $k_4$  nur einen Fehler bezüglich der Entropie-, nicht der Enthalpiedifferenz zwischen dem Singulett- und Triplett-Diradikal.

Für die praktische Auswertung der Messungen sind wir so vorgegangen, daß wir die nach Schema 1 simulierte Reaktion mit einer Simplex-Routine<sup>7</sup> an die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten der Tab. 4 angepaßt haben, wobei sich mit  $k_3 = k_4 = 5 \cdot 10^8 \cdot T^{1/2}$  die in Tab. 1 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_5$ ,  $k_6$  und  $k_7$  er-

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_5$ ,  $k_6$  und  $k_7$  der Reaktionen nach Schema 1

T [°C]	151.8	161.6	170.7	181.1	191.6	E <sub>a</sub> <sup>9</sup>	log A
$k_1$ [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	171.4	428.7	915.2	2208.	4916.	32.9±0.2	13.25±0.11
$k_2$ [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>5</sup>	126.3	161.7	175.4	2220.	244.8	6.5±0.5	10.47±0.27
$k_5$ [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>5</sup>	37.4	34.9	37.2	35.3	37.4	0.0±0.5	6.58±0.24
$k_6$ [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>5</sup>	2.81	3.19	4.10	4.39	6.16	7.4±0.9	9.28±0.45
$k_7$ [l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>2</sup>	27.6	27.1	27.5	27.9	27.8	0.0±0.3	3.40±0.11

<sup>a)</sup> [kcal mol<sup>-1</sup>].

geben, aus deren Temperaturabhängigkeit die entsprechenden in Tab. 1 angegebenen Arrhenius-Parameter resultieren.

Für die Beurteilung der Signifikanz der Werte ist diese Art der Auswertung jedoch wenig geeignet, da bei der Berechnung der Arrhenius-Parameter die sehr unterschiedlichen Unsicherheitsgrenzen der zugrundeliegenden Geschwindigkeitskonstanten nicht berücksichtigt werden. Günstiger ist es, bei der Simulation direkt die Arrhenius-Parameter der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten als Variable zu verwenden. Dann werden Meß- und Rechenwert direkt miteinander verknüpft, und eine Signifikanzanalyse<sup>8)</sup> zeigt unmittelbar die durch Wahl und Genauigkeit der Meßdaten bedingte Grenze der Aussage. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Tab. 2 zusammengestellt, wobei die Fehlerangaben sich hier auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen.

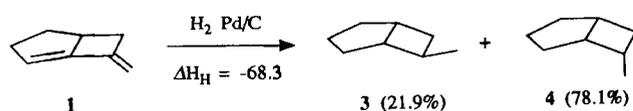
Wie oben dargelegt, sind für  $k_2$ ,  $k_5$  und  $k_6$  im Hinblick auf die bezüglich  $k_3$  und  $k_4$  gemachten Annahmen verbindliche Aussagen nur über die Temperaturabhängigkeit von  $k_2$  und  $k_5/k_6$  möglich. Signifikante Aussagen sind demnach nur für die Enthalpie-Delle des Diradikals bzw. seine Singulett-Triplett-Aufspaltung möglich, wobei wir für die Signifikanzanalyse der Delle nur die Daten der SF<sub>6</sub>-Kurven und für die der Singulett-Triplett-Aufspaltung nur die der reinen O<sub>2</sub>-Kurven herangezogen haben.

Tab. 2. Aktivierungs- und Reaktionsparameter

Reaktion	$E_a^a)$	$\log A$	$\Delta H^{\ddagger a)}$ (170°C)	$\Delta S^{\ddagger b)}$ (170°C)	$\Delta H_R^a)$
<b>1</b> → <b>2-s</b>	32.8 ± 0.5	13.12 ± 0.25	31.9 ± 0.5	-1.3 ± 1.1	
<b>2-tr</b> → <b>1</b>	13.9 ± 1.4	—	13.0 ± 1.4	—	
<b>2-s</b> ⇌ <b>2-tr</b>					7.4 ± 2.1

<sup>a)</sup> [kcal mol<sup>-1</sup>]. — <sup>b)</sup> [cal K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>].

Über die Daten der Tab. 2 sind die Bildungsenthalpien des Singulett- und Triplett-Diradikals **2** mit der Bildungsenthalpie von **1** verknüpft, die ihrerseits über die Hydrierwärme von **1** (s. exp. Teil) mit der Bildungsenthalpie der Reaktionsprodukte **3**<sup>2)</sup> und **4**<sup>2)</sup> verbunden ist (s. Tab. 3). Die Bildungsenthalpien von **3** und **4** haben wir Kraftfeld-Rechnungen entnommen, die im Bereich gesättigter Kohlenwasserstoffe sehr zuverlässig sind und hier Unsicherheitsgrenzen haben, die denen experimenteller Werte nahekommen<sup>9)</sup>.



Tab. 3. Bildungsenthalpien

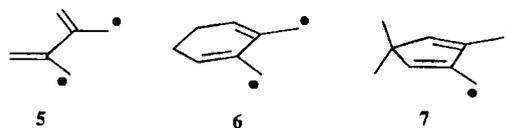
Verbindung	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>2-s</b>	<b>2-tr</b>
$\Delta H_f^\circ$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	-7.76 <sup>a)</sup>	-6.94 <sup>a)</sup>	61.2	87.5	80.1

<sup>a)</sup> MM2ERW-Kraftfeld<sup>10)</sup>.

Die Beobachtung, daß der Singulett⇌Triplett-Übergang durch SF<sub>6</sub> katalysiert wird, ist ein typisches Beispiel des wohlbekannten „Schweratom-Effektes“<sup>11a)</sup>. Ein analoger Effekt ist auch für Sauerstoff postuliert worden<sup>12)</sup>. Wie die obige kinetische Analyse zeigt, wird eine solche Katalyse beim Diradikal **2** jedoch nicht beobachtet. Zu einem gleichen Ergebnis waren wir auch aufgrund der Analyse der Sauerstoff-Abfang-Kinetik beim 2-Methylen-1,4-cyclopentadiyl gekommen<sup>13)</sup>. Ein solches Verhalten erscheint auch plausibel, wenn die Abfangreaktion stoßkontrolliert erfolgt. Die Katalyse einer solchen Reaktion ist naturgemäß dann nicht mehr möglich.

Die hier vorgestellte Methode zur Bestimmung der Singulett-Triplett-Aufspaltung ist nur möglich, wenn die Inter-system-Crossing-Geschwindigkeit und die Peroxidbildung von vergleichbarer Größe sind, so daß durch Variation der Sauerstoff-Konzentration der Bereich von  $k_{ISC} \gg k_{per} \cdot [O_2]$  bis  $k_{ISC} \ll k_{per} \cdot [O_2]$  beobachtet werden kann.

Das Diradikal **2** ist ein Vertreter der „disjoint diradicals“, für die aufgrund theoretischer Überlegungen ein Singulett-Grundzustand vorausgesagt worden war<sup>11b)</sup>. Alle Versuche einer experimentellen Bestätigung schlugen jedoch fehl. Beim Tetramethylenethan **5**<sup>14)</sup> sowie seinen planaren Derivaten **6**<sup>15)</sup> und **7**<sup>16)</sup> zeigt die Intensität der ESR-Signale eine dem Curie-Weiß-Gesetz entsprechende Temperaturabhängigkeit.



Diese Beobachtung läßt keinen Zweifel an einem Triplett-Grundzustand, erlaubt jedoch keine Aussage, um wieviel höher der Singulett-Zustand liegt. Diese Antwort kann nun für das Diradikal **2** gegeben werden. Wie Tab. 2 zeigt, ist auch hier das Triplett der Grundzustand, separiert um 7.4 kcal mol<sup>-1</sup> von dem höher liegenden Singulett. Ein Überdenken des theoretischen Postulats eines Singulett-Grundzustands von „disjoint diradicals“ scheint notwendig.

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

## Experimenteller Teil

**Thermolyse von 7-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-1-en (1):** Verbindung **1** wurde in der in Lit.<sup>4)</sup> beschriebenen Apparatur thermolysiert und das Diradikal **2** mit Sauerstoff abgefangen (Meßtechnik wie in Lit.<sup>4)</sup>). Meßbedingungen und ermittelte Geschwindigkeitskonstanten enthält Tab. 4.

**Hydrierwärme-Messungen:** Kalorimeter, Meßmethode sowie Genauigkeit sind in Lit.<sup>17)</sup> beschrieben, die Daten der Messungen in Tab. 5 zusammengestellt. Die Hydrierungen wurden bei 25°C an einem Pd/C-Katalysator (5%) in Isooctan durchgeführt. Die Daten sind um Lösungswärme-, nicht jedoch um Verdampfungswärme-Effekte korrigiert<sup>18)</sup>.

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung der Abnahme von 1

T [°C]	152.0	151.7	151.7	151.8	151.7	151.8	151.7	151.7
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	42	216	406	781	1864	3187	7019	26246
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>7</sup>	298.5	490.5	645.8	834.3	1078.	1285.	1473.	1637.
T [°C]	152.0	151.8	151.9	152.0	151.8	151.8	151.8	151.7
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	35	25	120	179	342	1000	1860	1661
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	28294	28292	28180	28541	28536	27339	26600	26402
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>7</sup>	518.6	396.6	1013.	1166.	1337.	1529.	1604.	1574.
T [°C]	151.7	151.7	151.9	151.7	151.7	151.7		
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	1291	2782	4546	11260	10855	24246		
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	26568	24572	20795	17185	94581	0		
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>7</sup>	1556.	1611.	1652.	1646.	1669.	1637.		
T [°C]	161.5	161.5	161.6	161.6	161.4	161.6	161.6	161.5
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	22	149	381	822	1310	1834	3285	9089
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>7</sup>	406.3	984.3	1385.	1835.	2203.	2492.	3022.	3618.
T [°C]	161.5	161.7	161.7	161.9	161.5	161.4	161.6	161.8
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	15284	29455	30453	27487	35	44	188	420
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	0	0	0	0	27741	27607	27443	27197
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>7</sup>	3827.	4119.	4122.	4165.	933.8	1105.	2500.	3158.
T [°C]	161.9	161.7	161.8	161.7	161.6	161.7	161.8	161.7
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	733	1540	3013	7314	10970	18264	28455	28453
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	26668	25798	23930	20296	16672	93858	0	0
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>8</sup>	3547.	3766.	3934.	4015.	4017.	4061.	4119.	4122.
T [°C]	170.5	170.5	170.6	170.5	170.5	170.5	170.5	170.6
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	7	21	10	51	61	147	234	364
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>7</sup>	304.3	714.3	428.2	1139.	1305.	1794.	2218.	2673.
T [°C]	170.7	170.7	170.8	170.7	170.7	170.8	170.7	170.7
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	709	1774	3627	6448	9094	12439	18038	23665
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>7</sup>	3907.	5204.	6504.	7401.	7864.	8192.	8437.	8659.
T [°C]	170.8	170.6	170.4	170.7	170.7	170.6	170.6	170.6
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	29745	27028	44	55	201	361	1738	3063
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	0	0	27163	26992	26907	26714	25398	23541
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>7</sup>	8886.	8677.	1894.	2215.	4896.	6041.	7967.	8257.
T [°C]	181.1	181.2	181.2	181.3	181.3	181.1	181.2	181.1
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	3601	9996	18586	29830	25257	25	68	199
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	0	0	0	0	0	26449	26373	26251
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>8</sup>	1438.	1829.	1974.	2072.	2042.	202.3	482.3	964.0
T [°C]	181.1	181.1	181.1	181.0	181.0	181.0	181.0	181.0
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	369	999	1050	2109	4001	7603	17495	25438
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	26144	25650	25582	24727	23000	19472	15962	9054
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>8</sup>	1277.	1669.	1686.	1831.	1922.	1973.	2020.	2034.
T [°C]	191.7	191.6	191.8	191.7	191.6	191.5	191.8	191.6
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	25	26	72	154	237	354	790	1970
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>7</sup>	2684.	2743.	5139.	7466.	9011.	10830.	16310.	24700
T [°C]	191.6	191.4	191.7	191.7	191.6	191.6	191.6	191.5
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	3475	9150	17228	28924	29	29	158	169
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	0	0	0	0	25998	25926	25788	25863
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>8</sup>	3083.	3920.	4408.	4615.	401.2	409.2	1583.	1644.
T [°C]	191.5	191.6	191.4	191.6	191.6	191.4	192.2	191.8
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	386	749	1708	3147	5171	6018	11699	10710
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	25722	25129	24166	22382	19124	18961	15702	15675
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>8</sup>	2572.	3262.	3867.	4217.	4335.	4329.	4725.	4563.
T [°C]	191.8	191.6	191.7	191.7				
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	11727	15334	14558	28924				
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	15609	9064	8631	0				
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>8</sup>	4579.	4501.	4513.	4615.				
T = 170.7°C	170.7	170.7	170.6	170.5	170.5	170.6	170.7	170.7
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	2895	7157	10632	20842	20424	364	363	351
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	23499	19908	16439	9232	5646	0	3225	8691
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>7</sup>	8305.	8622.	8573.	8646.	8515.	2673.	5101.	5711.
T [°C]	170.6	170.6	170.7	170.7	170.7	170.7	170.6	
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	374	361	1774	1760	1560	1799	1738	
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	17702	26714	0	1875	7313	16258	25398	
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>7</sup>	6002.	6041.	5204.	6312.	7333.	7914.	7967.	
T [°C]	181.1	181.1	181.1	181.1	181.1	181.2	181.2	181.1
O <sub>2</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	29	27	78	157	266	376	764	1651
SF <sub>6</sub> [mol l <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>6</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0
k <sub>Ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>7</sup>	1630.	1585.	2815.	3806.	4761.	5623.	7754.	10860

Tab. 5. Daten der Hydrierwärme-Messungen an **1**

Titra- tions- geschwin- digkeit <sup>a)</sup>	Kataly- sator <sup>b)</sup>	H <sub>2</sub> - <sup>c)</sup> Ver- brauch	Energie <sup>d)</sup>	-ΔH <sub>H</sub> <sup>e)</sup>	-ΔH <sub>H</sub> <sup>e, f)</sup>
0.9046	0.0896	0.1797	6.1475	68.42	
0.8350	0.0896	0.1666	5.7160	68.62	
					68.3 ± 0.1

a) [mol·s<sup>-1</sup>·10<sup>7</sup>]. — b) [g]. — c) [mol·s<sup>-1</sup>·10<sup>6</sup>]. — d) [mcal·s<sup>-1</sup>]. — e) [kcal·mol<sup>-1</sup>]. — f) Korrigiert um Lösungswärme-Effekt.

CAS-Registry-Nummern

**1a**: 75960-13-3 / **2**: 133647-98-0 / **3**: 133645-00-8 / **4**: 75993-15-6 / O<sub>2</sub>: 7782-44-7

- <sup>1)</sup> Y. Choi, K. D. Jordan, Y. H. Paik, W. Chang, P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7575, und dort zitierte Literatur.  
<sup>2)</sup> D. M. Lokensgrad, D. A. Dougherty, E. F. Hilinski, J. A. Berson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **77** (1980) 3090.  
<sup>3)</sup> D. A. Parks, *Int. J. Chem. Kin.* **9** (1977) 451; M. Keiffer, M. J. Pilling, M. J. C. Smith, *J. Phys. Chem.* **89** (1987) 6028, und dort zitierte Literatur.  
<sup>4)</sup> W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth und R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3197.  
<sup>5)</sup> G. B. Skinner, *Introduction to Chemical Kinetics*, Academic Press, New York 1974.

- <sup>6)</sup>  $\sigma_a(\text{O}_2) = 3.6\text{\AA}^{19}$ ;  $\sigma_b(2) \approx 5\text{\AA}$  (aus Modellen abgeschätzt);  $F = 1/9^{20}$ .  
<sup>7)</sup> St. N. Demming, St. L. Morgan, *Anal. Chem.* **45** (1973) 278A.  
<sup>8)</sup> J. A. Nelder, R. Mead, *Comput. J.* **7** (1965) 368.  
<sup>9)</sup> U. Burkner, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, Washington 1982.  
<sup>10)</sup> W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *Chem. Ber.* im Druck.  
<sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> W. T. Borden, *Diradicals*, Kapitel 1, Academic Press, New York 1982, — <sup>11b)</sup> P. Du, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 930.  
<sup>12)</sup> M. N. Burnett, R. Boothe, E. Clark, M. Gisin, H. M. Hassaneen, R. M. Pagni, G. Persy, R. J. Smith, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2527, und dort zitierte Literatur.  
<sup>13)</sup> W. R. Roth, F. Bauer, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **124** (1991) 2041, voranstehend.  
<sup>14)</sup> P. Dowd, W. Chang, Y. H. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7416.  
<sup>15)</sup> W. R. Roth, G. Erker, *Angew. Chem.* **85** (1973) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 503; P. Dowd, W. Chang, Y. H. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5284.  
<sup>16)</sup> W. R. Roth, U. Kowalczyk, G. Maier, H. P. Reisenauer, R. Sustmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1285.  
<sup>17)</sup> W. R. Roth, W.-H. Lennartz, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1806.  
<sup>18)</sup> W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. v. E. Doering, W. R. Dolbier, Jr., J. C. Schmidhauser, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1883.  
<sup>19)</sup> S. W. Benson, *Foundation of Chemical Kinetics*, McGraw Hill, New York 1960.  
<sup>20)</sup> O. L. Gijzeman, F. Kaufman, G. Porter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **69** (1973) 708; R. D. Small, Jr., J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4512.

[85/91]