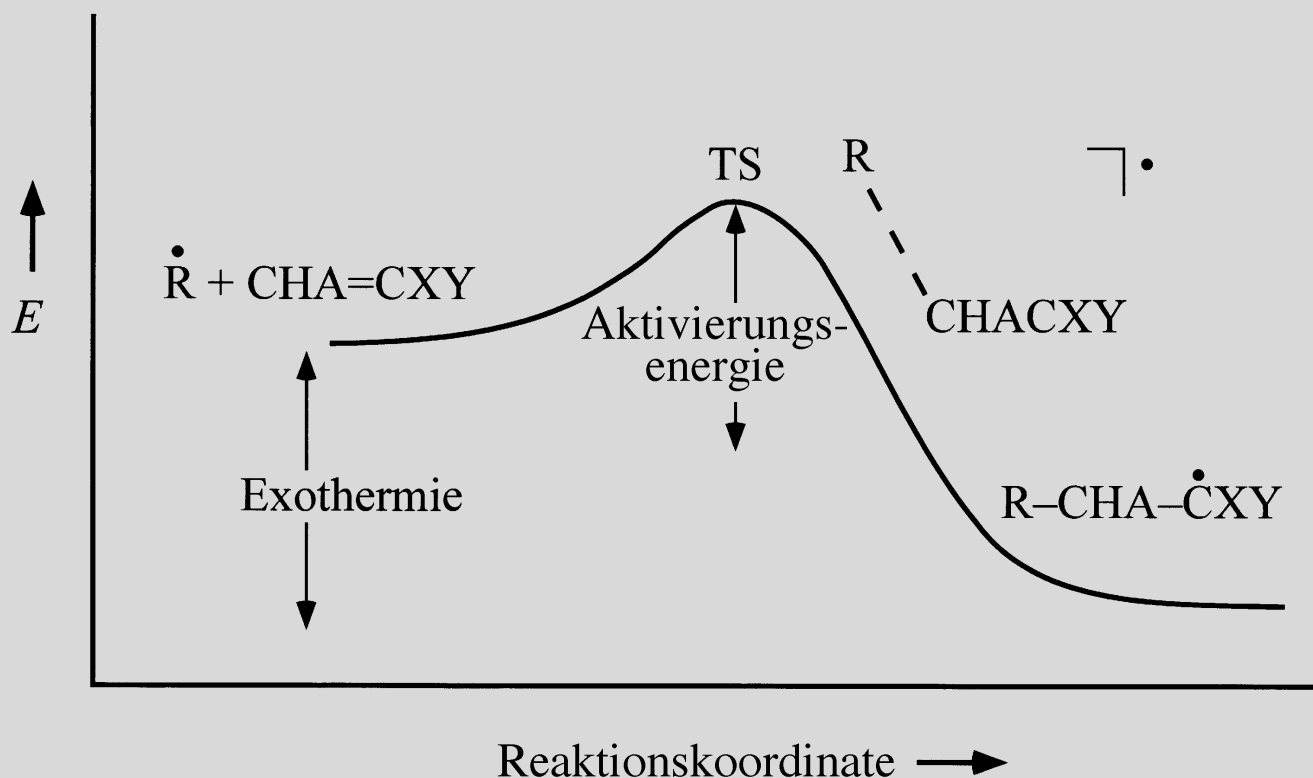


Die Kinetik radikalischer Additionen wird maßgeblich vom Wechselspiel zwischen der Reaktionsenthalpie, Ladungsübertragungen im Verlauf der Reaktion, ...



... nucleophilen und elektrophilen polaren Einflüssen sowie sterischen Effekten der Substituenten (A, X, Y) bestimmt. Diese Abhängigkeiten lassen sich durch neue, nichtlineare Gleichungen gut beschreiben.

Was steuert die Additionen kohlenstoffzentrierter Radikale an Alkene? – Antworten auf experimenteller und theoretischer Grundlage

Hanns Fischer* und Leo Radom

Die effiziente Knüpfung von C-C-Bindungen durch Radikalreaktionen verlangt ein gewisses Grundwissen über die Geschwindigkeitskonstanten von Additionen kohlenstoffzentrierter Radikale an Alkene und andere ungesättigte Moleküle sowie über die Faktoren, die diese Geschwindigkeitskonstanten beeinflussen. Zwei klassische, in der *Angewandten Chemie* 1982 und 1983 erschienene Aufsätze von Tedder bzw. Giese gaben Einblick in die Mechanismen und lieferten mehrere qualitativ nutzbare Regeln zum komplexen Zusammenspiel von Enthalpie, Polarität und sterischen Faktoren. Seit-her hat sich das Forschungsfeld schnell weiterentwickelt: Einerseits wurden viel mehr experimentell bestimmte, absolute Geschwindigkeitskonstanten verfügbar, und andererseits wurden bei quantenchemischen Rechenme-

thoden wesentliche Fortschritte hinsichtlich der Effizienz und der Zuverlässigkeit erzielt, mit denen Übergangszustände, Energiebarrieren sowie Reaktionsenthalpien berechnet werden können. Wir berichten darüber, empfehlen geeignete experimentelle und theoretische Methoden und stellen repräsentative Datenserien zu Radikaladditionen an Alkene vor. Auf dieser Grundlage und geleitet vom anschaulichen Zustandskorrelationsdiagramm für Radikaladditionen quantifizieren wir die steuernden Mechanismen neu und stringenter. Unsere Ergebnisse führen zu einer teilweisen Revision der zuvor formulierten qualitativen Regeln, und sie zeigen deutlicher, wie Reaktionsenthalpie, polare Ladungsübertragungen sowie sterisch bedeutsame Substituenteneinflüsse die Energiebarrieren der Reak-

tionen verändern. Die Einzelbeiträge werden in der Form neuer, einfacher und physikalisch sinnvoller, allerdings nichtlinearer Gleichungen zusammengefasst, die Vorhersagen von Geschwindigkeitskonstanten erlauben. Die Gleichungen erwiesen sich an mehreren Beispielen als erfolgreich, tiefere theoretische und experimentelle Untermauerungen sind allerdings weiterhin nötig. Wir zeigen auch, dass die Kinetiken ähnlicher Reaktionen wie das Kettenwachstum bei Polymerisationen und Copolymerisationen sowie die Addition von Radikalen an Alkine und aromatische Verbindungen denselben Prinzipien folgen.

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Additionen • Kinetik • Radikalreaktionen

1. Einführung

Die Addition von kohlenstoffzentrierten Radikalen an Alkene und andere ungesättigte Verbindungen führt unter Abbau von π -Bindungen zur Bildung neuer C-C- σ -Bindungen. Diese bedeutende Radikalreaktion wird seit langem in der Polymerchemie angewendet, in neuerer Zeit allerdings auch häufig bei Synthesen kleiner Moleküle.^[1–3] Die Geschwindigkeitskonstanten und Selektivitäten variieren be-

trächtlich und hängen stark von den Substituenten des Substrats und des Radikals ab. So addiert sich das Methylradikal in flüssigen Lösungen bei Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeitskonstante von $4300\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ an Propen. Mit Styrol ($2.6 \times 10^5\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$) und Acrylnitril ($5.4 \times 10^5\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$) läuft die Reaktion etwa hundertmal schneller ab. Das Hydroxymethylradikal, ein einfaches Derivat, addiert sich mehr als zehnmal langsamer an Propen ($270\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$) und Styrol ($2.3 \times 10^4\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$), mit Acrylnitril ($1.1 \times 10^6\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$) hingegen reagiert es merklich schneller als das Methylradikal. Variationen der Geschwindigkeitskonstanten in solchen Größenordnungen können über Erfolg oder Misserfolg von Synthesen entscheiden. Daher beruht jede erfolgversprechende Synthesestrategie auf einer gewissen Grundkenntnis der Geschwindigkeitskonstanten derartiger Additionen und der Faktoren, die diese steuern.^[2, 4]

Seit den Anfängen der Radikalchemie wurden diese Faktoren intensiv untersucht,^[5] und sie wurden vor einiger

[*] Prof. H. Fischer
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich
Winterthurerstraße 190, 8057 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-6356856
E-mail: hfischer@pci.unizh.ch
Prof. L. Radom
Research School of Chemistry
Australian National University
Canberra, ACT0200 (Australien)

Zeit in dieser Zeitschrift besonders für die Addition an Alkene von Tedder^[6] und Giese^[7] zusammengefasst. Diesen Autoren zufolge besteht „ein komplexes Zusammenspiel von Polarität, sterischen Einflüssen sowie Bindungsstärkeneffekten“,^[6] dennoch waren Tedder und Giese in der Lage, mehrere allgemeine, qualitative Regeln aufzustellen. Diese wurden später von anderen Autoren bestätigt^[2, 8] und gelten als im Wesentlichen akzeptiert.

In der Zwischenzeit gab es beträchtliche Fortschritte. Genaue experimentelle Bestimmungen der absoluten Geschwindigkeitskonstanten von Radikalreaktionen und deren Aktivierungsparametern wurden ebenso möglich wie zuverlässige quantenchemische Berechnungen der Geometrien von Übergangszuständen und der Energiebarrieren. Weiterhin wurde ein allgemeines theoretisches Konzept zur Interpretation von Energiebarrieren verfügbar. Daher ist jetzt eine Neubetrachtung der Steuerungsmechanismen angebracht. Wir werden zunächst die ursprünglichen Interpretationen beschreiben, dann das verfeinerte Interpretationskonzept skizzieren und den Fortschritt der experimentellen und theoretischen Methoden zusammenfassen. Danach stellen wir absolute Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter für die Addition mehrerer Prototypen von kohlenstoffzentrierten Radikalen an viele typische Alkene vor, die hauptsächlich unseren eigenen Arbeiten entnommen sind.

Diese stellen eine repräsentative Reihe dar, die wichtige und verdeutlichende Verallgemeinerungen ermöglicht und zu einer Neuinterpretation führt. Sie erweitert ein früher formuliertes, ähnliches Konzept^[9] und wird hier erstmalig vorgestellt. Die experimentellen Daten wurden an Reaktionen in Lösungen erhalten. Ihnen stellen wir Energiebarrieren gegenüber, die ab initio nach dem neuesten Stand berechnet wurden. Zusätzlich zum Hauptthema, der Addition an Alkene, besprechen wir kurz Additionen an Alkine und aromatische sowie andere ungesättigte Verbindungen und Polymerisationen. Diese Themen werden allerdings nicht erschöpfend behandelt, noch gehen wir auf die stereochemischen Aspekte von Additionen,^[10] intramolekulare Cyclisierungen sowie auf die vielen Syntheseanwendungen ein.^[2, 3]

2. Konzepte zur Interpretation von Reaktivitäten und Regioselektivitäten

2.1. Frühere Regeln für die Addition von Radikalen an Alkene

Die Addition eines reaktiven kohlenstoffzentrierten Radikals an ein Molekül mit einer C-C-Mehrfachbindung ist gewöhnlich exotherm, weil aus einer π -Bindung eine σ -

Hanns Fischer, geboren 1935, begann seine akademische Laufbahn an der Technischen Universität Darmstadt, an der er das Diplom (1960) sowie den Doktorgrad (1963) in Physik erwarb und auch habilitierte (1966), wobei er am Deutschen Kunststoffinstitut hauptsächlich an Untersuchungen der Struktur und der Reaktivität von polymerähnlichen, kohlenstoffzentrierten, freien intermediär auftretenden Radikalen mit spektroskopischen Verfahren (ESR, NMR, CIDNP) arbeitete. Nachdem er an diesem Institut eine physikalisch-chemisch ausgerichtete Abteilung geleitet, eine kurze Zeit an der Carnegie-Mellon-University Pittsburgh (USA) verbracht und Molekularphysik an der Technischen Universität Darmstadt gelehrt hatte, übernahm er 1969 an der Universität Zürich seine gegenwärtige Position – zunächst als außerordentlicher, ab 1971 als ordentlicher Professor für Physikalische Chemie. Er führte die Arbeiten an intermediären, organischen freien Radikalen, deren Strukturen, Reaktionsmechanismen und Reaktionskinetiken in flüssigen Lösungen unter Verwendung und Entwicklung von ESR, CIDNP, optischer Spektroskopie und Myonenspinrotationsmethoden fort. Auf diesem Gebiet hat er mehr als 200 Originalarbeiten sowie mehrere Übersichten veröffentlicht und große Tabellenserien über Radikaleigenschaften und -kinetiken im Landolt-Börnstein herausgegeben. Besondere Auszeichnungen sind die Centenary Medal and Lectureship of the Chemical Society London sowie die Silbermedaille der internationalen Gesellschaft für EPR-Spektroskopie.



H. Fischer



L. Radom

Leo Radom, geboren 1944, studierte an der Universität Sydney, erhielt dort sein B.Sc.-Diplom mit Auszeichnung erster Klasse sowie die Universitätsmedaille (1965). Den Doktorgrad erwarb er 1969 in allgemeiner physikalisch-organischer Chemie. Im Anschluss an einen 3½-jährigen Postdoktorandenaufenthalt als Fulbright-Stipendiat bei John Pople an der Carnegie-Mellon-University in Pittsburgh (USA), ging er 1972 als Queen-Elizabeth-II-Stipendiat an die Research School of Chemistry der Australian National University, an der er derzeit als Professor tätig ist. Seine Hauptforschungsinteressen liegen auf der quantenchemischen Untersuchung (Ab-initio-Molekülorbitaltheorie) der Strukturen und Stabilitäten von Molekülen und den Reaktionsmechanismen, an denen sie beteiligt sind. Seine Forschungsleistungen wurden mit der Rennie-Medaille, der H.G.-Smith-Medaille und dem Archibald-Olle-Preis des Royal Australian Chemical Institute, der Schrödinger-Medaille der World Association of Theoretically Oriented Chemists sowie durch die Berufung in die Australian Academy of Science und in die International Academy of Quantum Molecular Science geehrt.

Bindung wird (Abbildung 1). Dem Hammond-Postulat zufolge^[11] liegt daher ein früher Übergangszustand vor, d. h., die Spaltung der π -Bindung und die Bildung der σ -Bindung sind

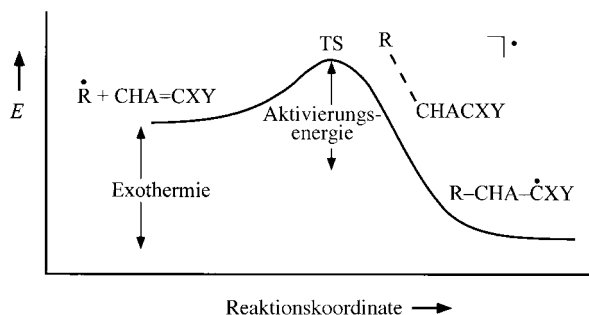


Abbildung 1. Schematische Darstellung des Energieprofils der Reaktion eines Radikals R^\bullet mit einem Alken $CHA=CXY$.

im Übergangszustand bei weitem noch nicht vollständig. In Abbildung 2 ist der nach neuen Rechnungen auf hohem theoretischem Niveau erhaltene Übergangszustand für die Addition des Methylradikals an Ethen gezeigt.^[12, 13] Wie erwartet ist die neue Bindung noch sehr lang (2.281 Å), aber der Winkel, in dem das Methylradikal eintritt, ist mit 109.5°

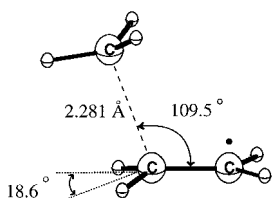


Abbildung 2. Übergangszustand der Addition des Methylradikals an Ethen (QCISD(T)/6-31GT(d)). Aus Lit. [12, 13].

dem im Produktradikal schon sehr ähnlich. Die Wasserstoffatome sind sowohl am α -Kohlenstoffatom des Ethens als auch am Kohlenstoffatom des Methylradikals mit 18.6° bzw. 32.4° bereits merklich aus der jeweiligen Ebene ausgelenkt. Diese allgemeinen Merkmale findet man bei den Übergangszuständen vieler verschiedener Additionen. Die unsymmetrische Struktur bedeutet, dass die Additionen an die beiden Kohlenstoffatome eines unsymmetrisch substituierten Mehrfachbindungssystems eigene und im Allgemeinen verschiedene Geschwindigkeitskonstanten aufweisen.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird gut durch die Arrhenius-Gleichung $k = A \exp(-E_a/RT)$ beschrieben. Also können die bei einer gegebenen Temperatur durch die Art des Radikals und die Substratsubstituenten bedingten Unterschiede der Geschwindigkeitskonstanten durch Unterschiede im Frequenzfaktor A und/oder der Aktivierungsenergie E_a verursacht werden. Bei mehratomigen Radikalen überdecken die Frequenzfaktoren den engen Bereich von nur ein bis zwei Größenordnungen ($6.5 < \lg(A \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}) < 8.5$).^[6] Demnach sind die stärker verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten hauptsächlich die Folge von unterschiedlichen Aktivierungsenergien.

Die die Aktivierungsenergie im Wesentlichen beeinflussenden Faktoren sind a) sterische Einflüsse der Radikal- und Alkensubstituenten, b) Einflüsse der Gesamtreaktionsenthalpie und c) polare Einflüsse. Sie werden von den Regeln von Tedder und Giese abgedeckt.^[6, 7]

a) Sterische Abstoßungen zwischen den Radikal- und den Alkensubstituenten X, Y und A (Abbildung 1) führen zu

kleineren Geschwindigkeitskonstanten. Derartige Einflüsse wurden in Form von sterischen Parametern beschrieben.^[6, 7] Man geht davon aus, dass sie den Frequenzfaktor verringern und gleichzeitig die Aktivierungsenergie erhöhen. Die sterischen Einflüsse sind insofern in Einklang mit der Struktur des Übergangszustands (Abbildung 2), als die Substituenten am reagierenden Alkenkohlenstoffatom (α -Substituenten, A) die Reaktion wesentlich mehr behindern als die Substituenten am Nachbarkohlenstoffatom (β -Substituenten, X und Y). Dies erklärt, warum bei monosubstituierten und 1,1-disubstituierten Alkenen nahezu immer hauptsächlich an das unsubstituierte Kohlenstoffatom addiert wird. Bei 1,1,2-trisubstituierten Alkenen addiert das Radikal an das monosubstituierte Kohlenstoffatom, und bei 1,2-disubstituierten Alkenen und Alkinen reagiert das Kohlenstoffatom mit der „kleineren“ Gruppe.

b) Die Reaktionsenthalpien H_r liegen zwischen -180 und -20 kJ mol^{-1} (siehe Abschnitte 4.2 und 4.3). Die Aktivierungsenergien liegen zwischen Werten um null und etwa 42 kJ mol^{-1} und variieren in Abhängigkeit von den Substituenten am Alken und am Radikal weniger als die Reaktionsenthalpien, wie man für frühe Übergangszustände erwarten würde. Allgemein nehmen sie mit zunehmender Exothermie ($-H_r$) ab. Dies wird durch die Evans-Polanyi-Semenov-Beziehung^[14] beschrieben [Gl. (1)]. Bei exother-

$$E_a = \text{konst} + \alpha H_r \quad (1)$$

men Reaktionen sollte die Proportionalitätskonstante α ungefähr 0.25 betragen,^[14b] was bedeutet, dass etwa ein Viertel der Variation von H_r auf den Übergangszustand übertragen wird. H_r umfasst alle stabilisierenden oder destabilisierenden Einflüsse der Substituenten auf das sich anlagernde Radikal, das Alken sowie das Adduktradikal. Die Wirkung einzelner dieser Faktoren wurde in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben.^[6, 7]

c) Einflüsse polarer Substituenten geben sich durch besonders schnelle Additionen von elektronendonorsubstituierten Radikalen an elektronenacceptorsubstituierte Alkene und von acceptorsubstituierten Radikalen an donorsubstituierte Alkene zu erkennen. In frühen Arbeiten wurden sie lose den Beiträgen von durch Ladungsübertragungen bedingten Resonanzstrukturen zum Übergangszustand zugeschrieben.^[5a] Im Rahmen der Molekülgrenzorbitaltheorie (frontier molecular orbital theory, FMO)^[7] werden die Polaritätseinflüsse Orbitalwechselwirkungen zugeordnet. Die Energie des einfach besetzten Molekülorbitals (singly occupied molecular orbital, SOMO) eines elektronendonorsubstituierten Radikals ist recht hoch, und die Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) eines acceptorsubstituierten Alkens ist gering. Eine Wechselwirkung dieser energetisch ähnlichen Orbitale verringert die Energie des Übergangszustands und bedingt einen teilweisen Elektronentransfer vom Radikal zum Alken. Daher weisen donorsubstituierte Radikale einen nucleophilen Charakter auf, der mit der Acceptorstärke des Alkensubstituenten steigt. Dagegen wechselwirkt das energetisch niedrig liegende SOMO eines acceptorsubstituierten Radikals vorteilhaft mit dem hochliegenden höchsten besetzten

Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) eines donorsubstituierten Alkens. Dies bedingt einen teilweisen Elektronentransfer vom Alken auf das Radikal, und derartige Radikale weisen also ein elektrophiles Additions-muster auf.

Belegt werden die Polaritätseinflüsse durch die gute Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten mit den Polaritätskonstanten σ von Substituenten, woraus ein nucleophiler Charakter des Methylradikals und dessen alkyl- und anderen donorsubstituierten Derivaten abgeleitet wurde.^[6, 7] Demgegenüber wurden Radikale mit Fluorsubstituenten,^[6, 15] zwei Cyan-^[16] oder zwei Carboxygruppen^[17] am Radikalzentrum als elektrophil eingeordnet. Giese^[7] geht davon aus, dass die Polaritätseinflüsse mit Ausnahme von Radikalen mit Phenylsubstituenten sogar den Enthalpieeinfluss überkompensieren. Auch wurde beobachtet,^[18] dass monocyan- und monocarboxysubstituierte Radikale sowohl schnell mit Alkenen reagieren, die starke Elektronenacceptorsubstituenten aufweisen, als auch mit solchen mit starken Elektronendonorsubstituenten und so ein amphiphiles Additionsverhalten in Bezug auf die Alkylsubstitution aufweisen.

Außer den sterischen und den Enthalpie- (Bindungsstärke) sowie den Polaritätseinflüssen wurden noch andere Einflüsse postuliert. So argumentierten Szwarc et al.,^[19] dass die Aktivierungsenergie mit abnehmender Alkyltriplettanregungsenergie abnehmen sollte, was durch Additionen an aromatische Verbindungen belegt wurde. Weiterhin wurde ein Einfluss der Hybridisierung des Radikalkohlenstoffatoms postuliert. Es ist bekannt, dass die Radikalkohlenstoffatome von Alkylradikalen mit Fluor- oder anderen Donorsubstituenten, die freie Elektronenpaare aufweisen, pyramidal hybridisiert sind, wohingegen methyl-, benzyl- und acceptorsubstituierte Radikale planare oder nahezu planare Strukturen einnehmen. Im Übergangszustand weist das Radikalkohlenstoffatom eine pyramidale Umgebung auf (Abbildung 2). Intuitiv^[15, 20] scheint dies leichter erreichbar zu sein, wenn es bereits im Radikal pyramidal ist, sodass Radikale mit pyramidalem Radikalkohlenstoffatom wie Trifluormethyl einen Vorteil haben sollten. Spezies, deren Radikalelektron ausgedehnt delokalisiert ist, wie das Benzylradikal und cyan- oder carboxysubstituierte Methylradikale, sollten der Pyramidalisierung widerstehen, was dieser Argumentation zufolge zu höheren Aktivierungsenergien führt.^[21]

2.2. Das Zustandskorrelationsdiagramm

In den letzten 20 Jahren wurde von Shaik und Pross ein allgemeines Modell zur Erklärung von Energiebarrieren aus der Korrelation und Wechselwirkung von Elektronenkonfigurationen der Reaktanten und Produkte entwickelt.^[22, 23] Damit wurden frühere ähnliche Ansätze^[24] erweitert. Das neue Modell basiert auf der Beschreibung der chemischen Reaktivität nach der Valence-bond(VB)-Theorie. Dabei werden, knapp formuliert, qualitative Energiediagramme verwendet, in denen die Energien der VB-Konfigurationen entlang der Reaktionskoordinate dargestellt sind. Das Modell der sich überschneidenden Kurven, das alternativ auch als VB-Zustandskorrelationsmodell (*valence-bond state correla-*

tion, VB-SC), Konfigurationsmischungsmodell (configuration mixing, VB-CM) oder als Zustandskorrelationsdiagramm (state correlation diagram, SCD) bezeichnet wird, wurde auch dazu genutzt, zu verstehen, wie die Additionen von Radikalen an Alkene gesteuert werden.^[9, 25–29] Es wurde durch VB-CI-Rechnungen (CI = configuration interaction) für ein Modellsystem theoretisch untermauert, bei denen auch zwitterionische Zustände berücksichtigt und Substituenteneinflüsse durch Variieren der Kernladungen simuliert wurden.^[30] Die Stärke dieses Ansatzes zur Vorhersage wird in dieser Übersicht weiter erhärtet.

Um Profile der potentiellen Energie für Additionen zu konstruieren, betrachtet man die vier energetisch niedrigsten Dublett-konfigurationen des Drei-Zentren-drei-Elektronen-Systems, das aus dem ursprünglich ungepaarten Elektron am Radikalkohlenstoffatom R^{\bullet} und dem Elektronenpaar der angegriffenen π -C=C-Bindung des Alkens besteht. Es sind dies die Grundzustandskonfiguration des Reaktantensembles mit einem Singulettelektronenpaar am Alken ($R^{\bullet} + C=C^1$), die angeregte Reaktantkonfiguration mit einem Triplettelektronenpaar ($R^{\bullet} + C=C^3$) und zwei polare Charge-Transfer(CT)-Konfigurationen ($R^{+} + C=C^{-}$ und $R^{-} + C=C^{+}$). Spinpaarungsschemata sowie Argumenten der VB-Theorie^[22–24, 30] zufolge entwickeln sich die Energien dieser diabatischen Reaktantkonfigurationen entlang der Reaktionskoordinate wie in Abbildung 3 gezeigt. In Abwesenheit von Konfigurationswechselwirkung (configuration interaction, CI) und beim

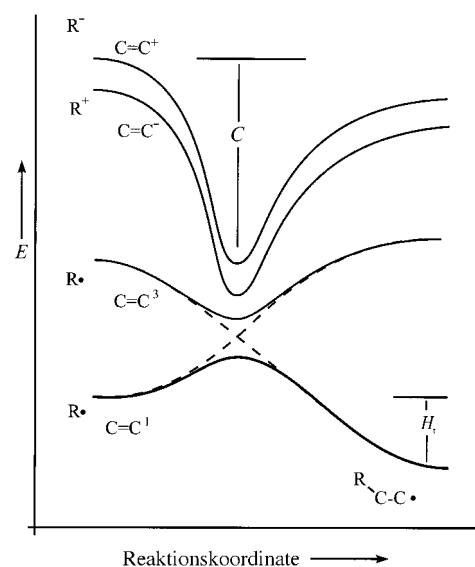


Abbildung 3. Schematisches Zustandskorrelationsdiagramm (Konfigurationsmischungsdiagramm) einer Radikaladdition. Gezeigt sind die Konfigurationsenergien als Funktion der Reaktionskoordinate.

Annähern an die Produktgeometrie nimmt die Energie der Grundzustandskonfiguration des Reaktantensembles ($R^+ + C=C^1$) zu, weil die Doppelbindung gestreckt wird und weil in dieser Elektronenkonfiguration keine Bindung zwischen dem Radikalzentrum und dem angegriffenen Kohlenstoffatom besteht. Daher korreliert diese Konfiguration mit einem angeregten Zustand des Produkts (gestrichelte Linie). Dagegen nähert sich die Grundzustandskonfiguration des Produkts

mit zwei Einfachbindungen einer angeregten Konfiguration der Reaktantstruktur an, nämlich der Konfiguration $R^{\bullet} + C=C^3$. Bei der Geometrie des Übergangszustands führt die Konfigurationsmischung zu einer vermiedenen Kreuzung und bestimmt, wie in Abbildung 3 anhand der durchgezogenen Linien veranschaulicht wird, die Energiebarriere.

Die polaren CT-Konfigurationen $R^+ + C=C^-$ und $R^- + C=C^+$ weisen in den Strukturen der Reaktanten hohe Energien auf. Bei der Annäherung der Reaktanten werden sie durch die Coulomb-Wechselwirkung C stabilisiert und können sich potentiell mit den anderen Konfigurationen mischen. Wie ausgeprägt sie sich mischen, hängt von der Stärke der Wechselwirkung (γ) ab, die mit den FMO-Koeffizienten an den wechselwirkenden Zentren in Beziehung steht. Ihr Einfluss auf die Energiebarriere wird allerdings klein sein, wenn die Energien der Charge-Transfer-Konfigurationen weit oberhalb der Kreuzungsregion liegen. Groß wird er dann werden, wenn die Wechselwirkung ausreichend stark ist und wenn die Energie von einer oder beiden CT-Konfigurationen, vermindert um die Coulomb-Wechselwirkung, der Kreuzungsregion der beiden energetisch niedrigeren nichtpolaren Konfigurationen ausreichend nahe kommt. Dann wird ein adiabatisches Mischen der nichtpolaren Konfigurationen mit den CT-Konfigurationen die Energiebarriere senken und Ladungsübertragungen im Übergangszustand bewirken.

Das Zustandskorrelationsdiagramm sagt den Einfluss vieler Energieparameter auf die Energiebarriere voraus. Erstens sollte die Energiebarriere mit zunehmender Exothermie ($-H_r$) abnehmen, wenn polare Einflüsse klein oder abwesend sind, wie es auch die Evans-Polanyi-Semenov-Gleichung ausdrückt [Gl. (1)]. Zweitens sollte die Energiebarriere mit abnehmender Singulett-Triplett-Energie-lücke ΔE_{ST} des Alkens abnehmen, was von Szwarc postuliert wurde.^[19] Auch wird der Übergangszustand mit zunehmender Exothermie ($-H_r$) und abnehmendem ΔE_{ST} auf der Reaktionskoordinate weiter vorne liegen, sodass der Abstand zwischen den Reaktanten im Übergangszustand zunehmen sollte. Sind die Energien der CT-Konfigurationen gering und nahe der Kreuzungsregion, werden polare Einflüsse die Einflüsse der Reaktionsenthalpie und die der Singulett-Triplett-Energie-lücke überlagern. Mit abnehmender Energie von entweder der CT-Konfigurationen $E_i(R) - E_{ea}(A)$ und/oder $E_i(A) - E_{ea}(R)$ der Reaktanten, vermindert um die Coulomb-Anziehung C (E_i = Ionisierungsenergie, E_{ea} = Elektronenaffinität, R = Radikal, A = Alken), sollten die polaren Einflüsse zunehmen. Radikale werden ein nucleophiles Additionsmuster zeigen, wenn $E_i(R) - E_{ea}(A) - C$ ausreichend klein ist, und ein elektrophiles Reaktivitätsmuster, wenn $E_i(A) - E_{ea}(R) - C$ ausreichend klein ist. Sind beide Energien klein, wird das Additionsmuster ambiphil. Allerdings sollte in allen Fällen ein Einfluss der Exothermie und der Singulett-Triplett-Energie-lücke ΔE_{ST} erhalten bleiben.

Als einen weiteren interessanten Punkt heben wir hervor, dass die Coulomb-Wechselwirkung C und die Konfigurationswechselwirkungsstärke γ abnehmen sollten, wenn der Spin des Radikalelektrons und/oder die übertragenen Ladungen über die Reaktanten delokalisiert sind. Daher sollten die polaren Einflüsse im Vergleich mit weniger stark delokali-

sierten Reaktantelektronen bei Reaktionen kleiner sein, bei denen hochkonjugierte Radikale oder Alkene beteiligt sind, etwa solche mit Phenylsubstituenten. Auch müssen die Parameter C und γ für nucleophile und elektrophile Beiträge nicht gleich sein und können von Radikal und Alken abhängen. Schließlich können sterische Einflüsse und/oder die Pyramidalisierung des Radikals und/oder des Alkens zu einem steileren Anstieg der Grundzustandsenergie bei der Annäherung der Reaktanten führen und daher die Energiebarriere ebenfalls beeinflussen.

3. Methodologie

3.1. Experimentelle Techniken

Bis vor etwa 25 Jahren basierte das Wissen um Radikalreaktivitäten und Selektivitäten im Wesentlichen nur auf Verhältnissen von Geschwindigkeitskonstanten, die aus den Produktverteilungen geeigneter Konkurrenzreaktionen folgten. Seitdem sind spektroskopische Methoden verfügbar geworden, mit denen die Radikalkonzentration während der Reaktion in Echtzeit verfolgt wird, was absolute Daten direkter zugänglich macht. Bei den meisten modernen Verfahren werden die schwachen Signalsätze digital erfasst, aufaddiert und gespeichert und danach digital verarbeitet und analysiert. Demzufolge haben die Methoden enorm von den schnellen Fortschritten in der Computer- und Softwareentwicklung profitiert. Sogar große Sätze von verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten können heute in akzeptablen Zeiten ermittelt werden. Details können der angeführten Literatur^[31] entnommen werden. Wir umreißen hier nur wenige wichtige Methoden.

Die kinetische Absorptionsspektroskopie ist wahrscheinlich die populärste Methode, die Geschwindigkeiten von Radikalreaktionen in Lösung zu bestimmen, und entstammt der von Porter entwickelten Blitzlichtphotolyse.^[32] Die Radikale werden in einer photochemischen Reaktion während eines Laserpulses im Nanosekundenbereich generiert, und anschließend wird die UV/Vis-Absorption der Radikale oder der durch die Addition entstehenden Spezies verfolgt. Absorbieren die Reaktant- und Produktradikale nicht ausreichend, führt man die Reaktion parallel zu einer anderen durch, die ein leichter spektroskopisch verfolgbares Indikatortradikal liefert. Die Beobachtungsdauer liegt zwischen 50 ns und etwa 100 μ s nach dem Puls, wobei die untere Grenze von der Laserpulslänge sowie von Lumineszenzstörungen bestimmt wird. Vor 50 bis 100 μ s sind gewöhnlich bimolekulare Radikalkettenabbruchreaktionen unbedeutend, sodass die interessierenden Reaktionen kinetisch isoliert ablaufen. Dies bedingt allerdings eine Untergrenze für direkt zugängliche Geschwindigkeitskonstanten, die bei etwa $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegt.

Bei Bestimmungen kleinerer Geschwindigkeitskonstanten können Radikalkettenabbruchreaktionen nicht vermieden werden. Häufig verlaufen diese diffusionskontrolliert^[33] und in Konkurrenz zu den Additionen. In diesen Fällen können die Geschwindigkeitskonstanten aber immer noch verlässlich

bestimmt werden, wenn sich die Radikalsignale mit ausreichend geringem Grundrauschen aufzeichnen lassen und wenn alle Konkurrenzreaktionen bekannt sind. Durchgeführt wird dies durch das Anpassen von geeigneten Geschwindigkeitsgesetzen an die Daten. Die Verwendung von Elektronenspinresonanz^[33] ist in diesen Fällen wegen der deutlichen Trennung des interessierenden Signals von anderen vorteilhaft, und der Bereich zugänglicher Geschwindigkeitskonstanten liegt zwischen 1 und $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Außer diesen Methoden wurden auch Pulsradiolyse,^[34] Modulationsspektroskopie^[35] und Radikal- sowie Myonen-spinrotation^[35] und Elektronen- sowie Kernspinpolarisation^[36] bei zeitaufgelösten Untersuchungen von absoluten Additionsraten verwendet, und die IR- und die Raman-Spektroskopie könnten potentiell in Zukunft genutzt werden.^[37] Zusammenstellungen der meisten an niedermolekularen Systemen erhaltenen Daten sind verfügbar.^[31]

Im Polymerbereich ist die Bestimmung präziser Geschwindigkeitskonstanten für die Addition des Radikals einer wachsenden Kette an das entsprechende Monomer seit langem ein Problem. Zeitaufgelöste Methoden harren noch ihrer Verwendung, aber beträchtliche Fortschritte wurden durch die Erfindung der Laserpulspolymerisation erzielt.^[38] Im Prinzip wird die Molekulargewichtsverteilung eines Polymers, das durch wiederholte Pulsinitiierung hergestellt wurde, in Abhängigkeit vom Zeitintervall zwischen den Pulsen untersucht. Von den vielen durch einen Puls gebildeten Radikalen überleben nur wenige. Sie wachsen durch Addition an Monomere, bis sie effizient von neuen Radikalen, die beim nächsten Puls entstehen, abgefangen werden. Daher weist der Polymerisationsgrad ein Maximum auf, das linear nur von der Länge des Zeitintervalls, der Monomerkonzentration und der Wachstumskonstante abhängt. Meistens wird zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung die Größenausschlusschromatographie genutzt, daher sind Kalibrierungen und kritische Bewertungen der Daten nötig.^[39]

3.2. Theoretische Methoden

Alternativ zu Experimenten steht als Quelle quantitativer Informationen über Radikaladditionen die Ab-initio-Molekülorbitaltheorie zur Verfügung.^[40, 41] Seit den von Tedder und Giese verfassten Übersichten^[6, 7] hat sich die Leistungsfähigkeit von Computern beträchtlich verbessert, und ebenso rasant entwickelten sich die zur Durchführung von Ab-initio-Verfahren nötigen Algorithmen weiter. Heute können derartige Rechnungen etwa 100000-mal schneller durchgeführt werden, sodass wesentlich mehr und größere Systeme behandelt werden können, und dies mit höherer Zuverlässigkeit der Vorhersagen. Quantenchemische Rechnungen sind daher heute ein nützliches Hilfsmittel, um auch Radikalreaktivitäten zu untersuchen.

Ab-initio-Verfahren können die in Abbildung 1 gezeigten Informationen liefern. Das schematisch dargestellte Profil gibt den Energieverlauf einer Addition des Radikals R^\bullet an das Alken $CHA=CXY$ wieder, die über den Übergangszustand TS zum Produktradikal $RCHA-CXY^\bullet$ verläuft. Zu den Eigenschaften, die sich berechnen lassen, gehören vollständi-

ge Geometrien (z.B. Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel) und Schwingungsfrequenzen aller bei der Reaktion auftretenden Strukturen einschließlich der des Übergangszustands. Die Schwingungsfrequenzen charakterisieren die stationären Punkte auf der Potentialhyperfläche eindeutig als Minima oder Sattelpunkte erster (oder höherer) Ordnung, und nach dem Skalieren^[42] sind sie auch für thermochemische und kinetische Vorhersagen nützlich. Da die experimentelle Bestimmung von Geometrien und Schwingungsfrequenzen von Radikalen schwierig und von Übergangszuständen gewöhnlich nicht möglich ist, spielen theoretische Verfahren hier eine besonders nützliche Rolle. Auch können sie zur Bestimmung thermochemischer Größen wie der Energiebarriere sowie der Exothermie verwendet werden, und sie liefern außerdem Informationen zu Richtung und Ausmaß von Ladungsübertragungen. Ein wichtiges Merkmal der Ab-initio-Methoden ist, dass die interessierenden Eigenschaften, z. B. das Maß einer Ladungsübertragung, die Energiebarriere der Reaktion oder die Reaktionsenthalpie explizit und direkt erhalten werden.

Es gibt viele Ab-initio-Verfahren. Darunter sind solche auf niedrigem theoretischen Niveau, die potentiell wenig verlässlich, hingegen mit wenig Zeitaufwand durchführbar sind, und solche auf hohem Niveau, die lange Rechenzeiten benötigen. Die Qualität von Ab-initio-Rechnungen hängt von zwei Faktoren ab: der Größe des zur Rechnung verwendeten Basissatzes sowie dem Maß, mit dem Elektronenkorrelationen berücksichtigt werden. Bessere Methoden sind zeitaufwändiger. Beim Wählen des Theorieniveaus, auf dem die Rechnungen durchgeführt werden sollen, muss ein Kompromiss zwischen der benötigten Genauigkeit und dem Rechenzeitaufwand, der vertretbar ist, eingegangen werden. Bedeutend ist hierbei zu wissen, dass die Rechenzeit von Ab-initio-Rechnungen sehr schnell mit der Größe des untersuchten Systems steigt. Der Anstieg liegt bei gegebenem Basissatz grob zwischen der zweiten und siebten Potenz der Elektronenzahl.

Es würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, auf die Details der theoretischen Methoden einzugehen. Es ist aber angebracht, mehrere wesentliche Merkmale zu kommentieren, wobei wir mit den Basissätzen beginnen. Unter den von Pople und Mitarbeitern entwickelten, häufig verwendeten Basissätzen^[40] ist STO-3G ein kleiner, 6-31G(d) (auch 6-31G* genannt) ein mittelgroßer, und ein großer Basissatz ist etwa 6-311+G(3df,2p). Bei einem gegebenen System steigt die Rechenzeit schnell mit zunehmender Größe des Basissatzes an.

Zu den normalerweise verwendeten Verfahren zählen die folgenden, die hinsichtlich zunehmend genauerer Berücksichtigung der Elektronenkorrelation (sowie zunehmender Rechenzeit) aufgeführt sind: Hartree-Fock (HF), Möller-Plesset-Störungsrechnungen zweiter (MP2), dritter (MP3) oder vierter Ordnung (MP4), quadratische Konfigurationswechselwirkung unter Verwendung einfacher, doppelter und (störungstheoretisch berechneter) dreifacher Anregung (QCISD(T)) sowie Berechnungen nach der Coupled-Cluster-Theorie (CCSD(T)). Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Methoden^[43] sind wegen der häufig geringeren Rechenzeiten nicht selten vorteilhaft, wobei die derzeit populärsten Funk-

tionale B-LYP und B3-LYP sind. DFT-Rechnungen können wegen der in neuerer Zeit verfügbar gewordenen Algorithmen mit linearer Skalierung relativ zur Größe des Systems oder des Basissatzes an recht großen Systemen durchgeführt werden.^[44]

Ein weiterer Freiheitsgrad besteht bei Berechnungen von Systemen mit nicht vollständig besetzten Elektronenschalen wie den an Radikaladditionen beteiligten Radikalen.^[45] Die Rechnungen können entweder unter Verwendung einer in Bezug auf die Elektronenspins eingeschränkten Wellenfunktion (restricted HF, RHF) oder einer nicht eingeschränkten (unrestricted HF, UHF) durchgeführt werden. Bei RHF-Rechnungen werden die α - und β -Spinorbitale als gleich angesetzt. Der Vorteil ist, dass die resultierende Wellenfunktion ein reines Dublett ist, das durch den Erwartungswert des Quadrats des Spins $\langle S^2 \rangle = 0.75$ charakterisiert ist. Lässt man aber zu, dass die α - und β -Spinorbitale verschieden sind, wählt man also den UHF-Ansatz, wird die Energie niedriger. Allerdings ist die Wellenfunktion dann kein reines Dublett, sondern von Zuständen höherer Spinmultiplizität kontaminiert, was an einem höheren $\langle S^2 \rangle$ -Wert als 0.75 erkennbar wird. Es ist von vornherein nicht klar, ob RHF- oder UHF-Rechnungen besser sind.

Wird Elektronenkorrelation eingeführt, können die Verfahren entweder auf UHF- oder RHF-Startpunkten basieren. Beispielsweise können Møller-Plesset-Störungsrechnungen auf dem UHF-Ansatz basieren, wobei sie dann UMP-Rechnungen genannt werden. Starke Spinkontamination kann zu schlechtem Konvergieren der Møller-Plesset-Entwicklung führen, sodass die Verwendung des UMP-Verfahrens nicht ratsam sein kann.^[46, 47] Üblicherweise verbessern sich die Ergebnisse beträchtlich, wenn in solchen Fällen RMP-^[48] oder projizierte MP-Rechnungen (projected MP, PMP)^[49] genutzt werden. Bei anspruchsvolleren Methoden wie QCI-^[50] oder Coupled-Cluster-Rechnungen^[51] sind die Unterschiede zwischen den Verfahren UQCI bzw. UCC und RQCI bzw. RCC gewöhnlich viel kleiner.^[52] Auch bei DFT-Rechnungen scheinen die Wellenfunktionen weniger spin-kontaminiert zu sein.^[53] Es wurde postuliert, dass DFT-Verfahren in der mit Bezug auf die Behandlung der Spinorbitale unbeschränkten Form durchgeführt werden sollten, z. B. UB-LYP und UB3-LYP.^[54]

Für jede Ab-initio-Rechnung müssen das Korrelationsverfahren sowie der Basissatz festgelegt werden, und diese beiden Angaben definieren das verwendete Theorieniveau. So liegt etwa HF/STO-3G auf sehr niedrigem Niveau. B3-LYP/6-31G(d) oder MP2/6-31G(d) entsprechen mittelhohen Theorieniveaus und QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) sowie CCSD(T)/6-311+G(3df,2p) recht hohen. Eine exakte Lösung der nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung und mithin das höchste erreichbare Niveau können in der Praxis für Systeme normaler Größe nicht erreicht werden, da hierfür vollständige Elektronenkorrelation sowie ein unendlich großer Basissatz nötig wären. Demzufolge sind geeignete Kompromisse nötig. Um die richtigen zu treffen, ist es bei der Anwendung von Ab-initio-Rechnungen essentiell, die Leistungsfähigkeit der verwendeten Methode an Fällen zu testen, bei denen die Antwort – entweder experimentell oder durch Rechnungen auf sehr hohem Niveau erhalten – bereits

bekannt ist, bevor man sich der Behandlung neuer Systeme zuwendet.

Einige Verfahren versuchen, qualitativ höherwertigere Ergebnisse mit Methoden geringerer Qualität zu erhalten (und sich der exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung mit weniger Aufwand besser zu nähern), indem Additivitäten oder Extrapolationen genutzt werden. Beispielsweise gilt die Annahme der Additivität von Basissatz- und Korrelationseffekten häufig recht gut, sodass sich ein derartiges Verfahren in vielen Fällen anbietet. Zu den Kompositmethoden dieser Art, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind, zählen Varianten der G2- und G3-Verfahren von Pople und Mitarbeitern,^[55] die CBS-Verfahren (complete basis set) von Petersson und Mitarbeitern^[56] sowie die Extrapolationsverfahren (z. B. W1) von Martin.^[57]

4. Monosubstituierte und 1,1-disubstituierte Alkene

4.1. Experimentelle Ergebnisse

4.1.1. Geschwindigkeitskonstanten

Wie in Abschnitt 2.2 ausgeführt, findet die Addition von Alkylradikalen an monosubstituierte und 1,1-disubstituierte Alkene weit überwiegend am unsubstituierten Kohlenstoffatom statt und sollte von den sterischen Ansprüchen der Alkensubstituenten nicht stark beeinflusst werden. Daher stellen wir zunächst experimentelle Daten für diese einfachste Situation vor und wählen Radikale (Abbildung 4), die Fallbeispiele ausschließlich zur Wirkung von Enthalpie und Polaritätseffekten bieten. Außer dem Methylradikal^[58] wählen wir das resonanzstabilisierte Benzylradikal^[21, 59] sowie drei weitere primäre Radikale, wovon zwei einen Elektronenacceptorsubstituenten (Cyanmethyl^[60] und *tert*-Butoxycarbonylmethyl^[60]) und eines einen Elektronendonorsubstituenten aufweisen (Hydroxymethyl^[61]). Hinzu kommen vier tertiäre Spezies, von denen zwei nur Elektronendonorsubstituenten (*tert*-Butyl^[35, 36a, 62] und 2-Hydroxy-2-propyl^[36b, 63]) und zwei je

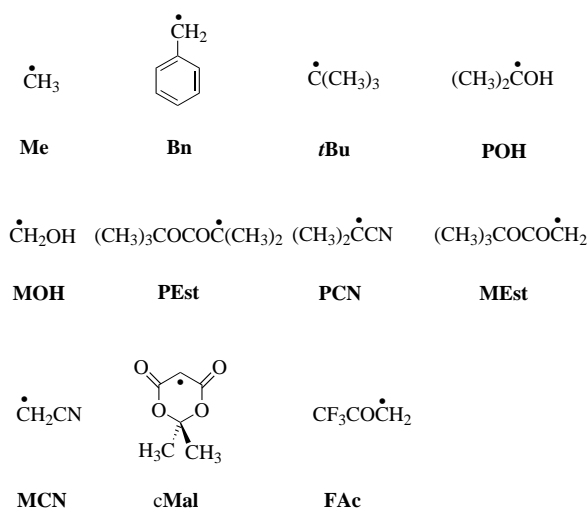


Abbildung 4. Radikale der Tabellen 1 und 2 sowie der Abbildungen 7, 8 und 12–15.

zwei Donor- sowie einen Acceptorsubstituenten enthalten (2-*tert*-Butoxycarbonyl-2-propyl^[64] und 2-Cyan-2-propyl^[65]). Schließlich betrachten wir zwei Radikale mit stärkeren Elektronenacceptorsubstituenten: das cyclische Malonylradikal 2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan-5-yl, ein Derivat der Meldrum-Säure,^[66] und das Trifluoracetylradikal.^[64]

In Tabelle 1 sind die bei oder nahe Raumtemperatur gemessenen absoluten Geschwindigkeitskonstanten für die

Addition dieser Radikale an verschiedene monosubstituierte und 1,1-disubstituierte Alkene in Lösung aufgeführt. Die Alkensubstituenten umfassen elektronenliefernde und -ziehende Gruppen mit unterschiedlichen radikalstabilisierenden Eigenschaften, und die Geschwindigkeitskonstanten sollten bis auf einen Faktor von zwei genau sein. Bei vielen Systemen stellte sich wie erwartet heraus, dass nur an die CH₂-Gruppen addiert wird. Die Daten in Tabelle 1 belegen eindeutig die

Tabelle 1. Absolute Geschwindigkeitskonstanten [$M^{-1}s^{-1}$] und experimentelle Frequenzfaktoren $\lg(A/M^{-1}s^{-1})$ (in Klammern) der Additionen von kohlenstoffzentrierten Radikalen an monosubstituierte und 1,1-disubstituierte Alkene CH₂=CXY in Lösung bei oder nahe bei Raumtemperatur. Me = Methyl, Bn = Benzyl, *t*Bu = *tert*-Butyl, POH = 2-Hydroxy-2-propyl, MOH = Hydroxymethyl, PESt = 2-*tert*-Butoxycarbonyl-2-propyl, PCN = 2-Cyan-2-propyl, MESt = *tert*-Butoxycarbonylmethyl, MCN = Cyanmethyl, cMal = 2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan-5-yl (ein cyclisches Malonylradikal), FAc = Trifluoracetyl (siehe Abbildung 4).

CH ₂ =CXY X,Y	Radikal					
	unpolar – nucleophil Me/ Bn	nucleophil <i>t</i> Bu	POH/ MOH	ambiphil – elektrophil PESt/ PCN ^[a]	elektrophil cMal/ FAc	
H ₂ H ^[c]	3500	1250 (7.9)			1.1 × 10 ⁴ 3.3 × 10 ³	2.0 × 10 ⁴
H ₂ Me	4300	920 (7.4)	410 (7.9) 270 (7.5)		7.5 × 10 ⁴ (8.9) 1.2 × 10 ⁴	1.7 × 10 ⁵ 1.9 × 10 ⁵
H ₂ Et ^[d]	7600 33	1100 (7.5)	300 (7.5)	34	5.4 × 10 ⁴ (7.9) 1.1 × 10 ⁴	2.2 × 10 ⁵ 2.8 × 10 ⁵
Me ₂ Me	8500	740 (7.7)	240 (8.0)		1.8 × 10 ⁵ 1.1 × 10 ⁴	3.8 × 10 ⁵ 4.0 × 10 ⁶
Me ₂ OMe	1.2 × 10 ⁴ 21 (8.9)	220	1080 230 (8.1)	50 82	1.4 × 10 ⁵ (8.1) 3.5 × 10 ⁴ (8.9)	4.0 × 10 ⁵ (8.6)
Me ₂ OAc	1.2 × 10 ⁴ 46 (7.7)	1700	4850 680 (7.4)	58 79	8.8 × 10 ⁴ (9.1) 1.2 × 10 ⁴	5.8 × 10 ⁵ (8.7) 3.0 × 10 ⁵
H ₂ OEt	1.4 × 10 ⁴ 14 (10.2)	390 (7.7)	320 180 (8.3)	75 108	1.5 × 10 ⁵ (8.3) 4.3 × 10 ⁴	3.0 × 10 ⁵ (8.6)
H ₂ OAc	1.4 × 10 ⁴ (8.4) 15 (5.9)	4200 (7.2)	7500 590 (7.7)	18 41	6.5 × 10 ⁴ (8.1) 1.3 × 10 ⁴	4.0 × 10 ⁵ (8.8) 2.0 × 10 ⁵
H ₂ Cl	2.0 × 10 ⁴	1.6 × 10 ⁴	5000 (8.3)		7.1 × 10 ⁴ (8.4) 1.2 × 10 ⁴	1.1 × 10 ⁵ 9.5 × 10 ⁴
H ₂ SiMe ₃	2.3 × 10 ⁴ (8.1) 33 (8.4)	9600 (7.0)	2.5 × 10 ⁴ 2060 (7.8)	75 75	8.9 × 10 ⁴ (8.3) 1.3 × 10 ⁴ (8.4)	2.2 × 10 ⁵ (8.5) 1.0 × 10 ⁵
Me ₂ Cl	3.5 × 10 ⁴ 43	1.1 × 10 ⁴	2.2 × 10 ⁴ 2110 (7.9)	150 120	1.6 × 10 ⁵ (8.4) 1.6 × 10 ⁴ (8.9)	9.2 × 10 ⁵ (8.8) 5.0 × 10 ⁵
Cl ₂ Cl	3.2 × 10 ⁵ (8.9) 460 (8.5)	3.5 × 10 ⁵ (8.0)	1.3 × 10 ⁶ 5.3 × 10 ⁴ (8.1)	1170 (6.9) 603	2.7 × 10 ⁵ 3.3 × 10 ⁴ (8.8)	3.9 × 10 ⁵ (8.9) 3.3 × 10 ⁵
H ₂ CO ₂ Me	3.4 × 10 ⁵ 430 (7.7)	1.1 × 10 ⁶	3.5 × 10 ⁷ 7.1 × 10 ⁵ (8.7)	1150 (6.6) 370	4.9 × 10 ⁵ 1.1 × 10 ⁵	1.1 × 10 ⁵ (8.7) 1.3 × 10 ⁵
Me ₂ CO ₂ Me	4.9 × 10 ⁵ (8.9) 2100 (8.1)	6.6 × 10 ⁵	1.6 × 10 ⁷ (9.0) 6.0 × 10 ⁵ (8.6)	3710 1590	1.3 × 10 ⁶ 2.4 × 10 ⁵	1.1 × 10 ⁶ (8.9) 1.2 × 10 ⁶
H ₂ CN	6.1 × 10 ⁵ 2200 (8.9)	5.2 × 10 ⁶	1.5 × 10 ⁸ 1.1 × 10 ⁶ (8.3)	2640 (7.2) 2020	5.4 × 10 ⁵ 1.1 × 10 ⁵ (8.4)	1.5 × 10 ⁵ (8.9) 3.5 × 10 ⁴
H ₂ CHO	7.4 × 10 ⁵ 2500 (8.5)	2.8 × 10 ⁶	2.7 × 10 ⁸ 2.1 × 10 ⁶ (8.4)	1810 1200	3.8 × 10 ⁵ 2.5 × 10 ⁴ (8.5)	1.1 × 10 ⁵ (8.5) 6.4 × 10 ⁴
Me ₂ CN	7.9 × 10 ⁵ (8.9) 6600 (8.4)	1.7 × 10 ⁶	4.5 × 10 ⁷ (8.9) 6.7 × 10 ⁵ (8.2)	4460 1060	9.1 × 10 ⁵ 1.7 × 10 ⁵	6.0 × 10 ⁵ (8.7) 1.9 × 10 ⁵
H ₂ Ph	2.6 × 10 ⁵ (8.9) 1100 (8.6)	1.3 × 10 ⁵ (7.6)	7.3 × 10 ⁵ (7.5) 2.3 × 10 ⁴ (8.4)	5500 (6.7) 2410 (7.7)	1.9 × 10 ⁶ 3.8 × 10 ⁵	1.2 × 10 ⁶ (8.8) 6.3 × 10 ⁶
Me ₂ Ph	3.1 × 10 ⁵ (8.8) 850 (9.6)	5.9 × 10 ⁴	2.0 × 10 ⁵ (7.5) 2.8 × 10 ⁴ (8.6)	6030 2310	3.9 × 10 ⁶ 6.6 × 10 ⁵	1.3 × 10 ⁶ (8.7) 7.7 × 10 ⁶
Ph ₂ Ph	7.8 × 10 ⁵ (7.9) 4100 (8.5)	1.0 × 10 ⁶	7.1 × 10 ⁵ (6.9) 1.4 × 10 ⁵ (8.3)	1.0 × 10 ⁴ (7.0) 7010	1 × 10 ⁷ 2.4 × 10 ⁶	2.4 × 10 ⁶ (8.6) 6.9 × 10 ⁶
$\lg(A)_{av}^{[e]}$	8.6 ± 0.4 8.6 ± 0.3	7.3 ± 0.4	8.0 ± 0.9 8.1 ± 0.1	6.9 ± 0.3 7.7	8.4 ± 0.3 8.7 ± 0.3	8.7 ± 0.1

[a] 315 K. [b] 278 K. [c] Pro CH₂-Gruppe, d.h., die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten wurden durch 2 dividiert. [d] Gilt auch für H,*n*-Alkyl. [e] Mittelwert, der auch die Daten anderer, in der Tabelle nicht aufgeführter Alkene einschließt.

große Variabilität der Geschwindigkeitskonstanten. Diese liegen zwischen 14 und $2.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, d.h. innerhalb von mehr als sieben Größenordnungen. Um die Daten strukturiert darzustellen, sind die Alkene nach steigenden Geschwindigkeitskonstanten für die Addition des Methylradikals aufgeführt. Ausgenommen sind die phenylsubstituierten Alkene, die sich am Ende der Liste befinden. Die Radikale sind nach den verschiedenen Polaritätseinflüssen geordnet. Die Reaktionen lassen sich lose in die folgenden Gruppen einteilen.

Additionen von Methyl- und Benzylradikalen sollten keinen starken Polaritätseinflüssen unterliegen. In Abhängigkeit von der Alkensubstitution variieren die Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor 200 und auf ähnliche Weise. Das Benzylradikal reagiert 100- bis 1000-mal langsamer (durchschnittlich 470-mal langsamer) als Methyl, und dieser Unterschied dürfte größtenteils auf den radikalstabilisierenden Effekt der Phenylgruppe zurückzuführen sein.

tert-Butyl, 2-Hydroxy-2-propyl und Hydroxymethyl sind die selektivsten Radikale der Reihe, da ihre Geschwindigkeitskonstanten um drei bis fünf Größenordnungen variieren. Im Vergleich mit Methyl reagieren diese elektronendonorsubstituierten Radikale langsamer mit elektronenreichen Alkenen, aber viel schneller mit elektronenarmen. Weiterhin nehmen die Geschwindigkeitskonstanten stark mit dem Elektronenziehvermögen der Alkensubstituenten zu. Offensichtlich unterliegen diese Radikale einem starken, nucleophilen Polaritätseffekt. Sie reagieren schneller mit Alkenen, die starke Acceptorgruppen tragen, als mit den phenylsubstituierten Alkenen, obwohl die Exothermie der Addition bei den zuletzt genannten Systemen größer ist.

Die Radikale der nächsten Gruppe weisen Carboxy- oder Cyansubstituenten auf, die auf elektrophile Weise geschwindigkeitserhöhend wirken sollten. Tatsächlich reagieren die primären Radikale mit den meisten Alkenen schneller als das Methylradikal. Ihre tertiären Analoga reagieren viel langsamer (das carboxysubstituierte Radikal durchschnittlich 440- und das cyansubstituierte 210-mal langsamer), aber das Reaktivitätsmuster ist ähnlich. Alle vier Radikale sind etwa so selektiv wie Methyl. Das cyclische Malonyl- und das Trifluoracetylradikal reagieren viel schneller als Methyl mit elektronenreichen Alkenen, aber langsamer mit Alkenen, die starke Elektronenacceptorgruppen tragen. Demnach sind diese Radikale sicherlich elektrophil. Allerdings sind sie weniger selektiv als Methyl, da die Geschwindigkeitskonstanten für die Addition an die nichtphenylsubstituierten Alkene nur um Faktoren zwischen 10 und 100 variieren. Bei den elektrophilen Trifluormethyl- und Perfluor-*n*-alkylradikalen wurden dieselben Trends beobachtet.^[20, 67]

4.1.2. Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien

Die Aktivierungsparameter vieler, aber nicht aller Additionen wurden durch Messung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, und die daraus folgenden Frequenzfaktoren sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. Für ein gegebenes Radikal streuen diese um einen mittleren Wert. Es gibt große Abweichungen vom Durchschnittswert, allerdings führt ein Vergleich aller Daten nicht zu einer systematischen Abhängigkeit von der Alken-

substitution. Stattdessen treten die großen Abweichungen häufig auf, wenn sowohl der Frequenzfaktor als auch die Aktivierungsenergie außergewöhnlich hoch oder niedrig sind. Dies legt nahe, die Streuung hauptsächlich auf die bekannte Fehlerkorrelation der Aktivierungsparameter zurückzuführen, deren χ^2 -Oberfläche über $\lg(A)$ und E_a ein ausgedehntes Tal aufweist. Also vermuten wir, dass die großen Abweichungen zufällig entstehen.

Die Frequenzfaktoren der primären Radikale liegen um $\lg(AM^{-1} \text{ s}^{-1}) = 8.5$ und die der tertiären um $\lg(AM^{-1} \text{ s}^{-1}) = 7.5$. Beim cyclischen Malonylradikal ist der Frequenzfaktor größer ($\lg(AM^{-1} \text{ s}^{-1}) = 8.7$), und beim entsprechenden offenkettigen Di-*tert*-butylmalonylradikal (in Tabelle 1 nicht enthalten) liegt ein Zwischenwert vor ($\lg(AM^{-1} \text{ s}^{-1}) = 8.2$).^[66] Außer diesem Trend scheint keine systematische Abhängigkeit von den spezifischen Radikalsubstituenten zu bestehen. Die engen Bereiche, innerhalb derer die Frequenzfaktoren liegen, sind in Einklang mit früheren Berichten^[6] sowie mit den ähnlichen Strukturen der Übergangszustände, die rechnerisch für verschiedene Additionen erhalten wurden (Abbildung 2, siehe auch Abschnitt 4.2.3). Weiterhin sind die $\lg(A)$ -Unterschiede qualitativ vernünftig. Tertiäre Radikale sollten kleinere Werte als primäre aufweisen, da bei den tertiären Radikalen die Methylrotationen im Übergangszustand stärker gehindert sind. Analog sollten die Frequenzfaktoren des offenkettigen, sekundären Malonylradikals mittlere Werte aufweisen, und die des steiferen, cyclischen Malonylradikals sollten größer sein. Basierend auf diesen Ergebnissen postulieren wir, dass unsere durchschnittlichen Frequenzfaktoren zur Berechnung befriedigend genauer Aktivierungsenergien aus Geschwindigkeitskonstanten genutzt werden können, die bei einer einzigen Temperatur bestimmt wurden. Allerdings bedürfen die unten nochmals für die einzelnen Radikalarten aufgeführten Durchschnittswerte weiterer experimenteller Überprüfung und theoretischer Verifizierung.

In Tabelle 2 sind die Aktivierungsenergien für die in Tabelle 1 gezeigten Reaktionen aufgeführt. Sie wurden aus den Geschwindigkeitskonstanten unter Verwendung der Durchschnittswerte von $\lg(AM^{-1} \text{ s}^{-1}) = 8.5$ (Methyl, Benzyl, *tert*-Butoxycarbonylmethyl, Cyanmethyl und Trifluoracetyl), 8.2 (Hydroxymethyl und Di-*tert*-butylmalonyl), 8.5 (cyclisches Malonyl) und 7.5 (alle tertiären Radikale) berechnet. Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 42 kJ mol^{-1} und Werten nahe oder gleich null.^[68] Für spätere Analysen sowie für Vergleiche mit berechneten Daten zeigen wir auch die Ionisierungsenergien (E_i) und die Elektronenaffinitäten (E_{ea}) der Radikale und Alkene, die wir der Literatur entnommen haben.^[58, 66] Auch führen wir die Reaktionsenthalpien ($H_r(\text{Me})$) der Additionen der Methylradikale an jedes Alken auf sowie die Unterschiede (ΔH_r) zwischen den Reaktionsenthalpien der Addition des Methylradikals und der Addition anderer Radikale. Die Reaktionsenthalpien $H_r(\text{Me})$ sind nur für sehr wenige Methyladditionen verfügbar. Daher wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Daten aus anderen bekannten Größen abgeleitet.^[69, 70] Sie könnten wegen der Ungenauigkeit der verfügbaren C-H-Dissoziationsenergien beträchtliche Ungenauigkeiten aufweisen.^[58] Auch die Inkremente ΔH_r ^[71] sind vermutlich nicht sehr exakt,

Tabelle 2. Aktivierungsenergien E_a [kJ mol⁻¹] der Additionen kohlenstoffzentrierter Radikale an monosubstituierte und 1,1-disubstituierte Alkene CH₂=CXY in Lösung, Ionisierungsenergien E_i [eV] und Elektronenaffinitäten E_{ea} [eV] von Radikalen und Alkenen, Reaktionswärmen $H_r(\text{Me})$ [kJ mol⁻¹] des Methylradikals und Unterschiede $\Delta H_r = H_r(\text{R}) - H_r(\text{Me})$ für Addition anderer Radikale R an Ethen. Alle Aktivierungsenergien wurden aus den in Tabelle 1 gezeigten Geschwindigkeitskonstanten unter Verwendung durchschnittlicher Frequenzfaktoren berechnet (siehe Text). Zu den Abkürzungen der Radikalnamen siehe Tabelle 1 und Abbildung 4.

	Radikal							
	unpolar – nucleophil Me	Bn ^[a]	nucleophil <i>t</i> Bu	POH/ MOH	ambiphil – elektrophil PEst/ PCN	MEst/ MCN	elektrophil cMal ^[b]	FAc
$E_i(\text{R})$	9.8	7.2	6.7	6.5/7.6	7.7 ^[c] /8.5	9.8 ^[c] /10.3	11 ^[d]	10.9 ^[c]
$E_{ea}(\text{R})$	0.1	0.9	0.0	0.3/0.1	1.3 ^[c] /1.0	1.7 ^[c] /1.5	1.8 ^[d]	2.63
$\Delta H_r(\text{R})$	0	56	16	18/14	32/55	26/30	42	40
X,Y								
$E_i/E_{ea}/H_r(\text{Me})$								
H,H	28.2		25.3			24.8		24.0
10.5/ – 1.8/ – 99				33.6		26.5		
H,Me	27.7		26.1			20.2	19.8	18.4
9.7/ – 2.0/ – 97				34.6		23.5		
H,Et ^[f]	26.3	39.4	25.6			21.0	19.2	17.4
9.6/ – 1.9/ – 99				34.4	35.2	23.7		
Me,Me	26.0		26.6			18.1	17.8	10.9
9.2/ – 2.2/ – 98				34.9		23.7		
Me,OMe	25.1	40.5	29.6	25.3	33.1	18.7	17.7	
8.6/ – 2.5/ – 94				35.0	33.0	21.1	14.8	
Me,OAc	25.1	38.6	24.5	21.7	32.7	19.8	16.8	15.6
9.1/ – 1.5/ – 109				32.3	33.1	20.1		
H,OEt	24.8	41.5	28.2	28.4	32.1	18.5	18.4	
8.8/ – 2.2/ – 100				35.6	32.3	20.6		
H,OAc	24.8	41.4	22.3	20.6	35.6	20.5	17.7	18.3
9.2/ – 1.2/ – 101				32.7	34.7	23.3		
H,Cl	23.9		18.9			20.3	20.9	20.1
10.0/ – 1.3/ – 106				27.4		23.5		
H,SiMe ₃	23.5	39.4	20.2	17.7	32.1	19.8	19.2	18.1
9.5/ – 1.1/ – 101				29.6	33.2	23.3	16.5	
Me,Cl	22.5	38.8	19.8	17.9	30.4	18.3	15.6	
9.8/ – 1.4/ – 99				29.5	32.0	22.9		
Cl,Cl	17.0	33.0	11.2	9.4	25.3	17.1	17.7	17.0
9.8/ – 0.8/ – 125				21.5	27.9	21.2		
H,CO ₂ Me	16.9	33.1	8.4	0 ^[e]	25.3	15.6	20.9	19.4
9.9/ – 0.5/ – 117		26.0		15.1	29.1	18.4	16.7	
Me,CO ₂ Me	16.0	29.2	9.7	2.6	22.4	13.3	15.2	13.8
9.5/ – 0.4/ – 119		23.0		15.5	25.4	16.6		
H,CN	15.4	29.1	4.5	0 ^[e]	23.3	15.4	20.1	22.6
10.9/ – 0.2/ – 139		23.5		14.0	24.8	18.4	16.3	
H,CHO	15.0	28.8	6.0	0 ^[e]	24.2	16.2	20.9	21.1
10.1/0.0/ – 122				12.4	26.1	21.8	15.3	
Me,CN	14.9	26.4	7.3	0 ^[e]	22.0	14.1	16.7	18.4
10.3/ – 0.2/ – 130				15.3	26.4	17.4		
H,Ph	17.5	30.8	13.7	10.2	21.5	8.3	15.0	9.7
8.4/ – 0.3/ – 150		25.0		23.6	24.3	15.5		
Me,Ph	17.1	31.5	15.7	13.1	21.2	10.6	14.8	9.2
8.2/ – 0.2/ – 144				23.1	24.4	14.3		
Ph,Ph	14.8	28.9	8.6	7.4	20.0	14.5	13.2	9.5
8.0/0.4/ – 153		22.1		19.1	21.6	11.3		

[a] Sind zwei Werte angegeben, so bezieht sich der zweite auf das Cumylradikal (dessen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 1 nicht aufgeführt).^[59]

[b] Sind zwei Werte angegeben, so bezieht sich der zweite auf das Di-*tert*-butylmalonylradikal (dessen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 1 nicht angegeben).^[66] [c] Berechnete Werte, A. P. Scott, persönliche Mitteilung. Verweise auf alle anderen Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten finden sich in Lit. [58–66]. [d] Daten für das Di-*tert*-butylmalonylradikal. [e] Die Geschwindigkeitskonstanten sind höher als der durchschnittliche Frequenzfaktor A (10^{7.5} M⁻¹ s⁻¹) von tertiären Alkylradikalen. Daher wurde die Aktivierungsenergie des Additionsschritts auf null gesetzt.^[68] [f] Gilt auch für H,*n*-Alkyl.

und bei deren Verwendung für alle Alkene wurde angenommen, dass der Einfluss der γ -Substituenten auf die Bindungsdissoziationsenergien unabhängig von den α -Substituenten ist.

4.1.3. Phasen- und Solvenseinflüsse

In dieser Arbeit werden wir experimentell bestimmte Aktivierungsenergien mit berechneten vergleichen. Die ex-

perimentellen Daten entstammen Experimenten in Lösung bei Umgebungsdruck, während die berechneten Energien an isolierten Systemen erhalten wurden. Daher müssen eventuell auftretende Phasen- sowie Solvenseffekte betrachtet werden.

In Tabelle 3 sind experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter für mehrere Additionen in der Flüssig- und in der Gasphase aufgeführt. Die Gasphasendaten wurden bei Drücken bestimmt, die ausreichend hoch waren, um die überschüssige Reaktionswärme sehr schnell abzuführen. Bei Raumtemperatur sind alle aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten in der Gasphase durchschnittlich um den Faktor 10 kleiner als in Lösung, aber die Abhängigkeiten von den Radikal- und Substratstrukturen sind im Allgemeinen recht ähnlich. Wie in der flüssigen Phase (Tabelle 1) weisen die Frequenzfaktoren der Gasphasenreaktionen eine beträchtliche Streuung auf, was ebenfalls Einflüsse der Fehlerkorrelation der Aktivierungsparameter nahelegt. Interessanterweise ist der durchschnittliche Frequenzfaktor für Additionen des Methylradikals an monosubstituierte und 1,1-disubstituierte Alkene in der Gasphase $\lg(A/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}) = 8.50 \pm 0.75$ und gleicht damit nahezu dem für Reaktionen in Lösung bestimmten Mittelwert. Im Durchschnitt sind die experimentellen Aktivierungsenergien für Gasphasenreaktionen um 2.1 kJ mol^{-1} höher als die in Lösung gemessenen, wobei im Detail teilweise allerdings auch größere Unterschiede vorkommen. Die große Ähnlichkeit der mittleren Frequenzfaktoren legt die Vermutung nahe, dass die für Reaktionen in Lösung bestimmten Mittelwerte auf die Gasphasenreaktionen übertragen werden können. Verwendet man diese, so führen die Geschwindigkeitskonstanten zu etwas gleichmäßigeren, in Tabelle 3 ebenfalls gezeigten Aktivierungsenergien für die Gasphasenreaktionen. Deren Abhängigkeit von den Radikal- und Substratstrukturen ähnelt denen der Lösungsreaktionen sehr stark.

Im Mittel sind die mit den mittleren Frequenzfaktoren neu berechneten Aktivierungsenergien für Gasphasenreaktionen um etwa $6.5 \pm 2.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ größer als die der Flüssigphasenreaktionen, und derselbe Trend wurde früher bereits bei der Auswertung eines größeren Datensatzes festgestellt.^[58] Allerdings wäre die direkte Schlussfolgerung sehr gewagt, dass ein

genereller beträchtlicher Unterschied zwischen Geschwindigkeitskonstanten von Gas- und Flüssigphasenreaktionen besteht, der hauptsächlich durch unterschiedliche Aktivierungsenergien, nicht aber durch unterschiedliche Frequenzfaktoren bedingt wird. Erstens wurden alle Gasphasendaten vor vielen Jahren aufgenommen, und sie wurden relativ zu anderen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt, die bislang nicht zweifelsfrei etabliert sind.^[73] Zweitens lässt sich der Unterschied auch nicht leicht erklären, da es keine allgemein anerkannte Theorie gibt, die die Daten von Gasphasenreaktionen mit denen von Flüssigphasenreaktionen in Beziehung setzt. Eine einfache Erklärung für die größeren Aktivierungsenergien der Gasphasenreaktionen basiert auf der Eyring-Gleichung und dem Unterschied der thermischen Expansionskoeffizienten der beiden Phasen.^[74, 75] Sie führt zu der Voraussage, dass die für isolierte Systeme berechneten Energiebarrieren bei Raumtemperatur um $RT = 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ größer sein sollten als die Aktivierungsenergien bei Flüssigphasenreaktionen. Dagegen sollte der Frequenzfaktor ebenfalls größer sein, sodass die Geschwindigkeitskonstanten gleich bleiben. In der Praxis trifft dies nicht zu. Eine weitere mögliche Erklärung lässt sich aus dem negativen Aktivierungsvolumen der Additionen ableiten ($\Delta V^\ddagger = -11$ bis $-17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Bekannt ist dies von Polymerisationen in Lösung,^[76] und es führt zu einer Zunahme der Geschwindigkeitskonstante mit zunehmendem Druck, wie nach dem Prinzip von Le Chatelier zu erwarten ist.^[77] In Flüssigkeiten werden die Moleküle durch Kohäsivkräfte zusammengehalten, die auf die Reaktanten sowie auf die Übergangszustände wirken. Die Kräfte sind äquivalent zu beträchtlichen inneren Drücken in Flüssigkeiten von vielen tausend Bar, und es wurde postuliert, dass diese inneren Drücke die Reaktionsgeschwindigkeiten wie externe Drücke beeinflussen.^[78b,c] Mit dieser Annahme lässt sich tatsächlich ein allgemeiner Unterschied der Aktivierungsenergien von Gas- und Flüssigphasenreaktionen erhalten, der sogar in der richtigen Größenordnung liegt.^[77]

Weitere Belege für die Einflüsse molekularer Wechselwirkungen auf die Geschwindigkeitskonstanten von Radikaladditionen in Lösung liefert die kleine, aber deutliche Ab-

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten k [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$] bei 298 K,^[a] Frequenzfaktoren A [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$] und Aktivierungsenergien E_a [kJ mol^{-1}]^[b] für Additionen kohlenstoffzentrierter Radikale an ungesättigte Moleküle in der Flüssig- (l) und der Mitteldruckgasphase (g).^[c]

Reaktion	k^l	k^g	k^l/k^g	$\lg(A^l)$	$\lg(A^g)$	$E_a^{l[b]}$	$E_a^{g[b]}$
$\cdot\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	7000 ^[58b]	850 ^[72]	8.2	9.0 ^[d]	8.0 ^[d]	31.4/28.2	30.8/33.5
$\cdot\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	4300 ^[58b]	500 ^[73]	8.6	9.3	7.9	32.3/27.7	29.7/33.1
$\cdot\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CHC}_2\text{H}_5$	7600 ^[58b]	530 ^[73]	14	7.8	8.0	22.5/26.3	30.1/33.0
$\cdot\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	8500 ^[58b]	1400 ^[73]	6.1	8.9	8.2	28.1/26.0	28.9/30.5
$\cdot\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CHF}$	4600 ^[58b]	560 ^[73]	8.2	–	9.2	–/27.6	36.8/32.8
$\cdot\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCl}$	20000 ^[58b]	1100 ^[72]	18	–	9.7	–/23.9	38.1/31.1
$\cdot\text{CH}_3 + \text{CH}\equiv\text{CH}$	4800 ^[58b]	1400 ^[72]	3.4	9.4 ^[d]	8.5 ^[d]	34.3/33.2	32.2/36.2
$\cdot\text{CH}_3 + \text{CH}\equiv\text{CCH}_3$	2200 ^[58b]	180 ^[73]	12	8.8	8.7	31.1/33.4	36.8/39.6
$\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	2500 ^[62a]	30 ^[73]	83	7.9 ^[d]	7.0 ^[d]	27.6/25.1	33.4/36.1

[a] Werte für Flüssigphasenreaktionen wurden der Tabelle 1 entnommen oder aus den Aktivierungsparametern berechnet. Bei Vinylfluorid und Vinylchlorid wurden die k_{338} -Werte für Additionen primärer Alkylradikale an CH_2 -Gruppen unter Verwendung des empfohlenen Frequenzfaktors $\lg(A/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}) = 8.5$ in k_{298} -Werte umgewandelt (siehe Text). Werte für Gasphasenreaktionen wurden aus den bekannten Aktivierungsparametern berechnet. [b] Der erste Eintrag ist die berichtete, experimentell bestimmte Aktivierungsenergie. Der zweite Wert wurde aus den Geschwindigkeitskonstanten der Spalten 3 und 4 mit den in dieser Arbeit empfohlenen Frequenzfaktoren $\lg(A/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}) = 8.5$ für Additionen primärer Radikale an einzelne CH_2 -Gruppen, $\lg(A/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}) = 9.2$ für Additionen primärer Alkylradikale an einzelne $\text{CH}\equiv$ -Gruppen und $\lg(A/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}) = 7.5$ für Additionen tertiärer Alkylradikale an einzelne CH_2 -Gruppen berechnet (siehe Text). [c] Waren mehr als ein Satz an Gasphasendaten erhältlich, wurde der jüngste verwendet. Bei Vinylchlorid führt die Verwendung eines zweiten erhältlichen Datensatzes^[73] zu einem unvernünftig hohen Verhältnis $k^l/k^g = 1800$. [d] Pro CH_2 - oder $\text{CH}\equiv$ -Gruppe.

hängigkeit von der Solvenspolarität.^[79] Ein Ansteigen der Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Solvenspolarität wird allgemein erwartet, wenn die Struktur des Übergangszustands polarer ist als die der Reaktanten. Dies trifft für die Addition des Hex-5-enylradikals an elektronenarme Alkene, Methylacrylat und Acrylnitril^[80a] sowie an Nitroso- und Nitroelektronenfänger^[80b] und für die Addition des *tert*-Butylradikals an Acrylnitril zu.^[80c] Diese Radikale weisen in derartigen Reaktionen eine gewisse Nucleophilie auf, sodass es Ladungsübertragungen im Übergangszustand gibt. Für die Addition des *tert*-Butylradikals an Acrylnitril nimmt die Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 3.6 zu, wenn das nichtpolare Solvens Tetradecan durch das viel polarere Acetonitril ersetzt wird. Die übertragene Ladung wurde hieraus auf 0.23 Elementarladungen geschätzt.^[80c] Bei Additionen von Thiylradikalen an Alkene sind umgekehrte Einflüsse der Solvenspolarität bekannt, was vermutlich am teilweisen Verlust des großen Radikaldipolmoments bei der Bildung des Übergangszustands liegt.^[80d]

Die Geschwindigkeitskonstanten von Radikaladditionen scheinen also in Lösung etwa eine Größenordnung größer zu sein als in der Gasphase, was wahrscheinlich an der geringeren Aktivierungsenergie liegt. Allerdings variieren die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien in den beiden Phasen auf ähnliche Weise mit der Radikal- und der Substratstruktur. Unterschiedliche Solvenspolaritäten bedingen nur kleine Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten. Daher sollten für isolierte Systeme berechnete Energiebarrieren die von Flüssigphasenreaktionen nur um einige wenige kJ mol⁻¹ übersteigen.

4.2. Theoretische Ergebnisse

4.2.1. Energiebarrieren

Mehrere Untersuchungen haben gezeigt, dass verlässliche theoretische Beschreibungen von Radikaladditionen nicht einfach sind.^[81] Es ist daher wichtig zu prüfen, welche theoretischen Methoden zur quantenchemischen Berechnung dieser Reaktionen geeignet sind.^[12, 13, 82, 83]

Das Muster möglicher Ergebnisse wird anhand der Energiebarrieren für die Addition des Methylradikals an Ethen beispielhaft verdeutlicht, die mit vielen verschiedenen Rechenverfahren behandelt wurden (Tabelle 4).^[12, 13, 82] Die zum Vergleich verfügbaren experimentellen Energiebarrieren wurden aus experimentellen Aktivierungsenergien erhalten, die um die Temperatur- und Nullpunktsenergieeffekte korrigiert sind,^[82, 84] sie betragen 25.7 kJ mol⁻¹ für die Gasphase^[72] oder 21.3 kJ mol⁻¹ für Flüssigkeiten.^[58] Die berechneten Energiebarrieren sind sehr stark vom Niveau der verwendeten Theorie abhängig. Sie liegen zwischen 7 kJ mol⁻¹ für die weit verbreitete, semiempirische AM1-Methode bis nahe 90 kJ mol⁻¹ für RHF-Rechnungen. Das häufig genutzte UMP2-Verfahren liefert auch sehr hohe Barrieren von 60 kJ mol⁻¹. Auf dem höchsten Theorieniveau liegen Varianten der G2(MP2,SVP)-,^[85] G3-^[86] G3(MP2)-^[87, 88] CBS-RAD-^[89] CBS-QB3-^[90] und W1-Verfahren.^[57] Sie liefern Energiebarrieren zwischen 20.5 und 28.6 kJ mol⁻¹, die den

Tabelle 4. Einfluss des Theorieniveaus auf die berechneten Aktivierungsbarrieren E_a [kJ mol⁻¹] der Addition des Methylradikals ($\cdot\text{CH}_3$) an Ethen ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$).^[a]

Niveau	E_a	Niveau	E_a
AM1	7.1	UB3-LYP/6-311+G(d,p) ^[d,e]	25.0
UHF	39.4	UQCISD(T)/6-311+G(d,p) ^[c,d]	30.0
UMP2	60.1	UCCSD(T)/6-311+G(d,p) ^[c,d]	30.8
UMP4	53.7	URCCSD(T)/6-311+G(d,p) ^[c,d]	29.5
PMP2	20.1	UMP2/6-311+G(3df,2p) ^[e,f]	57.5
PMP4	21.5	PMP2/6-311+G(3df,2p) ^[e,f]	20.9
RHF	89.7	RMP2/6-311+G(3df,2p) ^[e,f]	34.4
RMP2	40.3	UB-LYP/6-311+G(3df,2p) ^[b,e]	20.7
RMP4	38.2	UB3-LYP/6-311+G(3df,2p) ^[d,e]	25.6
UB-LYP ^[b]	13.2	G2(MP2,SVP) ^[e,f]	28.6
UB3-LYP ^[c]	14.6	G3(MP2)//B3-LYP ^[c,d]	28.3
UB3-LYP ^[d,e]	18.3	G3(MP2)-RAD ^[c,d]	27.2
UQCISD	35.5	G3//B3-LYP ^[c,d]	26.6
UQCISD(T)	31.7	CBS-RAD ^[c,d]	20.5
UQCISD(T) ^[e,f]	33.8	CBS-RAD ^[e,f]	20.9
UCCSD(T) ^[c,d]	32.7	CBS-QB3 ^[c,g]	20.7
URCCSD(T) ^[c,d]	31.4	W1 ^[c,h]	27.0
URCCSD(T) ^[c,f]	33.7	exp. ^[i]	21.3
		exp. ^[j]	25.7

[a] 6-31G(d)-Basissatz, UHF/6-31G(d)-Geometrien aus Lit. [12], wenn nicht anders angegeben. In allen Fällen ohne Berücksichtigung von Nullpunktsschwingungsenergien berechnet. [b] UB-LYP/6-31G(d)-Geometrie. [c] Aus Lit. [13]. [d] UB3-LYP/6-31G(d)-Geometrie. [e] Aus Lit. [82]. [f] UQCISD/6-31G(d)-Geometrie. [g] UB3-LYP/6-311G(2d,d,p)-Geometrie. [h] UB3-LYP/cc-pVTZ+1-Geometrie. [i] Flüssigphasenwert bei 298 K (28.2 kJ mol⁻¹) aus Lit. [58], korrigiert auf 0 K (+2.2 kJ mol⁻¹), Nullpunktsschwingungsenergie (9.1 kJ mol⁻¹) berücksichtigt. Korrekturen aus Lit. [82]. [j] Gasphasenwerte bei 403 K (33.1 kJ mol⁻¹) aus Lit. [72], korrigiert auf 0 K (+1.7 kJ mol⁻¹), Nullpunktsschwingungsenergie (9.1 kJ mol⁻¹) berücksichtigt. Korrekturen aus Lit. [82].

experimentellen Werten beachtlich nahe sind. UB3-LYP-DFT-Rechnungen liefern ebenfalls befriedigende Ergebnisse, wobei Werte von 18.3 (UB3-LYP/6-31G(d)) und 25.0 kJ mol⁻¹ (UB3-LYP/6-311+G(d,p)) für kleine bis mittelgroße Basissätze erhalten werden, deren Verwendung für Rechnungen an großen Systemen praktisch ist. Wir weisen aber darauf hin, dass UB3-LYP- und andere DFT-Methoden für Wasserstoffadditionen weniger erfolgreich sind und zu niedrige Energiebarrieren liefern.^[12, 81o]

Den in Tabelle 4 aufgeführten Ergebnissen zufolge hängen die berechneten Energiebarrieren sehr stark von der verwendeten Methode, nicht so sehr hingegen vom Basissatz ab. Die Unterschiede zwischen dem kleinsten (6-31G(d)) und dem größten verwendeten Basissatz (6-311+G(3df,2p)) betragen typischerweise weniger als 7 kJ mol⁻¹. Barone und Mitarbeiter^[81i] berichteten, dass auf dem B3-LYP-Niveau mit kleinen Basissätzen erhaltene Ergebnisse durch Berücksichtigung von Basissatzüberlagerungsfehlern (basis set superposition error, BSSE) verbessert werden können. Der Einfluss von unterschiedlichen Geometrien auf die berechneten Ergebnisse ist ebenfalls relativ klein und beträgt im Allgemeinen weniger als 5 kJ mol⁻¹, obwohl bei einigen Beispielen auch größere Abweichungen auftraten und UMP2-Geometrien besonders schlechte Ergebnisse lieferten.^[12] Die Verwendung der B3-LYP-Methode ist sogar mit einem so kleinen Basissatz wie 6-31G(d) recht geeignet für Geometrieoptimierungen und Frequenzberechnungen und dabei sehr wenig zeitaufwändig.

Die rechnerisch erhaltenen Ergebnisse liefern keine vollständigen Antworten darüber, ob es einen systematischen Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien von Gas- und Flüssigphasenreaktionen gibt oder nicht, der über den Korrekturfaktor RT hinausgeht. Einige Verfahren von hohem Niveau (G2(MP2,SVP), G3(MP2)//B3-LYP, G3(MP2)-RAD, G3//B3-LYP und W1) liefern Energiebarrieren zwischen 26.6 und 28.6 kJ mol⁻¹, was dem Wert von 25.7 kJ mol⁻¹, der bei älteren experimentellen Bestimmungen in der Gasphase erhalten wurde, recht nahe kommt.^[72] Im Unterschied dazu liefern andere Verfahren von hohem Niveau (CBS-RAD und CBS-QB3) Barrieren zwischen 20.5 und 20.9 kJ mol⁻¹, die nahe bei dem Wert von 21.3 kJ mol⁻¹ liegen, der bei neueren Experimenten in kondensierter Phase gemessen wurde.^[58] Obwohl es derzeit nicht möglich ist, einen präzisen Wert für die Energiebarriere bei Gasphasenreaktionen anzugeben, befriedigt es doch, dass alle rechnerisch auf hohem Niveau sowie alle experimentell bestimmten Aktivierungsenergien im recht engen Bereich zwischen 20 und 29 kJ mol⁻¹ liegen.

Da in der Chemie das primäre Interesse häufig auf Trends und weniger auf absolute Werte abzielt, ist es wünschenswert zu untersuchen, ob Trends auch unter Verwendung einfacherer Theorieniveaus richtig wiedergegeben werden. Eine Auswahl von Ergebnissen, die es ermöglichen, die Leistungsfähigkeit der verwendeten Theorieniveaus hinsichtlich der Vorhersage relativer Energiebarrieren zu beurteilen, ist in Tabelle 5 enthalten.^[12, 82] Die mit der CBS-RAD-Methode erhaltenen Ergebnisse sollten am genauesten sein. In Tabelle 5 sind die Substituenten so geordnet, dass die CBS-RAD-Barrieren monoton abnehmen, was den Vergleich mit den auf anderen Niveaus erhaltenen Ergebnissen erleichtert. AM1 liefert ebenso wie UMP2 sehr schlechte Ergebnisse. Der Trend, d.h. monoton abnehmende Barrieren, wird nicht reproduziert. Wenn überhaupt ein Trend zu erkennen ist, dann der umgekehrte. Die Ergebnisse von UHF-Rechnungen sind auch nicht besonders gut, aber viel besser als die Ergebnisse der UMP2-Rechnungen. Die anderen Verfahren – UB-LYP, UB3-LYP, PMP2, RMP2, UQCISD und UQCISD(T) – reproduzieren die Trends recht gut, obgleich die absoluten Werte teilweise recht schlecht sind. Diese qualitativen Feststellungen spiegeln sich in Korrelationskoeffizienten wider, die in Tabelle 5 ebenfalls enthalten sind. Die aufgeführten Regressionsfaktoren R^2 gelten für die Korrelationen der auf einfacheren Niveaus berechneten Energie-

barrieren mit den auf dem CBS-RAD-Niveau erhaltenen. QCISD und QCISD(T) schneiden dabei mit R^2 -Werten von über 0.99 sehr gut ab. RMP2, UB3-LYP, PMP2 und UB-LYP weisen alle recht gute R^2 -Werte auf,^[91] die zwischen 0.95 und 0.98 liegen. Der Korrelationskoeffizient der AM1-Ergebnisse dagegen ist mit 0.017 jenseits von Gut und Böse, und ebenso ist der R^2 -Wert der UMP2-Ergebnisse sehr schlecht.

Den hier gewürdigten, nur kurz beschriebenen Arbeiten zum Vergleich der Methoden zufolge, die detailliert an anderer Stelle nachzulesen sind,^[12, 13, 82] scheinen Standardtheorieniveaus benennbar zu sein, die bei theoretischen Untersuchungen von Radikaladditionen nützlich sein können. Außerdem wird deutlich, welche Theorieniveaus nicht verwendet werden sollten. Für kleine Systeme sind CBS-RAD- und G3(MP2)-RAD-Verfahren attraktiv, während für größere Systeme B3-LYP/6-31G(d)-, B3-LYP/6-311+G(d,p)- und B3-LYP/6-311+G(3df,2p)-Verfahren befriedigende Ergebnisse liefern sollten. B3-LYP/6-31G(d)-Geometrien sowie (skalierte) Schwingungsfrequenzen (zur Berechnung von Nullpunktsenergien und themischen Enthalpikorrekturen) werden zur allgemeinen Verwendung empfohlen. Auf der anderen Seite der Skala stehen UMP2-Methoden, die wegen Spinkontaminationen sehr unzuverlässige Ergebnisse liefern können.

Die Leistungsfähigkeit von einigen der bevorzugten Theorieniveaus kann durch Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen aus Tabelle 2 bewertet werden. Dies ist in den Fällen möglich, in denen sowohl theoretische als auch experimentelle Daten verfügbar sind (Tabelle 6). Die experimentellen Flüssigphasenbarrieren bei 298 K wurden zum Vergleich auf 0 K extrapoliert. Es zeigt sich, dass CBS-RAD- und UB3-LYP/6-31G(d)-Rechnungen Ergebnisse liefern, die mit den experimentellen gut in Einklang sind und zu diesen mittlere absolute Abweichungen von 1.7 bzw. 2.6 kJ mol⁻¹ aufweisen. G3(MP2)-RAD-, UB3-LYP/6-311+G(d,p)- und UB3-LYP/6-311+G(3df,2p)-Verfahren dagegen scheinen die Flüssigphasenbarrieren zu überschätzen, aber die Unterschiede sind recht systematisch, und die für den Vergleich zu den experimentellen Barrieren erhaltenen Korrelationskoeffizienten R^2 betragen 0.82, 0.81 bzw. 0.83. Die Tatsache, dass bei Verwendung von B3-LYP die Abweichungen vom Experiment mit größer werdendem Basissatz zunehmen, weist darauf hin, dass die auf dem B3-LYP/6-31G(d)-Niveau erhaltene sehr gute Übereinstimmung

Tabelle 5. Einfluss des Theorieniveaus auf berechnete Aktivierungsbarrieren [kJ mol⁻¹] der Addition des Methylradikals ($\cdot\text{CH}_3$) an Alkene ($\text{CH}_2=\text{CHX}$).^[a]

X	AM1	UHF	UB-LYP ^[b]	UB3-LYP ^[c,d]	UMP2	PMP2	RMP2	UQCISD	UQCISD(T)	CBS-RAD ^[d,e]
OH	3.3	50.3	13.1	20.0	62.8	24.7	40.4	36.5	32.2	21.7
F	0.3	43.6	13.2	19.1	62.4	22.2	40.8	35.8	31.8	21.4
H	7.1	39.4	13.2	18.3	60.1	20.1	40.3	35.5	31.7	20.9
CH ₃	5.5	42.2	13.4	18.8	60.6	21.0	38.3	34.8	30.7	19.9
NH ₂	0.3	48.2	9.9	16.9	59.4	21.9	37.1	33.7	29.2	19.1
SiH ₃	7.3	36.9	9.6	14.7	55.6	17.2	33.5	29.4	25.6	14.9
Cl	2.9	34.5	9.0	13.9	56.6	15.8	33.3	29.4	25.5	13.8
CHO	2.5	21.6	1.3	6.4	73.8	9.6	23.7	23.3	18.8	7.5
CN	2.1	19.9	1.1	5.4	68.6	6.8	21.3	20.6	16.7	6.6
R^2 ^[f]	0.02	0.89	0.95	0.98	0.35	0.96	0.98	0.99	0.99	1.00

[a] 6-31G(d)-Basissatz, UHF/6-31G(d)-Geometrien aus Lit. [12], wenn nicht anders angegeben. Ohne Berücksichtigung von Nullpunktschwingungsenergien berechnet. [b] UB-LYP/6-31G(d)-Geometrien. [c] UB3-LYP/6-31G(d)-Geometrien. [d] Aus Lit. [82]. [e] UQCISD/6-31G(d)-Geometrien. [f] Die R^2 -Werte beziehen sich auf die Korrelation mit auf CBS-RAD-Niveau berechneten Aktivierungsbarrieren.

Tabelle 6. Vergleich theoretischer^[a] und experimenteller Aktivierungsenergien [kJ mol⁻¹] (0 K) der Addition des Methylradikals ($\cdot\text{CH}_3$) an Alkene ($\text{CH}_2=\text{CXY}$).

X	Y	UB3-LYP/ 6-31G(d)	UB3-LYP/ 6-311+G(d,p)	UB3-LYP/ 6-311+G(3df,2p)	CBS-RAD	G3(MP2)-RAD	exp. ^[b]
H	H	27.4 ^[c]	34.1 ^[c]	34.7 ^[c]	29.7	36.2	30.4
H	Me	27.0 ^[c]	33.7 ^[c]	34.5 ^[c]	27.6	34.8	29.0
H	Et	26.9	33.6	34.4	26.8	34.5	27.5
Me	Me	26.2	32.3	33.2	25.3	32.8	26.8
Me	OMe	29.5	35.6	36.7		36.8	28.2
H	OEt	30.0	36.5	37.4		38.3	28.3
H	OAc	24.6	30.3	31.3		32.4	29.9
H	Cl	22.2 ^[c]	28.3 ^[c]	29.3 ^[c]	22.2	29.2	25.2
H	SiH ₃	23.1	29.9	30.2	23.1	29.9	24.8 ^[d]
Me	Cl	22.2	28.0	28.7	20.4	27.8	23.1
Cl	Cl	17.3	22.7	23.2	16.7	22.2	17.4
H	CO ₂ Me	14.5	20.5	21.0		21.1	17.6
H	CN	13.1 ^[c]	18.9 ^[c]	19.5 ^[c]	13.8	21.1	16.4
H	CHO	14.3 ^[c]	20.1 ^[c]	20.7 ^[c]	14.6	22.6	16.0
Me	CN	14.2	19.8	20.5		20.7	15.3
MOH ^[e]		25.8 ^[c]	34.2 ^[c]	35.4 ^[c]	27.6	34.1	36.9
MCN ^[f]		32.3 ^[c]	39.6 ^[c]	40.4 ^[c]	28.8	35.7	30.0
MAD ^[g]		2.6	4.7	5.3	1.7	5.4	
R ² ^[h]		0.77	0.81	0.83	0.87	0.82	

[a] UB3-LYP/6-31G(d)-Geometrien aus Lit. [13], wenn nicht anders angegeben. [b] Experimentelle Werte aus Tabelle 2, korrigiert auf 0 K unter Verwendung thermischer Temperaturkorrekturen aus Lit. [13, 82]. [c] Aus Lit. [82]. [d] Die experimentelle Energiebarriere gilt für den SiMe₃-Substituenten. [e] Energiebarriere für die Addition von MOH ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) an Ethen. [f] Energiebarriere für die Addition von MCN ($\cdot\text{CH}_2\text{CN}$) an Ethen. [g] MAD = mittlere Abweichung vom experimentellen Wert. [h] Die R²-Werte beziehen sich auf die Korrelation mit experimentellen Barrieren.

teilweise einem glücklichen Zufall zu verdanken ist. Obwohl die B3-LYP/6-31G(d)-Methode ein potentiell sehr wenig zeitaufwändiges Verfahren zu sein scheint, um befriedigende Aktivierungsenergien von Radikaladditionen zu berechnen, müssen noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um festzustellen, ob ihre gute Leistungsfähigkeit auch allgemein gilt.

4.2.2. Reaktionsenthalpien

Die berechneten Reaktionsenthalpien für die Addition des Methylradikals an Ethen reagieren weniger auf die Wahl des Theorieniveaus als die Aktivierungsenergien (Tabelle 7). Die hochwertigeren Verfahren liefern im Vergleich mit der korrigierten experimentellen Enthalpie von $-113.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ Werte zwischen -105.6 und $-111.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die UB3-LYP/6-311+G(3df,2p)-Methode liefert eines der schlechtesten Ergebnisse ($-99.0 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Die Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie von der Alken-substitution wird in Tabelle 8 untersucht. Nimmt man auch hier an, dass die CBS-RAD-Ergebnisse am verlässlichsten sind, ergibt sich, dass AM1 sehr schlecht und auch UMP2 in vielen Fällen sehr schlecht abschneidet, während die anderen Verfahren recht vernünftige Ergebnisse liefern. Bei Verwendung von UHF- und B3-LYP-Rechnungen wird die Reaktionswärme unterschätzt, während die anderen Methoden, besonders RMP2, diese überschätzen. Die Abweichungen der berechneten Reaktionsenthalpien von den experimentell bestimmten sind allerdings recht systematisch, und die Korrelationskoeffizienten relativ zur CBS-RAD-Methode sind abgesehen von AM1 und UMP2 sehr gut, wobei die R²-Werte bei 0.93 für UHF und zwischen 0.98 und 0.99 für die anderen Methoden liegen.^[91]

Tabelle 7. Einfluss des Theorieniveaus auf berechnete Reaktionsenthalpien [kJ mol⁻¹] für die Addition des Methylradikals ($\cdot\text{CH}_3$) an Ethen ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$).^[a]

Niveau	Enthalpie	Niveau	Enthalpie
AM1	-157.5	UB3-LYP/6-311+G(d,p) ^[d,e]	-101.5
UHF	-107.7	UQCISD(T)/6-311+G(d,p) ^[c,d]	-110.5
UMP2	-123.6	UCCSD(T)/6-311+G(d,p) ^[c,d]	-110.4
UMP4	-116.9	URCCSD(T)/6-311+G(d,p) ^[c,d]	-110.5
PMP2	-123.8	UMP2/6-311+G(3df,2p) ^[e,f]	-116.4
PMP4	-117.0	PMP2/6-311+G(3df,2p) ^[e,f]	-116.9
RHF	-107.4	RMP2/6-311+G(3df,2p) ^[e,f]	-117.0
RMP2	-124.2	UB-LYP/6-311+G(3df,2p) ^[b,e]	-85.5
RMP4	-117.0	UB3-LYP/6-311+G(3df,2p) ^[d,e]	-99.0
UB-LYP ^[b]	-107.1	G2(MP2,SVP) ^[e,f]	-106.5
UB3-LYP ^[c]	-120.1	G3(MP2)//B3-LYP ^[c,d]	-105.6
UB3-LYP ^[d,e]	-119.8	G3(MP2)-RAD ^[c,d]	-105.7
UQCISD	-115.6	G3//B3-LYP ^[c,d]	-107.4
UQCISD(T)	-114.4	CBS-RAD ^[c,d]	-111.0
UQCISD(T) ^[e,f]	-112.7	CBS-RAD ^[e,f]	-111.5
UCCSD(T) ^[c,d]	-112.8	CBS-QB3 ^[c,g]	-111.2
URCCSD(T) ^[c,d]	-112.9	exp. ^[h]	-113.1
URCCSD(T) ^[c,f]	-112.7		

[a] 6-31G(d)-Basissatz, UHF/-31G(d)-Geometrien aus Lit. [12], wenn nicht anders angegeben. In allen Fällen ohne Einschluss der Nullpunktschwingungsenergien berechnet. [b] UB-LYP/6-31G(d)-Geometrie. [c] Aus Lit. [13]. [d] UB3-LYP/6-31G(d)-Geometrie. [e] Aus Lit. [82]. [f] UQCISD/6-31G(d)-Geometrie. [g] B3-LYP/6-311G(2d,d,p)-Geometrie. [h] Gasphasenwerte bei 298 K (-99 kJ mol^{-1}) aus Tabelle 2, korrigiert auf 0 K ($+5.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) und unter Berücksichtigung der Nullpunktschwingungsenergie ($-19.8 \text{ kJ mol}^{-1}$). Korrekturen aus Lit. [82].

Die Ergebnisse der Standardverfahren bei der Berechnung von Reaktionsenthalpien werden in Tabelle 9 mit den aus experimentellen Daten erhaltenen Schätzungen verglichen (aus Tabelle 2 und auf 0 K korrigiert). Wie oben bereits ausgeführt wurde, weisen die experimentellen Werte beträchtliche Unsicherheiten auf, was an den ungenauen

Tabelle 8. Einfluss des Theorieniveaus auf die berechneten Reaktionsenthalpien [kJ mol⁻¹] der Addition des Methylradikals ($\cdot\text{CH}_3$) an Alkene ($\text{CH}_2=\text{CHX}$).^[a]

X	AM1	UHF	UB-LYP ^[b]	UB3-LYP ^[c,d]	UMP2	PMP2	RMP2	UQCISD	UQCISD(T)	CBS-RAD ^[d,e]
OH	-168.5	-101.8	-106.7	-118.0	-122.5	-121.7	-123.7	-118.8	-117.6	-115.2
F	-185.1	-109.9	-111.6	-123.4	-127.6	-126.7	-128.5	-121.7	-120.4	-116.2
H	-157.5	-107.7	-107.1	-119.8	-123.6	-123.8	-124.2	-115.6	-114.4	-111.5
CH ₃	-166.1	-105.6	-106.8	-118.7	-122.0	-122.4	-123.0	-116.7	-115.6	-113.4
NH ₂	-185.1	-107.0	-115.4	-127.1	-129.9	-129.3	-131.4	-126.3	-125.6	-123.6
SiH ₃	-156.5	-113.7	-118.5	-130.1	-130.2	-130.1	-131.4	-126.3	-124.8	-121.8
Cl	-172.0	-118.9	-121.5	-134.2	-135.1	-135.7	-136.7	-130.4	-129.5	-129.9
CHO	-169.1	-144.1	-142.8	-154.2	-123.1	-153.1	-157.5	-152.2	-151.3	-148.4
CN	-172.3	-143.7	-147.6	-158.1	-122.6	-154.8	-160.0	-153.0	-151.4	-150.5
R ² ^[f]	0.02	0.93	0.98	0.98	0.00	0.98	0.98	0.99	0.99	1.00

[a] 6-31G(d)-Basissätze, UHF/6-31G(d)-Geometrien aus Lit. [12], wenn nicht anders angegeben. Berechnet ohne Berücksichtigung von Nullpunktschwingungsenergien. [b] UB-LYP/6-31G(d)-Geometrien. [c] UB3-LYP/6-31G(d)-Geometrien. [d] Aus Lit. [82]. [e] UQCISD/6-31G(d)-Geometrien. [f] Die R²-Werte beziehen sich auf die Korrelation mit auf CBS-RAD-Niveau berechnete Reaktionsenthalpien.

Tabelle 9. Vergleich theoretischer^[a] und experimenteller Reaktionsenthalpien [kJ mol⁻¹] (0 K) der Addition des Methylradikals ($\cdot\text{CH}_3$) an Alkene ($\text{CH}_2=\text{CXY}$).

X	Y	UB3-LYP/ 6-31G(d)	UB3-LYP/ 6-311+G(d,p)	UB3-LYP/ 6-311+G(3df,2p)	CBS-RAD	G3(MP2)-RAD	exp. ^[b]
H	H	-100.0 ^[c]	-81.7 ^[c]	-79.3 ^[c]	-91.3	-86.3	-93.3
H	Me	-100.8	-82.5	-80.1	-93.6	-86.7	-92.2
H	Et	-100.8	-82.8	-80.4	-94.6	-87.1	-94.2
Me	Me	-96.5	-78.6	-75.7	-91.6	-82.9	-93.6
Me	OMe	-89.6	-72.0	-68.7			-89.2
H	OEt	-99.8	-83.0	-80.0		-86.7	-95.1
H	OAc	-105.7	-89.1	-86.0		-92.7	-95.9
H	Cl	-112.3 ^[c]	-93.9 ^[c]	-92.0 ^[c]	-107.1	-98.8	-100.8
H	SiH ₃	-108.5	-90.6	-88.5	-100.6	-95.0	-95.8 ^[d]
Me	Cl	-110.5	-91.8	-89.7	-108.3	-96.9	-93.6
Cl	Cl	-127.7	-109.0	-107.5	-124.6	-114.1	-119.6
H	CO ₂ Me	-123.7	-105.8	-103.3		-107.4	-111.5
H	CN	-136.3	-117.5	-115.4	-130.4	-118.7	-133.3
H	CHO	-131.1 ^[c]	-112.7 ^[c]	-110.1 ^[c]	-122.9	-112.4	-116.0
Me	CN	-138.1	-120.0	-117.6		-120.7	-125.0
H	Ph	-134.5	-116.4				-144.0
MOH ^[e]		-80.0	-64.7	-61.2	-82.6	-79.6	-81.5
MCN ^[f]		-57.6	-44.4	-41.4	-69.1	-64.7	-65.7
MAD ^[g]		8.0	10.9	12.9	4.3	5.6	
R ² ^[h]		0.91	0.92	0.93	0.93	0.93	

[a] UB3-LYP/6-31G(d)-Geometrien aus Lit. [13], wenn nicht anders angegeben. [b] Aus experimentellen Daten abgeschätzte Werte nach Tabelle 2, auf 0 K korrigiert unter Verwendung thermischer Temperaturfaktoren aus Lit. [13, 82]. [c] Aus Lit. [82]. [d] Der experimentelle Wert gilt für Y = SiMe₃. [e] Reaktionsenthalpien für die Addition von MOH ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) an Ethen. [f] Reaktionsenthalpien für die Addition von MCN ($\cdot\text{CH}_2\text{CN}$) an Ethen. [g] MAD = mittlere Abweichung vom experimentellen Wert. [h] Die R²-Werte beziehen sich auf die Korrelation mit experimentellen Reaktionsenthalpien.

Dissoziationsenergien der C-H-Bindungen und möglichen Abweichungen von der Additivität thermochemischer Daten liegt, die bei der Herleitung angenommen wurde. Es zeigt sich, dass B3-LYP/6-31G(d)-Verfahren die Reaktionswärme systematisch überschätzen, während die auf B3-LYP-Niveau und unter Verwendung größerer Basissätze durchgeführten Rechnungen diese beträchtlich unterschätzen. Bei Berechnungen mit G3(MP2)-RAD werden generell leicht zu niedrige Reaktionswärmen erhalten, während die CBS-RAD-Methode die besten Ergebnisse zu liefern scheint. Die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment sind auch hier bei allen fünf Verfahren recht systematisch, wobei die Korrelationskoeffizienten zwischen 0.91 und 0.93 liegen.

4.2.3. Geometrien

Eine aus Experimenten – jedenfalls zurzeit – nicht erhältliche Eigenschaft sind die Geometrien der Übergangszustän-

de bei Radikaladditionen (Abbildung 2). Diese können mit Ab-initio-Methoden direkt erhalten werden, und wir beschreiben hier einige der interessanteren Ergebnisse.

Der erste bedeutende Parameter ist der Annäherungswinkel ϕ des Radikals an das Alken. Dieser liegt für viele Radikaladditionen in einem schmalen Bereich. So weist er für die Additionen von Methyl-, Hydroxymethyl-, Cyanmethyl- und *tert*-Butylradikalen an verschieden substituierte Alkene Werte zwischen 106° und 112° auf (UHF/6-31G(d)).^[26–29] ϕ hängt nicht besonders stark vom Theorieniveau ab: Für Methyladditionen wurden ϕ -Werte von 107.5–111.0° (UHF/6-31G(d)), 109.2–111.0° (UB3-LYP/6-31G(d)) und 108.2–110.6° (QCISD/6–31G(d)) erhalten.^[82]

Der zweite Strukturparameter, der von besonderem Interesse ist, ist die Länge der teilweise gebildeten C-C-Bindung. Diese liegt zwischen 2.173 und 2.313 Å (UHF/6-31G(d)) und korreliert für viele Radikaladditionen sehr schön mit der Reaktionsenthalpie (Abbildung 5).^[26–29, 81] Dieses Ergebnis

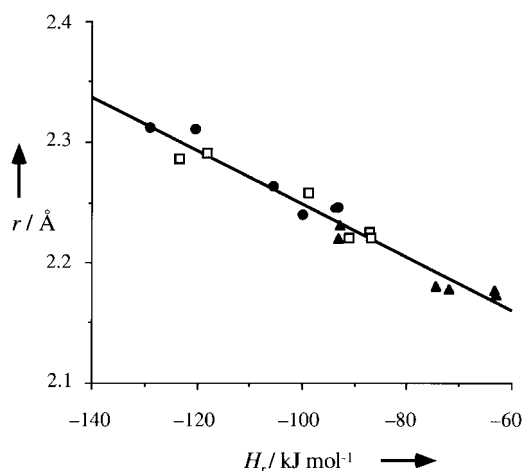


Abbildung 5. Auftragung der C-C-Bindungslänge r [Å] im Übergangszustand (UHF/6-31G(d)) gegen die Reaktionsenthalpie H_r [kJ mol⁻¹] (QCISD/6-311G(d) + ZPVE) für die Addition von $\cdot\text{CH}_3$ (•), $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ (□) und $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ -Radikalen (▲) an die Alkene $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{NH}_2, \text{F}, \text{Cl}, \text{CHO}, \text{CN}$). Aus Lit. [28]. Die durchgezogene Regressionsgerade ist gegeben durch r [Å] = $2.03 - 2.21 \times 10^{-3} H_r$ [kJ mol⁻¹] mit $R^2 = 0.953$.

ist nach dem Zustandskorrelationsdiagramm plausibel, demzufolge die geometrische Lage des Übergangszustands primär von der Kreuzung der Energien von Reaktant- und Produktkonfigurationen bestimmt wird, während die Energie des Übergangszustands zusätzlich stark von Beiträgen der Charge-Transfer-Konfigurationen beeinflusst sein kann.^[28] Dies sollte zu einer guten Korrelation zwischen $r(\text{C}-\text{C})$ und der Reaktionsenthalpie für viele Radikale und Alkene, nicht aber der Aktivierungsenergie mit der Reaktionsenthalpie führen. Anderen Rechnungen zufolge gibt es eine kleine, gleichwohl nicht zu vernachlässigende Abhängigkeit der Bindungslänge vom Theorieniveau. So wurden für $r(\text{C}-\text{C})$ für die Addition des Methylradikals an Ethen folgende Werte erhalten: 2.246 (UHF), 2.261 (UMP2), 2.365 (UB3-LYP), 2.273 (UQCISD) und 2.281 Å (QCISD(T)) (alle Rechnungen wurden mit dem 6-31G(d)-Basissatz durchgeführt).^[12] Noch größere methodenbedingte Unterschiede von $r(\text{C}-\text{C})$ ergeben sich für die Reaktion zwischen dem Methylradikal und Acrylnitril.^[12]

4.2.4. Ladungsübertragungen

Weitere Eigenschaften, die eher Rechnungen, denn experimentellen Untersuchungen entnommen werden können, sind die Richtung sowie das Ausmaß der Ladungsübertragung im Übergangszustand (Tabelle 10).^[26] Dies ist zur Beurteilung des Ausmaßes polarer Einflüsse bei Radikaladditionen sehr nützlich. Ein direktes theoretisches Maß der Ladungsübertragung erhält man aus den berechneten Ladungen im Übergangszustand. Weniger direkt, allerdings auch experimentell zugänglich, ist die Bestimmung der relativen Energie der Charge-Transfer-Zustände, z. B. $\text{CH}_3^+/\text{CH}_2=\text{CHX}^-$ und $\text{CH}_3^-/\text{CH}_2=\text{CHX}^+$. Für die Addition des Methylradikals an Alkene stellt sich für die meisten Substituenten (H eingeschlossen) heraus, dass das Radikal eine negative Ladung trägt. Eine positive Ladung weist es nur für die Alkensubstituenten $\text{X} = \text{CHO}, \text{NO}_2$ und CN auf. Weiterhin ist die Energie des CT-Zustands $\text{CH}_3^-/\text{CH}_2=\text{CHX}^+$ in den meisten

Tabelle 10. Energien E_{CT} der CT-Zustände und Ladungen q an CH_3 in den Übergangszuständen der Reaktionen von Methyl ($\cdot\text{CH}_3$) mit Alkenen ($\text{CH}_2=\text{CHX}$).^[a]

X	E_{CT} [eV] ^[b]		q [e] ^[c]
	$\text{CH}_3^+/\text{CH}_2=\text{CHX}^-$	$\text{CH}_3^-/\text{CH}_2=\text{CHX}^+$	
F	11.4	10.3	-0.012
H	11.6	10.5	-0.017
OH	11.5	9.2	-0.029
CH_3	11.6	9.8	-0.024
NH_2	11.7	8.1	-0.039
SiH_3	10.7	10.1	-0.009
Cl	11.0	9.9	0.000
CHO	9.7	10.2	+0.006
NO_2	9.0	11.8	+0.030
CN	10.0	10.9	+0.012

[a] Aus Lit. [26]. [b] G2(MP2)-Werte. [c] Auf UHF/6-31G(d)-Niveau berechnete Bader-Ladungen.

Fällen (H wiederum eingeschlossen) kleiner als die des CT-Zustands $\text{CH}_3^+/\text{CH}_2=\text{CHX}^-$, was ebenfalls zeigt, dass das Methylradikal bevorzugt als Elektronenacceptor und nicht als Elektronendonator fungiert. Ein Elektronendonator ist es nur, wenn sich stark elektronenziehende Substituenten am Alken befinden. Daher weisen die quantenchemisch erhaltenen Ergebnisse darauf hin, dass sich das Methylradikal nicht generell nucleophil verhält, was im Gegensatz zu früher geltenden Auffassungen steht. Ein Nucleophil ist es nur bei der Addition an Alkene wie Acrolein und Acrylnitril, die stark π -elektronenziehende Substituenten aufweisen.

Die berechneten Energien der möglichen CT-Zustände, die aus den Radikalen (R) $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ und $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ und einigen Alkenen (A) entstehen, sind in Tabelle 11 aufgeführt.^[28] Es

Tabelle 11. Berechnete Energien [eV] von CT-Zuständen, die sich auf Additionen von $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ und $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ an Alkene ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) beziehen.^[a]

X	$\cdot\text{CH}_2\text{OH}$		$\cdot\text{CH}_2\text{CN}$	
	R^+A^-	R^-A^+	R^+A^-	R^-A^+
F	9.1	10.5	11.8	8.8
H	9.3	10.7	12.0	9.0
NH_2	9.4	8.3	12.1	6.6
Cl	8.7	10.1	11.4	8.4
CHO	7.5	10.4	10.1	8.6
CN	7.7	11.1	10.4	9.4

[a] G2(MP2)-Werte aus Lit. [28].

zeigt sich, dass das $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ -Radikal in allen Fällen elektrophil ist. Der R^-A^+ -Zustand weist absolut gesehen eine geringe Energie auf und liegt in jedem Fall energetisch niedriger als der R^+A^- -Zustand. Dagegen ist das $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikal allgemein nucleophil. Hier weist der R^+A^- -CT-Zustand absolut gesehen eine geringe Energie auf und liegt fast immer energetisch unter dem R^-A^+ -Zustand. Die CT-Zustände, an denen das Methylradikal beteiligt ist (Tabelle 10), weisen beträchtlich höhere Energien auf. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen sind diesen Daten zufolge die polaren Einflüsse bei Additionen des $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ - und des $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ -Radikals beträchtlich größer als bei Additionen des Methylradikals, bei dem sie allgemein relativ unbedeutend sein sollten.

4.2.5. Solvenseinflüsse

Da die Ab-initio-Rechnungen an isolierten Molekülen in der Gasphase durchgeführt wurden und die meisten zum Vergleich verwendeten experimentellen Ergebnisse an Reaktionen in Lösungen erhalten wurden (z. B. 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan ($\epsilon = 2.4$, $\cdot\text{CH}_3$ -Additionen), Methanol ($\epsilon = 32.6$, $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ -Additionen) oder Acetonitril ($\epsilon = 37.5$, $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ -Additionen), sind Solvenseinflüsse von Interesse.^[81, 82] Diese wurden unter Verwendung des Self-consistent-isodensity-polarizable-continuum-Modells (SCIPCM)^[92] mit Dielektrizitätskonstanten ϵ von 2 (für ein nichtpolares Solvens) und 40 (für ein polares Solvens) für einige Radikaladditionen theoretisch untersucht.^[82]

Der berechnete Solvenseinfluss ist im Allgemeinen nicht groß. Die Energiebarrieren werden geringfügig größer (+0.5 bis +1.1 kJ mol⁻¹ bei $\epsilon = 2$, +1.1 bis +2.8 kJ mol⁻¹ bei $\epsilon = 40$), ausgenommen bei CN- und CHO-Substituenten (am Alken oder am Radikal), für die in Lösung etwas kleinere Aktivierungsenergien berechnet wurden (-0.2 bis -1.1 kJ mol⁻¹ bei $\epsilon = 2$, -0.6 bis -3.0 kJ mol⁻¹ bei $\epsilon = 40$). Ausgeprägter sind die durch das Solvens bedingten berechneten Abnahmen der Aktivierungsenergie (um etwa 4.7 kJ mol⁻¹, $\epsilon = 40$) bei der Reaktion $\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2=\text{CHCN}$ relativ zur Reaktion $\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2=\text{CH}_2$, was mit dem beträchtlich polaren Charakter in Einklang ist, der für die Reaktion $\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2=\text{CHCN}$ vorausgesagt wurde (Tabelle 11).

Der Einfluss des polaren Solvens ($\epsilon = 40$) auf die Reaktionsenthalpie liegt zwischen +2.4 und +4.3 kJ mol⁻¹ bei Additionen des Methylradikals. Davon ausgenommen ist der Alkensubstituent $\text{X} = \text{NH}_2$ (+5.9 kJ mol⁻¹).^[82] Größere Einflüsse wurden bei $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ -Additionen festgestellt. Beim nichtpolaren Solvens ($\epsilon = 2$) verringert sich der Solvenseinfluss um etwa 60 %.

4.3. Diskussion

4.3.1. Allgemeine Aspekte und lineare Korrelationen

Im Allgemeinen stimmen die mit den Verfahren für Berechnungen auf hohem Niveau erhaltenen Trends hinsichtlich der Veränderungen der Radikal- und Alkensubstituenten mit den experimentellen Trends überein. Daher rechtfertigen die beiden Datensätze keine separaten Diskussionen der Substituenteneffekte. Wir stellen deshalb die folgende Analyse der Faktoren, die die Additionsgeschwindigkeiten beeinflussen, auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse auf. Die möglichen, aber geringen Phasen- und Solvenseinflüsse ignorieren wir. Weiterhin betrachten wir nur die Aktivierungsenergien, da die Frequenzfaktoren bereits in Abschnitt 4.1.2 abgehandelt wurden.

4.3.1.1. Sterische Einflüsse von β - und Radikalsubstituenten

Die Tabellen 1 und 2 bestätigen die schon seit langem und immer wieder vertretene Ansicht,^[5-7] derzufolge sperrige Alken- β -Substituenten (X,Y, Abbildung 1) nur einen geringen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstanten haben. Es ist sogar so, dass die Additionen aller untersuchten Radikale

an das recht sperrig substituierte 1,1-Diphenylethen immer zu den schnellsten gehören. Außerdem führt der Austausch eines β -Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe in Abhängigkeit vom Radikal und dem anderen β -Substituenten sowohl zu größeren als auch zu kleineren Geschwindigkeitskonstanten, selten aber ändern diese sich um mehr als den Faktor zwei. Primäre und tertiäre Radikale verhalten sich ähnlich, d. h., es gibt auch keinen eindeutigen Hinweis auf hindernde sterische Wechselwirkungen zwischen den Methylsubstituenten der Radikale und den Alken- β -Gruppen. Zwei Methylgruppen am Radikalzentrum führen zu beträchtlich kleineren Geschwindigkeitskonstanten, wenn der dritte Radikalsubstituent eine Cyan- oder Carboxygruppe ist, bewirken aber eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn es sich um ein hydroxysubstituiertes Radikal handelt. Weiterhin reagiert das *tert*-Butylradikal mit allen stark acceptorsubstituierten Alkenen schneller als das Methylradikal. Durch sterische Hinderungen bedingte Verlangsamungen der Reaktion durch β -Alken- oder Radikalsubstituenten sind demnach eindeutig so wenig ausgeprägt, dass sie vollständig von anderen, dominierenden Faktoren überdeckt werden.

4.3.1.2. Charakteristische Energiegrößen

Von dem in Abbildung 3 gezeigten Zustandskorrelationsdiagramm geleitet, suchen wir nun Korrelationen zwischen den Aktivierungsenergien für die Additionen und den Energiegrößen, die sich bei Änderung der Substitution der Alkene und der Radikale verändern. Dies sind nach Abbildung 3 die Reaktionsenthalpie, die Alkentriflettenergie und die relativen Energien der CT-Konfigurationen sowie die Stärken der Wechselwirkungen zwischen diesen.^[93]

Die Reaktionsenthalpie für die Addition eines spezifischen Radikals R an das Alken A ergibt sich aus den in Tabelle 2 gezeigten Daten als $H_r(\text{R,A}) = H_r(\text{Me,A}) + \Delta H_r(\text{R})$.

Tripletanregungsenergien ΔE_{ST} sind nur für einige wenige monosubstituierte und 1,1-disubstituierte Alkene bekannt.^[94] Sie liegen zwischen 2.55 eV für Diphenylethen und 3.65 eV für Ethen und korrelieren sehr gut linear mit den Unterschieden in den vertikalen Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten der Alkene. Da hierfür mehr Daten bekannt sind (Tabelle 2), wurde diese Korrelation zur Vorhersage von ΔE_{ST} für die anderen Alkene verwendet. Die Werte liegen zwischen $\Delta E_{\text{ST}} = 2.55$ und 2.80 eV bei phenylsubstituierten Alkenen und zwischen $\Delta E_{\text{ST}} = 3.10$ und 3.65 eV bei allen anderen Spezies.^[95]

Den Ausführungen in Abschnitt 2.2 zufolge sollten polare Einflüsse bedeutend werden, wenn die Energie von wenigstens einer der CT-Konfigurationen der getrennten Reaktanten, vermindert um die Coulomb-Wechselwirkung C im Übergangszustand, in der Nähe oder unterhalb von ΔE_{ST} liegt, d. h., wenn $E_i(\text{R}) - E_{\text{ea}}(\text{A}) - C$ oder $E_i(\text{A}) - E_{\text{ea}}(\text{R}) - C$ gilt. Für zwei Punktladungen im (theoretischen) Reaktionsabstand von etwa 2.2 Å beträgt die anziehende Coulomb-Wechselwirkung 6.5 eV (Abbildung 5). Dies ist eine Obergrenze, da die Ladungen in vielen Fällen zu einem gewissen Grad über die Radikal- und die Alkensubstituenten delokalisiert sein werden. Auf semiempirischen Verfahren beruhende Schätzungen führen auf Werte für C , die zwischen

2.8 eV (mit phenylsubstituierten Alkenen reagierendes Benzyl, d.h. ein System, von dem starke Ladungsdelokalisierung erwartet wird) und 5.3 eV (mit Ethen reagierendes Hydroxymethyl, d.h. ein System, mit wenig Ladungsdelokalisierung).^[62c] Man sollte daher beträchtliche polare Einflüsse erwarten, wenn die Energielücken $E_i(\text{R}) - E_{\text{ea}}(\text{A})$ oder $E_i(\text{A}) - E_{\text{ea}}(\text{R})$ kleiner als 7–8 eV sind. Allerdings sind die Wechselwirkungsparameter γ zwischen den verschiedenen Konfigurationen ebenfalls wichtig, und bei einem großen Wert für γ werden die polaren Einflüsse verstärkt sein. Unglücklicherweise gibt es derzeit keine Möglichkeit, diesen Parameter festzulegen.

4.3.1.3. Enthalpieeinflüsse

Ein sich natürlich anbietendes und häufig genutztes Verfahren zum Aufspüren spezifischer Einflüsse ist die Auftragung der Aktivierungsenergien über den charakteristischen Energiegrößen, die gute Korrelationen zeigen sollte. Eine E_a - H -Auftragung ist in Abbildung 6 für die Addition von

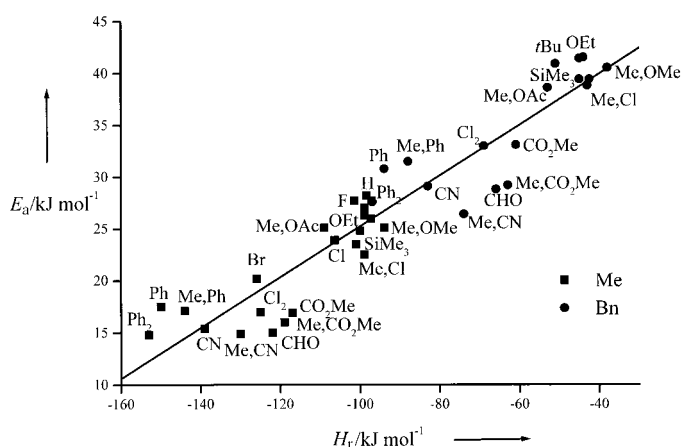


Abbildung 6. Auftragungen der Aktivierungsenergien für die Addition von Methyl- (■) und Benzylradikalen (●) gegen die Reaktionsenthalpie. Die durchgezogene Regressionsgerade ist gegeben durch $E_a = 49.7(1.3) + 0.244(0.013) H_r$ (Fehler jeweils in Klammern, $R^2 = 0.89$).

Methyl- und Benzylradikalen an verschiedene Alkene gezeigt.^[96] Bei beiden Radikalen lassen sich die Daten recht gut durch eine lineare Evans-Polanyi-Semenov-Beziehung beschreiben, und dies verwundert nicht: Methyl weist eine hohe Ionisierungsenergie und eine geringe Elektronenaffinität auf, was zu großen Energielücken von $E_i(\text{R}) - E_{\text{ea}}(\text{A}) > 9.5 \text{ eV}$ und $E_i(\text{A}) - E_{\text{ea}}(\text{R}) > 8 \text{ eV}$ bei allen Alkenen führt (Tabelle 10). Bei Methyladditionen sollten polare Einflüsse deshalb von untergeordneter Bedeutung sein. Das Benzylradikal weist eine geringe Ionisierungsenergie sowie eine beträchtliche Elektronenaffinität auf. Nucleophile polare Einflüsse könnten demzufolge erwartet werden. Sie sollten aber durch den kleineren Coulomb-Term sowie durch die weniger starke Wechselwirkung vermindert werden. Demnach ist für beide Radikale ein dominierender Einfluss der Reaktionsenthalpie ganz natürlich. Weiterhin bedeutet die gemeinsame Regression der Daten für die Benzyl- und die Methyladdition, dass die geringere Reaktivität von Benzyl durch die geringere

Exothermie bedingt wird, die eine Folge der Resonanzstabilisierung ist. Eine frühere, auf besonders großem Widerstand gegenüber der Pyramidalisierung beruhende Erklärung der geringeren Reaktivität von Benzyl ist damit überholt.^[21]

Allerdings können der Abbildung 6 auch einige bemerkenswerte Abweichungen von der Regressionsgeraden entnommen werden: Für Methyladditionen an elektronenarme Alkene liegen die Aktivierungsenergien häufig unterhalb der Linie. In Übereinstimmung mit der Richtung der Ladungsübertragung (Tabelle 10) scheint Methyl in diesen Fällen einen merklichen nucleophilen polaren Einfluss auszuüben, und früher war es just die hohe Reaktivität von Methyl gegenüber derartigen Alkenen, die Methyl als nucleophil klassifizierte.^[4, 6] Auch bei Benzyl sind geringe, beschleunigende nucleophile polare Einflüsse bei der Addition an stark elektronenarme Alkene vorhanden. Diese werden auch durch die extrem leichte Addition an das sehr elektronenarme Superalken C₆₀ bestätigt ($E_{\text{ea}} = 2.65 \text{ eV}$, $k_{298} = 1.4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $E_{\text{a}} = 13.5 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[97] Insgesamt ist aber auch die Nucleophilie von Benzyl eher gering, was erklärt, warum die *para*-Substitution durch Elektronendonator- oder -acceptorgruppen das Additionsverhalten von Benzyl nicht merklich verändert, obwohl die Ionisierungsenergie E_i des Radikals durch diese Substitutionen stark beeinflusst wird.^[21] Man würde also aus Abbildung 6 schließen, dass bei den Additionen von Methyl und Benzyl die Reaktionsenthalpie der dominierende Faktor ist, und dies wird dadurch gestützt, dass die Steigung der Regressionsgeraden dem allgemein anerkannten Wert $\alpha \approx 0.25$ ähnelt.

Interessant und zugleich störend ist aber die Beobachtung ähnlicher linearer Korrelationen zwischen Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpien für Radikale, von denen ein elektrophiles oder amphiphiles Verhalten erwartet wird, z.B. *tert*-Butoxycarbonylmethyl ($E_a = 32.4 + 0.17 H_r$, $R^2 = 0.67$), Cyanmethyl ($E_a = 35.1 + 0.17 H_r$, $R^2 = 0.73$), 2-*tert*-Butoxycarbonyl-2-propyl ($E_a = 47.9 + 0.24 H_r$, $R^2 = 0.80$) und 2-Cyan-2-propyl ($E_a = 43.3 + 0.21 H_r$, $R^2 = 0.87$). Lineare E_a - H_r -Beziehungen gelten sogar für die stark nucleophilen Radikale Hydroxymethyl ($E_a = 82.5 + 0.59 H_r$, $R^2 = 0.82$), *tert*-Butyl ($E_a = 74.5 + 0.60 H_r$, $R^2 = 0.77$) und 2-Hydroxy-2-propyl ($E_a = 78.0 + 0.69 H_r$, $R^2 = 0.72$), aber nicht für die stark elektrophilen Radikale cyclisches Malonyl ($E_a = 18.0 - 0.01 H_r$, $R^2 = 0.01$) und Trifluoracetyl ($E_a = 12.0 - 0.07 H_r$, $R^2 = 0.02$).

Der Vergleich dieser Evans-Polanyi-Semenov-Beziehungen fördert bemerkenswerte Trends zutage. Bei den donor-substituierten Radikalen Hydroxymethyl, *tert*-Butyl und 2-Hydroxy-2-propyl sind sowohl die Achsenabschnitte als auch die Steigungen viel größer als bei Methyl und Benzyl, während bei den acceptorsubstituierten Radikalen *tert*-Butoxycarbonylmethyl, Cyanmethyl, 2-*tert*-Butoxy-carbonyl-2-propyl und 2-Cyan-2-propyl die Steigungen geringer sind. Bei cyclischem Malonyl und bei Trifluoracetyl sind sie sogar negativ. Somit weisen die bislang beschriebenen Korrelationen zwar eindeutig auf einen Einfluss der Reaktionsenthalpie auf die Aktivierungsenergien hin, lassen die Formulierung einer allgemeinen Abhängigkeit, die für alle Radikale und Alkene gelten könnte, hingegen nicht zu.

4.3.1.4. Nucleophile polare Einflüsse

Bei den Radikalen *tert*-Butyl, Hydroxymethyl und 2-Hydroxy-2-propyl, die sehr geringe Ionisierungsenergien aufweisen (Tabelle 2), sollten die nucleophilen polaren Einflüsse groß sein. Bei diesen Radikalen ist $\Delta H_f(R)$ ähnlich groß, und demnach sollten auch die Enthalpieeffekte ähnlich sein. Bei nahezu allen untersuchten Alkenen nehmen die Aktivierungsenergien in der Reihenfolge Hydroxymethyl > *tert*-Butyl > Hydroxypropyl ab. Dies ist mit der Reihenfolge der Radikalionisierungsenergien in Einklang und stützt die Bedeutung nucleophiler polarer Einflüsse. Weiterhin ist bei den meisten Alkenen die Energie $E_i(R) - E_{ea}(A)$ der CT-Konfigurationen R^+A^- kleiner als 8 eV. Die Energie der zweiten CT-Konfiguration R^-A^+ ist dagegen bei allen Alkenen größer als 8 eV, und dies macht elektrophile polare Einflüsse für diese Radikale unwahrscheinlich.

Abbildung 7 zeigt, dass die Aktivierungsenergien der drei nucleophilen Radikale auf gleiche Weise mit den Energiedifferenzen $E_i(R) - E_{ea}(A)$ korrelieren, und dies sogar besser

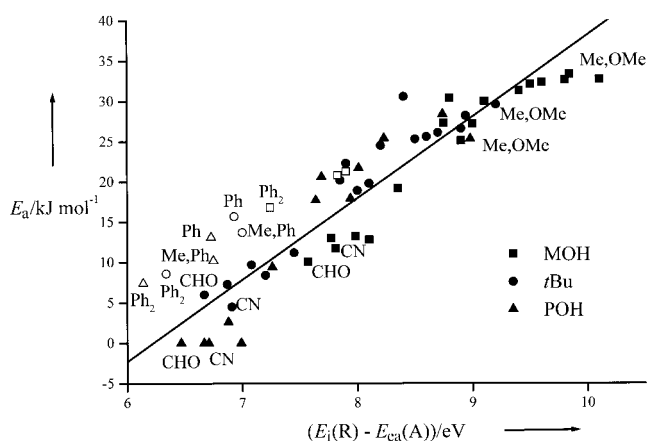


Abbildung 7. Auftragungen der Aktivierungsenergien für die Additionen der Radikale Hydroxymethyl (■), *tert*-Butyl (●) und 2-Hydroxy-2-propyl (▲) über den relativen Energien der Charge-Transfer-Konfigurationen R^+A^- (bestimmt aus $E_i(R) - E_{ea}(A)$). Mehrere Datenpunkte sind mit den entsprechenden Alkensubstituenten bezeichnet. Die durchgezogene Regressionsgerade ist gegeben durch $E_a [\text{kJ mol}^{-1}] = -63.0(4.6) + 10.1(0.6)(E_i(R) - E_{ea}(A)) [\text{eV}]$ (Fehler jeweils in Klammern, $R^2 = 0.86$).

als mit den Reaktionsenthalpien. Die Alkene bilden zwei Klassen: Bei Alkenen ohne Phenylsubstituenten liegen die Aktivierungsenergien in einem recht schmalen Band mit einer Breite von $< 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und sinken von hohen Werten bei großen Energiedifferenzen $E_i(R) - E_{ea}(A)$ (9–10 eV) auf Werte nahe null bei Energiedifferenzen von $E_i(R) - E_{ea}(A) \approx 6.0\text{--}6.5 \text{ eV}$. Der zuletzt genannte Wert liegt in der Nähe der Energie der Coulomb-Wechselwirkung $C \approx 5\text{--}6 \text{ eV}$, die oben für nicht delokalisierte Systeme abgeschätzt wurde, und Abbildung 3 kann entnommen werden, dass für $E_i(R) - E_{ea}(A) \approx C$ tatsächlich sehr geringe oder gar verschwindend kleine Aktivierungsenergien erwartet werden. Bei den phenylsubstituierten Alkenen liegen die Aktivierungsenergien höher, sie nehmen aber auch mit kleiner werdender Energiedifferenz ab und tendieren bei $E_i(R) - E_{ea}(A) \approx 5 \text{ eV}$ gegen null. Dies ist vernünftig, weil der Coulomb-Term bei den phenyl-

substituierten Alkenen wegen des Delokalisierungseinflusses kleiner sein sollte. Es ergibt sich der Schluss, dass bei donorsubstituierten Radikalen der nucleophile polare Einfluss wenigstens bei Energiedifferenzen von $E_i(R) - E_{ea}(A) < 9 \text{ eV}$ bedeutend ist und dass in Abbildung 7 der Einfluss der Reaktionsenthalpie durch polare Effekte überdeckt wird.

Überraschenderweise können die Aktivierungsenergien der Reaktionen von Methyl und Benzyl, für die a priori geringe nucleophile polare Einflüsse erwartet werden, auch befriedigend mit der Energielücke $E_i(R) - E_{ea}(A)$ und/oder mit der Elektronenaffinität des Alkens korreliert werden ($R^2 = 0.86$ bzw. 0.84). Sogar die elektronenacceptorsubstituierten Radikale 2-Cyan-2-propyl ($R^2 = 0.76$), 2-*tert*-Butoxycarbonyl-2-propyl ($R^2 = 0.75$), *tert*-Butoxycarbonylmethyl ($R^2 = 0.51$) und Cyanmethyl ($R^2 = 0.52$) verhalten sich ähnlich, und nur cyclisches Malonyl und Trifluoracetyl tun dies nicht. Wie schon beim Enthalpieeffekt angemerkt, scheinen also lineare Korrelationen, wie die in Abbildung 7 gezeigten, nicht von allgemeiner und für Vorhersagen geeigneter Bedeutung zu sein.

4.3.1.5. Elektrophile polare Einflüsse

Die Radikale Trifluoracetyl und cyclisches Malonyl weisen große Elektronenaffinitäten auf (Tabelle 2). Dies legt die Suche nach einer Korrelation der Aktivierungsenergien mit den Energien $E_i(A) - E_{ea}(R)$ der CT-Konfiguration R^-A^+ nahe. In Abbildung 8 ist gezeigt, dass $E_i(A) - E_{ea}(R)$ tatsäch-

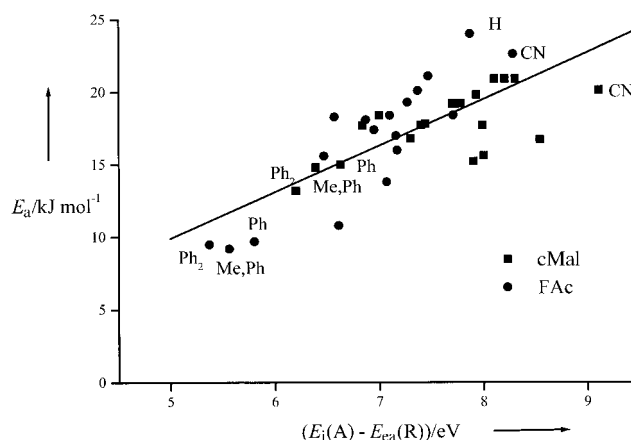


Abbildung 8. Auftragungen der Aktivierungsenergien von Additionen der Radikale cyclisches Malonyl (■) und Trifluoracetyl (●) über der relativen Energie der Charge-Transfer-Konfigurationen R^-A^+ (bestimmt aus $E_i(A) - E_{ea}(R)$). Die durchgezogene Regressionsgerade ist gegeben durch $E_a [\text{kJ mol}^{-1}] = -6.1(3.4) + 3.1(0.5)(E_i(A) - E_{ea}(R)) [\text{eV}]$ (Fehler jeweils in Klammern, $R^2 = 0.57$).

lich für die meisten Alkene klein ist, sodass elektrophile polare Einflüsse wahrscheinlich sind. Wie erwartet sind die Aktivierungsenergien bei niedrigeren Energiedifferenzen $E_i(A) - E_{ea}(R)$ kleiner. Allerdings ist die Steigung der gemeinsamen Korrelation viel kleiner als die für die nucleophilen Radikale gefundene (Abbildung 7), und sehr kleine Aktivierungsenergien werden nur für $E_i(A) - E_{ea}(R) < 6 \text{ eV}$ erreicht.

Bei allen anderen potentiell elektrophilen Radikalen weisen die Auftragungen der Aktivierungsenergien über den Ener-

giedifferenzen $E_i(A) - E_{ea}(R)$ und/oder den Ionisierungsenergien der Alkene $E_i(A)$ große Streuungen sowie negative Steigungen auf. Ein Reaktionsverhalten als Elektrophil sollte aber positive Steigungen liefern, da die Aktivierungsenergien mit abnehmender Ionisierungsenergie des Alkens kleiner werden sollten. Somit scheinen auf den ersten Blick alle vier monocyan- und monocarboxysubstituierten Radikale nicht elektrophil zu sein. Dies ist weder mit der Intuition noch mit den theoretischen Ergebnissen (Tabelle 11) in Einklang und auch nicht mit den geringen Aktivierungsenergien der primären Spezies, und weist auf andere Einflüsse hin.

4.3.1.6. Korrelationen mit der Alkentruplettanregungsenergie

Schließlich haben wir nach linearen Korrelationen der Aktivierungsenergien mit den Alkentruplettanregungsenergien ΔE_{ST} gesucht. Mit Ausnahme der Radikale mit den stärksten polaren Einflüssen, 2-Hydroxy-2-propyl, cyclisches Malonyl und Trifluoracetyl, geben alle Spezies vernünftige Korrelationen mit den erwarteten positiven Steigungen, aber die Streuungen sind groß.

4.3.1.7. Beziehungen von Energieparametern untereinander und Grenzen der linearen Korrelationen

Wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, können lineare Korrelationen von Aktivierungsenergien einzelner Radikale oder spezifischer Radikalgruppen mit den Reaktionsenthalpien, den Energien der CT-Konfigurationen und den Triplettenenergien auf bedeutende Einflüsse hinweisen, lassen aber keine Spezifizierung und Trennung dieser Einflüsse zu. Im Lauf dieser Untersuchung wurde uns klar, dass die Energieparameter selber eng miteinander in Beziehung stehen, d. h. voneinander abhängen.

Erstens korreliert die Reaktionsenthalpie mit $R^2=0.68$ stark mit der Tripletanregungsenergie: $H_r [\text{kJ mol}^{-1}] = -309 + 0.62 \Delta E_{ST} [\text{kJ mol}^{-1}]$. Die große und positive Steigung bedeutet, dass die Einflüsse von H_r und ΔE_{ST} durch lineare Korrelationen der Aktivierungsenergien oder der Geschwindigkeitskonstanten mit den einzelnen Parametern nicht voneinander getrennt werden können. Eine lineare Abhängigkeit von dem einen Parameter führt automatisch zu einer linearen Abhängigkeit von dem anderen, sogar dann, wenn der letztere allein keinen Einfluss hat. Trotz umfangreicher Suche wurden spezifische Einflüsse der Alkentruplettanregungsenergie nicht entdeckt. Daraus schließen wir, dass die Korrelationen mit H_r immer die Einflüsse von ΔE_{ST} einschließen.

Zweitens besteht eine gute Korrelation zwischen H_r und der Elektronenaffinität des Alkens: $H_r [\text{kJ mol}^{-1}] = -136 - 0.20 E_{ea}(A) [\text{kJ mol}^{-1}]$ mit $R^2=0.77$. Die negative Steigung bedeutet, dass viele der Alkensubstituenten, die das Alken elektronärmer machen und E_{ea} damit erhöhen, auch das neugebildete Radikal stabilisieren und H_r damit absenken. Daher steigt für ein gegebenes Radikal der nucleophile polare Einfluss mit abnehmendem H_r , d. h., dass günstige Einflüsse der Enthalpie und der Elektronenaffinität einander verstärken.

Drittens steigt, abgesehen von den phenylsubstituierten Alkenen, die Exothermie der Addition ($-H_r$) mit zuneh-

mender Ionisierungsenergie der Alkene: $H_r [\text{kJ mol}^{-1}] = 35 - 0.16 E_i(A) [\text{kJ mol}^{-1}]$ mit $R^2=0.42$. Diese Korrelation ist weniger signifikant als die von H_r mit E_{ea} , gleichwohl heben sich die elektrophilen polaren Substituenteneinflüsse, die mit abnehmender Ionisierungsenergie des Alkens zunehmen, und die enthalpischen Substituenteneffekte, die mit zunehmender Exothermie größer werden, in den Einzelauftragungen der Aktivierungsenergien über H_r oder $E_i(A)$ auf.

Insgesamt werfen die Wechselbeziehungen zwischen den Energieparametern beträchtliche Zweifel an der Bedeutsamkeit von Einzelkorrelationen auf und machen eine genauere Analyse erforderlich.

4.3.2. Verfeinerte Analyse und Vorhersagen

Wir beginnen, geleitet durch das Zustandskorrelationsdiagramm, mit der Evans-Polanyi-Semenov-Annahme, nach der die Aktivierungsenergien immer mit abnehmender Reaktionsenthalpie kleiner werden sollten (zunehmende Exothermie). Wir weisen weiter darauf hin, dass alle vorhandenen polaren Einflüsse die Aktivierungsenergien nur unter den durch die Enthalpie bedingten Wert absenken können. Ist die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Reaktionsenthalpie für alle Radikale gleich und wird dies durch eine gemeinsame Evans-Polanyi-Semenov-Beziehung beschrieben, so legen die in Abschnitt 4.3.1.7 beschriebenen wechselseitigen Beziehungen zwischen H_r und den Energien E_{ea} und E_i der Alkene spezifische Trends der Daten in E_a - H_r -Auftragungen nahe, wenn polare Einflüsse wirken. Diese Trends sind für nucleophile, elektrophile und amphiphile Radikale recht verschieden, was eine Unterscheidung ermöglicht.

4.3.2.1. Nucleophile polare Einflüsse

In Abbildung 9 ist schematisch gezeigt, welche Variation der Aktivierungsenergie mit der Reaktionsenthalpie zu erwarten ist, wenn Enthalpieeinflüsse nach Gleichung (1) von nucleophilen Einflüssen begleitet werden, die beim Übergang von Kurve a über Kurve b nach Kurve c zunehmen. Die Linien wurden mit der Einschränkung gezeichnet, dass

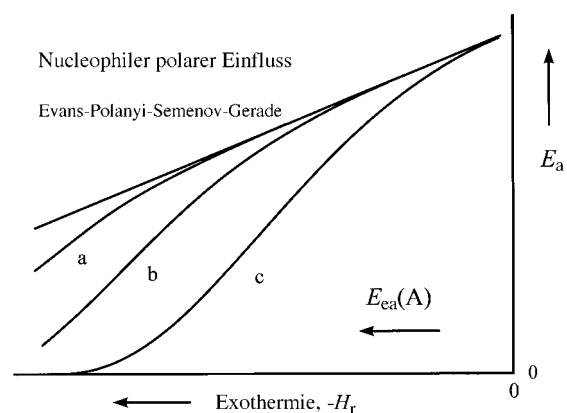


Abbildung 9. Schematische Darstellung der Aktivierungsenergie über der Reaktionsexothermie ($-H_r$) für Systeme mit vernachlässigbaren polaren Einflüssen und solche mit von a über b nach c zunehmenden nucleophilen polaren Einflüssen.

Aktivierungsenergien nicht negativ werden können, sich aber dem Wert null nähern, wenn $E_i(R) - E_{ea}(A) - C$ ausreichend klein wird. Da $E_{ea}(A)$ im Allgemeinen mit abnehmendem H_r zunimmt, werden die Abweichungen von einer reinen Enthalpiebestimmtheit bei Additionen mit größerer Exothermie größer sein. Einsetzen werden sie, wenn $E_i(R) - E_{ea}(A) - C$ unter einen kritischen Wert fällt, und sie werden auch von der Stärke γ der Wechselwirkung zwischen den CT-Konfigurationen und den nichtpolaren Konfigurationen beeinflusst. Unter Verwendung von Abbildung 9 lässt sich vorhersagen, dass Radikale, für die sowohl enthalpische als auch nucleophile polare Einflüsse wichtig sind, generell selektiver und reaktiver sind als Radikale, die keine polaren Einflüsse ausüben. Normalerweise ist der zugängliche Bereich von H_r begrenzt, und dies führt zu einer mehr oder weniger linearen Abhängigkeit der Aktivierungsenergien von den Reaktionsenthalpien. Dann sollten aber nach Abbildung 9 die Steigungen der Korrelationsgeraden für jene Radikale besonders groß sein, die beträchtlich nucleophil sind. Tatsächlich ist dies für Hydroxymethyl, *tert*-Butyl und 2-Hydroxy-2-propyl der Fall.

4.3.2.2. Elektrophile polare Einflüsse

In Abbildung 10 ist für elektrophile Radikale die erwartete Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Reaktionsenthalpie schematisch aufgetragen. Die größten Abweichungen von der Evans-Polanyi-Semenov-Geraden sollten bei

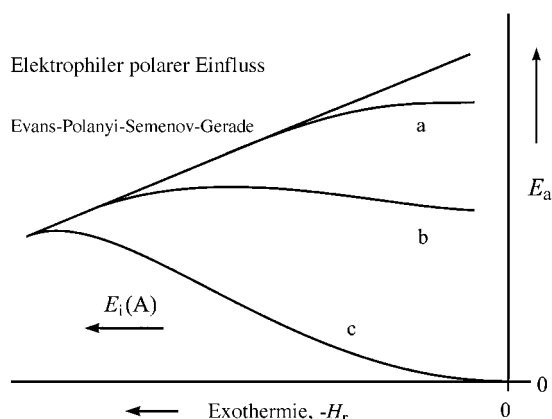


Abbildung 10. Schematische Darstellung der Aktivierungsenergie über der Reaktionsexothermie ($-H_r$) für Systeme mit vernachlässigbaren polaren Einflüssen und solche mit von a über b nach c zunehmenden elektrophilen polaren Einflüssen.

kleinen $E_i(A)$ auftreten, und da $E_i(A)$ und die Exothermie positiv korreliert sind, sind nun die Abweichungen für Additionen mit geringen Exothermien am größten. Nach Abbildung 10 würde man daher vorhersagen, dass Radikale, deren Additionen enthalpischen und elektrophilen polaren Einflüssen unterliegen, generell reaktiver, aber weniger selektiv sind als Radikale, die nicht elektrophil wirken. Wiederum wird der begrenzte Bereich von H_r zu einer mehr oder weniger linearen Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Enthalpie führen. Jetzt werden aber die Steigungen der Korrelationen kleiner sein, als die der nur durch den Enthalpieeinfluss bedingten. Bei sehr großen Elektrophilien

können sogar negative Steigungen resultieren (Fall c). Geringe Steigungen findet man tatsächlich für die Additionen der acceptorsubstituierten Radikale *tert*-Butoxycarbonylmethyl, Cyanmethyl, 2-*tert*-Butoxycarbonyl-2-propyl und 2-Cyan-2-propyl, und bei cyclischem Malonyl sowie Trifluoracetonyl sind die Steigungen sogar negativ. Demnach sind alle diese acceptorsubstituierten Radikale deutlich elektrophil.

4.3.2.3. Amphiphile polare Einflüsse

Bei Radikalen mit genügend kleinen Ionisierungsenergien und genügend großen Elektronenaffinitäten sind die Energien der CT-Konfigurationen R^+A^- bei Additionen an sehr elektronenarme Alkene klein, die Energien der anderen CT-Konfigurationen R^-A^+ sind bei Additionen an elektronenreiche Alkene klein. In diesem Fall wird ein amphiphiles Reaktionsverhalten erwartet. Es bedingt die in Abbildung 11

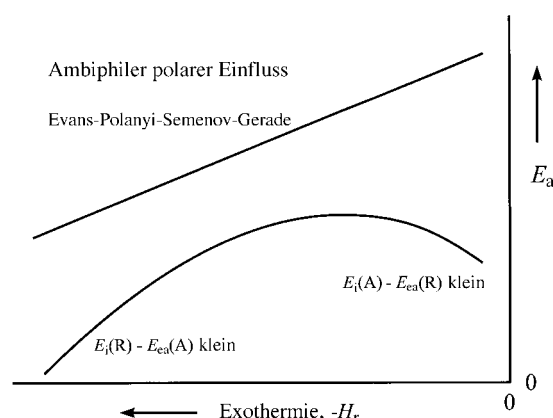


Abbildung 11. Schematische Darstellung der Aktivierungsenergie über der Reaktionsexothermie ($-H_r$) bei amphiphiler Reaktivität.

gezeigten Abweichungen von der Enthalpiekorrelation. Die Voraussage lautet nun, dass amphiphile Radikale recht reaktiv, nicht aber sehr selektiv sein werden. In diesen Fällen kann die lineare Korrelation der Aktivierungsenergie mit der Reaktionsenthalpie nahezu korrekte Steigung aufweisen, allerdings ist der Achsenabschnitt zu klein. Demnach können die Einflüsse der Reaktionsenthalpie bei amphiphilen Radikalen deutlicher zutage treten als bei nur nucleophilen oder elektrophilen Radikalen, wie bereits von Giese festgestellt wurde.^[18a] Wie sich noch zeigen wird, sind auch viele der von uns verwendeten Radikale amphiphil.

4.3.2.4. Konsequenzen

Die wechselseitigen Beziehungen zwischen den Energieparametern erklären das Auftreten linearer Korrelationen der Aktivierungsenergien mit den polaren Energiegrößen in Fällen, bei denen derartige Korrelationen gar nicht existieren sollten. Sie wurden schon in Abschnitt 4.3.1 angeführt. Werden z.B. die Additionen hauptsächlich von den Reaktionsenthalpien dominiert, so nehmen die Aktivierungsenergien immer scheinbar mit zunehmender Elektronenaffinität der Alkene ab, als wären die Radikale wesentlich nucleophil. Diese täuschende Tendenz besteht bei carboxy- und cyansubstituierten Spezies, sie wurde in früheren Arbeiten nicht

erkannt. Dagegen werden wegen des Enthalpieeinflusses bei elektrophilen Radikalen die Steigungen der Korrelationen zwischen E_a und $E_i(A)$ immer etwas zu klein erscheinen und können sogar negativ werden. Letzteres widerspricht der Intuition, wurde aber für einige acceptorsubstituierte Spezies festgestellt. Allerdings bedeutet eine Korrelation von E_a mit $E_i(A)$ mit positiver Steigung immer elektrophiles Additionsverhalten, besonders, wenn das Radikal dem in Abbildung 10 gezeigten Fall c in der E_a - H_r -Auftragung folgt.

4.3.2.5. Gleichungen zur Voraussage der Aktivierungsenergie – eine allgemein gültige Evans-Polanyi-Semenov-Beziehung

Bei unseren Betrachtungen, die erstmals die detaillierte Analyse der wechselseitigen Abhängigkeiten der Energieparameter einschließen, haben wir implizit die Existenz einer allgemein gültigen Abhängigkeit der Aktivierungsenergien von den Reaktionsenthalpien angenommen. Aus den Größen der Energielücken kann gefolgert werden, dass die meisten der hier vorgestellten Radikale nur schwache oder vernachlässigbare polare Einflüsse bei Reaktionen mit mindestens einigen Alkenen aufweisen sollten. Daher müsste eine Auftragung aller Aktivierungsenergien über den Reaktionsenthalpien eine lineare Obergrenze aufzeigen. Diese sollte die wahre Enthalpieabhängigkeit liefern, von der polare Einflüsse nur negative Abweichungen bewirken. In Abbildung 12 ist gezeigt, dass eine derartige Obergrenze existiert. Sie hat sogar die Form einer Geraden und stützt die Evans-Polanyi-Semenov-Beziehung bedeutend.

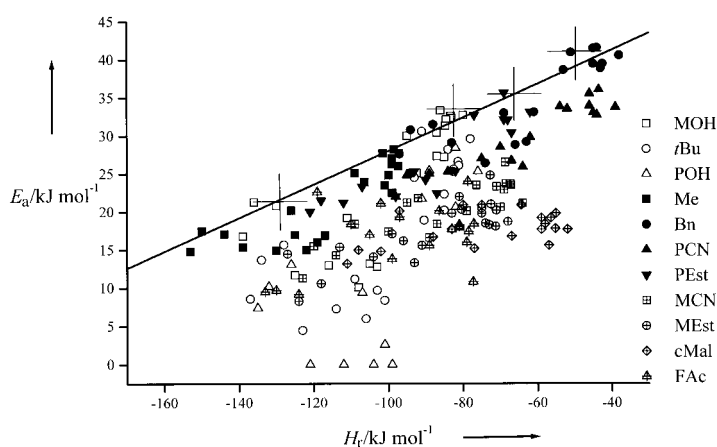


Abbildung 12. Auftragung der Aktivierungsenergien aller untersuchten Reaktionen über der Reaktionsenthalpie. Die durchgezogene Linie ist gegeben durch $E_a = 50.0 + 0.22 H_r$.

Die Obergrenze befolgt die Geradengleichung (2). Mit einigen wenigen Ausnahmen, nähern sich die Aktivierungs-

$$E_a = 50 + 0.22 H_r \quad (2)$$

energien aller Radikaladditionen für bestimmte Alkene dieser Obergrenze, und dies schließt beträchtliche sterische Einflüsse der Radikalsubstituenten auf die Aktivierungsenergien noch weiter aus. Die Gerade in Abbildung 12 [Gl. (2)] berücksichtigt die experimentellen Fehler der Aktivierungsenergien und der geschätzten Reaktionsenthalpien,

und ihre Parameter sind vernünftig. Nicht unerwartet sind sie ähnlich zu den aus Abbildung 6 für die recht unpolaren Radikale Methyl und Benzyl entnommenen Parametern. Eine genauere Betrachtung der Abbildung 12 erhellt auch, dass die Abweichungen von der Obergrenze für Methyl, Benzyl und die stark donorsubstituierten Radikale mit zunehmender Exothermie der Additionen zunehmen, wie nach Abbildung 9 erwartet wird, d. h., die Nucleophilie dieser Radikale in Reaktionen mit elektronenarmen Alkenen wird bestätigt. Die anderen Radikale verhalten sich konform zu den in den Abbildungen 10 und 11 gezeigten Abhängigkeiten, d. h., alle acceptorsubstituierten Radikale weisen ein elektrophiles bis amphiphiles Additionsverhalten auf.

4.3.2.6. Einflüsse der polaren Wechselwirkungen auf die Aktivierungsenergie

Die neu gefundene allgemeine Evans-Polanyi-Semenov-Beziehung ermöglicht nun eine quantitativere Analyse der Einflüsse polarer Wechselwirkungen auf die Aktivierungsenergien. Wir postulieren, dass die Enthalpieeinflüsse durch Gleichung (2) vollständig erfasst und dass die polaren Einflüsse durch multiplikative Faktoren und nicht durch additive Terme beschrieben werden. Daher schreiben wir die Aktivierungsenergien nach Gleichung (3).^[98, 99] Der Nucleophilie-

$$E_a = (50 + 0.22 H_r) F_n F_e \quad (3)$$

faktor F_n hängt von $E_i(R) - E_{ca}(A) - C_n$ und dem Wechselwirkungsparameter γ_n ab und der Elektrophiliefaktor F_e von $E_i(A) - E_{ca}(R) - C_e$ und dem entsprechenden Parameter γ_e . Sowohl F_n als auch F_e können nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen. In Abbildung 13 sind die Aktivierungsenergien E_a dividiert durch den Enthalpieterm $(50 + 0.22 H_r)$ für die Radikale Methyl, Hydroxymethyl, *tert*-Butyl und 2-Hydroxy-2-propyl über den Energien der Konfiguration R^+A^- ,

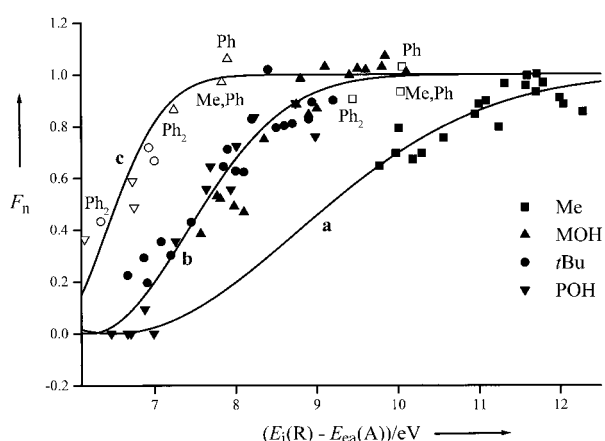


Abbildung 13. Nucleophile polare Einflüsse für die Radikale Methyl (■), Hydroxymethyl (▲), *tert*-Butyl (●) und 2-Hydroxy-2-propyl (▼). Nicht schwarz gefüllte Symbole (□, △, ○, ▽) beziehen sich auf Umsetzungen derselben Radikale mit phenylsubstituierten Alkenen. Die durchgezogenen Linien sind gegeben durch a) $F_n = 1 - \exp(-((x - 6.5)/3.2)^2)$, b) $F_n = 1 - \exp(-((x - 6.2)/1.7)^2)$ und c) $F_n = 1 - \exp(-((x - 5.7)/1.0)^2)$.

$E_i(R) - E_{ca}(A)$, aufgetragen. Diese Radikale sollten nur nucleophile polare Einflüsse aufweisen, und daher sollte das dargestellte Verhältnis $E_a/(50 + 0.22H_f)$ dem Wert von F_n entsprechen.

Auch eingezeichnet sind heuristische Funktionen des Typs (4), die die Daten gut beschreiben. C_n ist der Wert von

$$F_n = 1 - \exp\{-[(E_i(R) - E_{ca}(A) - C_n)/\gamma_n]^2\} \quad (4)$$

$E_i(R) - E_{ca}(A)$, für den die Aktivierungsenergie den Wert null erreicht, und γ_n ist der Wert von $E_i(R) - E_{ca}(A) - C_n$, bei dem der Nucleophiliefaktor F_n die Aktivierungsenergie um den Faktor $1 - e^{-1}$ vermindert, d.h. auf 63 % des Wertes, der durch den Enthalpieeffekt allein erklärt wird. Wie aus Abbildung 13 deutlich wird, sieht man von den phenylsubstituierten Alkenen einmal ab, können die polaren Einflüsse der stark nucleophilen Radikale durch eine gemeinsame Funktion F_n mit einer vernünftigen Coulomb-Anziehung (6.2 eV) sowie einem Wechselwirkungsterm (1.7 eV) beschrieben werden. Für den Nucleophilieeffekt von Methyl muss ein größerer Coulomb-Term (6.5 eV) sowie ein größerer Wechselwirkungsterm (3.2 eV) verwendet werden. Bei den phenylsubstituierten Alkenen sind der Coulomb- sowie der Wechselwirkungsparameter für alle vier Radikale kleiner ($C_n = 5.7$ eV, $\gamma_n = 1.0$ eV), und dies trifft auch für das Benzylradikal zu (nicht gezeigt, $C_n = 6.0$ eV, $\gamma_n = 1.0$ eV). Offensichtlich stehen die Parameter C_n und γ_n wie erwartet mit der Ladungs- und Spindelokalisierung im Übergangszustand in Beziehung.

Ähnliche Funktionen F_e beschreiben die polaren Einflüsse bei den stark elektrophilen Radikalen cyclisches Malonyl und Trifluoracetyl. Dies ist in Abbildung 14 für die phenylfreien Alkene gezeigt. Obwohl die Variationen weniger überzeugend sind als die in Abbildung 13 gezeigten, sind die phenylsubstituierten Verbindungen auch hier Außenseiter und verlangen nach schwächeren polaren Einflüssen. Im Vergleich mit den oben für die nucleophilen Radikale angegebenen Werten sind die Coulomb-Terme in Abbildung 14 kleiner, möglicherweise weil die Carboxy- und Cyanacceptorsubstituenten die Ladungen leichter delokali-

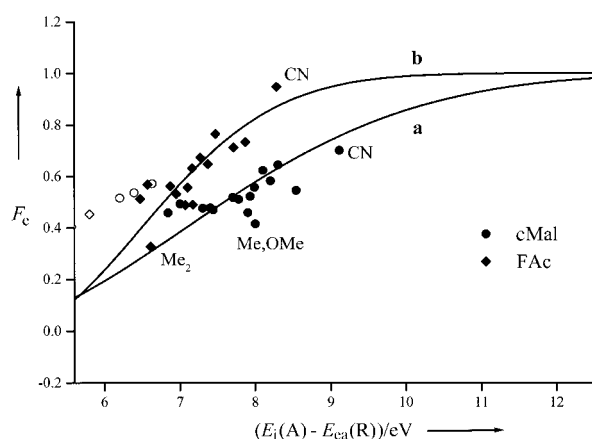


Abbildung 14. Elektrophile polare Einflüsse für die Radikale cyclisches Malonyl (●) und Trifluoracetyl (◆). Nicht schwarz gefüllte Symbole (○, ◇) beziehen sich auf Umsetzungen derselben Radikale mit phenylsubstituierten Alkenen. Die durchgezogenen Linien sind gegeben durch a) $F_e = 1 - \exp(-((x-4)/4.3)^2)$ und b) $F_e = 1 - \exp(-((x-4)/2)^2)$.

sieren als Methyl- und Hydroxygruppen, jedoch sind die Wechselwirkungsparameter bei diesen stark elektrophilen Radikalen recht groß.

Die Aktivierungsenergien der Radikale *tert*-Butoxycarbonylmethyl, Cyanmethyl, 2-*tert*-Butoxycarbonyl-2-propyl und 2-Cyan-2-propyl sind kleiner, als man nach der allgemeinen Evans-Polanyi-Semenov-Beziehung erwartet, und dies gilt sowohl für die elektronenarmen als auch für die elektronenreichen Alkene. Demnach könnte ein amphiphiles Reaktionsverhalten vorliegen, d.h., beide polaren Einflüsse sind wichtig. Eine detaillierte Untersuchung ergibt ähnliche Parameter wie die bei rein nucleophilen und rein elektrophilen Radikalen festgestellten, und wiederum werden kleinere Werte für C und γ für die phenylsubstituierten Alkene gefunden.

Um eine Übersicht über die Ergebnisse unseres Vorgehens zu geben, vergleichen wir in Abbildung 15 alle experimentellen Aktivierungsenergien (Tabelle 2) mit Werten, die nach

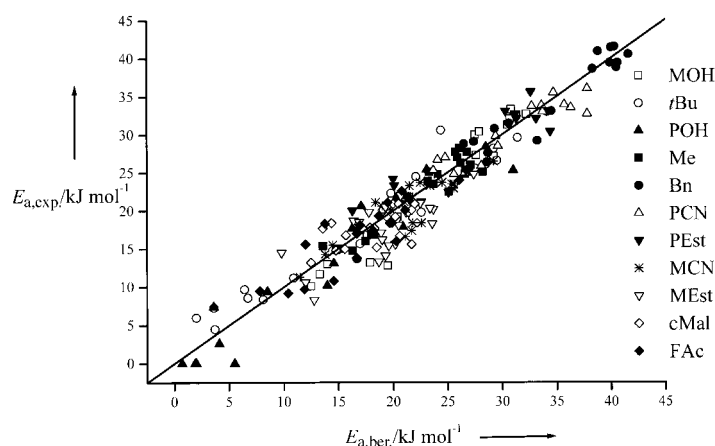


Abbildung 15. Auftragung von experimentellen über berechneten Aktivierungsenergien für die in Tabelle 2 aufgeführten Additionen. Ausgenommen sind Cumyl- und Di-*tert*-butylmalonyladditionen. Die durchgezogene Linie entspricht $E_{a,exp} = E_{a,ber}$ und beschreibt die 206 Datenpunkte mit einer Standardabweichung von 2.4 kJ mol^{-1} .

den Gleichungen (3) und (4) berechnet wurden und zwar mit einem einheitlichen Satz polarer Coulomb- und Wechselwirkungsparameter.^[100] Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend und stützt unsere Interpretation der Messergebnisse sowie die Gleichung (3). Die Abweichungen zwischen den experimentellen und den berechneten Daten folgen der Gauß-Verteilung, und die größten Abweichungen von 7 kJ mol^{-1} können sogar durch die experimentellen Fehler bedingt sein. Natürlich müssen die Parameter der polaren Einflüsse sowie Gleichung (4) und besonders die Wechselwirkungen γ und deren Abhängigkeiten von den Radikalstrukturen noch theoretisch näher untersucht werden.

4.3.2.7. Voraussagetests

Die für Abbildung 15 verwendeten Parameter der polaren Einflüsse hängen von den Strukturen der Radikale sowie von denen der Alkene ab, variieren aber nicht beträchtlich.^[100] Daher sollte die Vorhersage unbekannter Aktivierungsenergien ähnlicher Spezies möglich sein. Unglücklicherweise gibt

es nur wenige absolute Geschwindigkeitsdaten, an denen derartige Voraussagen überprüft werden können. Jedoch sind außer einigen anderen singulären Werten die absoluten Geschwindigkeitskonstanten der Additionen von Trifluormethyl- und Perfluor-*n*-alkylradikalen,^[20, 67] *n*-Hexenyl- und *n*-Heptylradikalen,^[101] des Cumylradikals^[59] und von mehreren *p*-substituierten Benzylradikalen^[21] an mehrere Alkene bei Raumtemperatur bekannt. An diesen testen wir unsere Theorie. Unter Verwendung der allgemeinen Evans-Polanyi-Semenov-Beziehung mit abgeschätzten Reaktionsenthalpien sowie den durchschnittlichen Frequenzfaktoren und Parametern der polaren Einflüsse, die denen der Radikale unserer Serie^[102–106] entweder stark ähneln oder sogar gleich sind, wird ein Vergleich von experimentellen und vorhergesagten Geschwindigkeitskonstanten möglich, der in Abbildung 16 gezeigt ist.

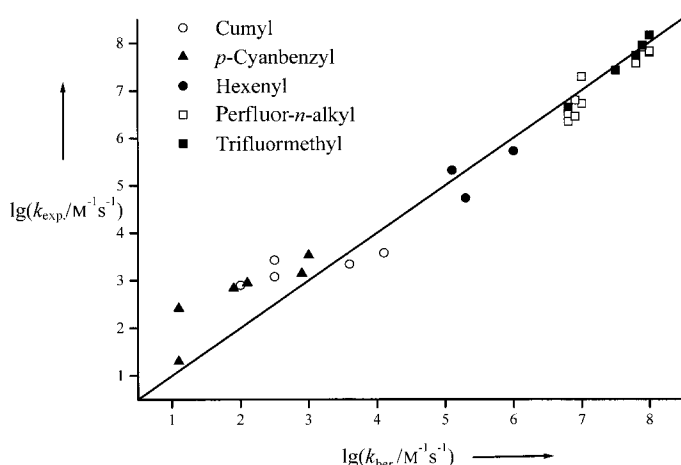


Abbildung 16. Auftragung experimenteller über vorausgesagten Geschwindigkeitskonstanten für die Addition verschiedener Radikale an Alkene in Lösung bei Raumtemperatur. Die durchgezogene Linie entspricht $\lg(k_{\text{exp}}) = \lg(k_{\text{ber.}})$ und beschreibt die 29 Datenpunkte mit einer Standardabweichung von 0.54.

Die Daten decken etwa sieben Größenordnungen ab. Man findet einige Abweichungen um etwa eine Größenordnung, aber die durchschnittliche Standardabweichung zwischen den experimentellen und den vorhergesagten Geschwindigkeitskonstanten beträgt nur 0.54 $\lg(k/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$ -Einheiten, d.h. Faktor 3.5 für die Geschwindigkeitskonstanten. Unser verfeinerter Deutungsansatz der experimentellen Daten hat also nicht nur zusätzliche Einblicke in die Wirkungsweisen der Enthalpiefaktoren und der polaren Einflüsse geliefert, sondern scheint auch Vorhersagen von Geschwindigkeitskonstanten für die Additionen kohlenstoffzentrierter Radikale an monosubstituierte und 1,1-disubstituierte Radikale mit einer Genauigkeit von einer Größenordnung zu ermöglichen. Wir zeigen in Abschnitt 5, dass die gleichen Prinzipien auch für ähnliche Reaktionen gelten. Die stärkste Einschränkung für eine breitere Anwendung unserer zur Vorhersage nutzbaren Gleichungen ist derzeit die mangelnde Verfügbarkeit verlässlicher Reaktionsenthalpien.

5. Verwandte Additionsreaktionen

5.1. 1,2-Disubstituierte und 1,1,2-trisubstituierte Alkene – der sterische Einfluss

5.1.1. Allgemeine Befunde

Es ist gesichert,^[3–9] dass die Substitution von einem oder von beiden Methylenwasserstoffatomen eines monosubstituierten oder eines 1,1-disubstituierten Alkens $\text{CH}_2=\text{CXY}$ durch andere Atome oder Gruppen die Gesamtgeschwindigkeitskonstante von Additionen von Radikalen an dieses Alken beträchtlich ändert und dass sich auch die Regioselektivität der Reaktion ändern kann. In den meisten Fällen führt die Substitution am reagierenden Kohlenstoffzentrum (als C_α bezeichnet) zu einer kleineren Geschwindigkeitskonstanten. Dies wird gewöhnlich einem sterischen Einfluss des Substituenten zugeschrieben, der die Anlagerung des Radikals behindert. Als Daumenregel gilt, dass der Effekt mit zunehmendem räumlichen Anspruch des Substituenten sowie des Radikals zunimmt. Er hängt aber auch von der Größe der Substituenten am nicht reagierenden Kohlenstoffatom ab und kann durch günstige polare α -Substituenteneffekte verringert werden.

Betrachtet man die Aktivierungsparameter, so sollte ein reiner sterischer Substituenteneffekt wegen der zusätzlichen Bewegungseinschränkungen im Übergangszustand zu kleineren Frequenzfaktoren führen. Weiterhin wird die neu gebildete C-C-Bindung sowohl bei sterisch anspruchsvollen Radikalen R^\bullet als auch bei sperrigen α -Substituenten unter Spannung stehen, d.h., durch die Substitution von H durch A sollte die Reaktion im Allgemeinen weniger exotherm werden und deshalb eine höhere Aktivierungsenergie aufweisen. Für eine umfangreiche theoretische Analyse stehen gegenwärtig nicht genug experimentelle Daten zur Verfügung. Daher wenden wir uns hier anhand einer repräsentativen Reaktionsserie nur einigen wichtigen Erscheinungen zu.

Tabelle 12 ermöglicht einen Vergleich der absoluten Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsparameter von Additionen an die Alkene $\text{CHA}=\text{CXY}$ und $\text{CH}_2=\text{CXY}$. Bei den gewählten Beispielen ist der Angriff am weniger stark substituierten Kohlenstoffatom in jedem Fall stark bevorzugt. Wie erwartet führen die α -Substitutionen zu kleineren Geschwindigkeitskonstanten, und die Abnahme ist bei sperrigen vicinalen Substituenten (A und X,Y) sowie beim sperrigeren *tert*-Butylradikal stärker als beim kleineren Methylradikal. Weiterhin sind die Frequenzfaktoren der Additionen an die 1,2-di- und 1,1,2-trisubstituierten Alkene kleiner als die in Abschnitt 4.1.2 aufgeführten Frequenzfaktoren für $\text{CH}_2=\text{CXY}$: $\lg(A/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}) = 8.5$ für Methyl- und 7.5 für *tert*-Butyladditionen. Dies verkleinert die Geschwindigkeitskonstanten um Faktoren zwischen 5 und 15. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, sind die Aktivierungsenergien bei den α -substituierten Alkenen größer als bei den unsubstituierten Alkenen, was für die zuerst genannten Reaktionen geringere Exothermien nahelegt.^[107] Wie aus Tabelle 12 ersichtlich ist, hat der Einfluss der sterischen Spannung auf die Aktivierungsenergie eine zusätzliche Geschwindigkeits-

Tabelle 12. Geschwindigkeitseinflüsse von α -Alkensubstituenten. Verhältnisse absoluter Geschwindigkeitskonstanten pro CH_2 -Gruppe monosubstituierter und 1,1-disubstituierter Alkene $\text{CH}_2=\text{CXY}$ oder pro CH -Gruppe 1,2-disubstituierter und 1,1,2-trisubstituierter Alkene $\text{CHA}=\text{CXY}$ bei 298 K, Frequenzfaktoren A^A [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$] der Addition an $\text{CHA}=\text{CXY}$ pro CH -Gruppe und Unterschiede der Aktivierungsenergien $E_a^A - E_a^H$ [kJ mol^{-1}] von Methyl- (Me) und *tert*-Butyladditionen (*t*Bu).

Radikal	X	Y	A	k^A/k^H	$\lg(A^A)$	$E_a^A - E_a^H$
Me ^[58]	H	Me	(<i>E</i>)-Me ^[a]	0.21	7.4	-2.4
	H	Me	(<i>Z</i>)-Me ^[a]	0.11	7.1	-2.6
	Me	Me	Me	0.29 ^[b]		
	H	Ph	(<i>E</i>)-Me	0.12 ^[b]		
	H	Ph	(<i>Z</i>)-Me	0.055 ^[b]		
	H	Ph	(<i>E</i>)-Ph	0.069	8.0	3.9
	H	Ph	(<i>Z</i>)-Ph	0.018	7.9	6.6
	Ph	Ph	Ph	46	7.4	3.3
	H	CO_2Me	(<i>E</i>)-Me	0.022 ^[b]		
	H	CO_2Et	(<i>E</i>)- CO_2Et	2.2 ^[c]	6.6	-12.8
	H	CO_2Et	(<i>Z</i>)- CO_2Et	0.22 ^[c]	7.4	-2.5
<i>t</i> Bu ^[36c, 62]	H	Me	(<i>Z</i>)-Me	0.033	6.1	-5.3
	Me	Me	Me	0.11	7.1	2.8
	H	Cl	(<i>E</i>)-Cl	0.23	7.0	0.6
	H	Cl	(<i>Z</i>)-Cl	0.085	7.4	5.3
	Cl	Cl	Me	0.005	6.0	5.1
	Cl	Cl	Cl	0.048	7.3	6.6
	H	Ph	(<i>E</i>)-Me	0.014		
	H	Ph	(<i>E</i>)- CO_2Me	1.1		
	H	Ph	(<i>E</i>)-CN	2.8		
	H	CO_2Me	(<i>E</i>)- CO_2Me	0.18		
	H	CO_2Me	(<i>Z</i>)- CO_2Me	0.070		

[a] (*E*)- und (*Z*)-Isomer. [b] 338 K. [c] Berechnet unter Verwendung von $k(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me})$.

abnahme zur Folge, und zwar eine ähnlich starke wie der Einfluss des Frequenzfaktorunterschieds.^[108]

Polare Einflüsse von α -Substituenten finden sich aber ebenfalls. Erstens sind die Additionen des Methylradikals an Diethylfumarat und an Diethylmaleat im Vergleich zur Addition an Methylacrylat beträchtlich schneller, als nach dem geschwindigkeitsverringernenden sterischen Substituenteneinfluss vermutet werden würde, und weisen geringere Aktivierungsenergien auf. Wie bereits gezeigt wurde (Abbildung 6), wird die Addition des Methylradikals an stark acceptorsubstituierte Alkene wie Methylacrylat durch den nucleophilen polaren Einfluss erleichtert, und bei Diethylfumarat und Diethylmaleat scheint dies durch die zweite Estergruppe verstärkt zu werden. Zweitens addiert das *tert*-Butylradikal schneller an 2-Carboxystyrol und 2-Cyanstyrol als an Styrol, d. h., in diesen Fällen überkompensiert der polare Effekt des α -Substituenten sogar den sterischen Substituenteneinfluss. In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass die etwas geringeren Aktivierungsenergien für Additionen an 2-Buten im Vergleich zu denen für Additionen an Propen vermutlich nicht signifikant sind und durch Kompensationseffekte der Fehler der Aktivierungsparameter bedingt sein könnten. Bei Additionen von Methyl ist nämlich der Unterschied klein, und bei *tert*-Butyl ist der experimentell bestimmte Frequenzfaktor verdächtig klein.

5.1.2. Der Isomereneffekt

Im Allgemeinen reagieren (*Z*)-1,2-disubstituierte Alkene beträchtlich langsamer als (*E*)-1,2-disubstituierte (Tabel-

le 12). Diese unterschiedliche Reaktivität der Isomere wurde schon vor langer Zeit bemerkt^[109] und war ein früher Beleg für die nun etablierte Struktur des Übergangszustands, in dem der Alkenteil dem ursprünglichen Alken fast noch gleicht (Abbildung 2). Allerdings lässt sich die Richtung des Effekts nicht leicht erklären. Ein Beitrag zu den unterschiedlichen Reaktivitäten könnte von Enthalpieeinflüssen herrühren, weil die verschiedenen Isomere unterschiedliche Bildungsenthalpien aufweisen, wohingegen die Produktradikale, die bei den Additionen entstehen, energetisch gleich sind. Jedoch ist die Richtung des Effekts häufig der Thermodynamik entgegengesetzt. Bei den Stilbenen wurden deshalb die relativen Reaktivitäten der Tatsache zugeschrieben, dass die Strukturen der (*E*)-Isomere planarer als die der (*Z*)-Isomere sind. Wird postuliert, dass diese Strukturen im Übergangszustand erhalten bleiben, so würde das neugebildete benzylartige Radikal einen Teil seiner Resonanzstabilisierung im Fall des (*E*)-, nicht aber im Fall des (*Z*)-Isomers im Verlauf der Reaktion bereits sehr früh erhalten, was für das (*E*)-Isomer die Aktivierungsenergie verringern würde.^[109] Dasselbe Argument könnte auch die höhere Reaktivität von Fumaraten im Vergleich zu der von Maleaten erklären. Eine weitere Möglichkeit könnten unterschiedliche polare Einflüsse sein, bedingt durch die verschiedenen Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten der Isomere. Tatsächlich erklärt dies den Isomereneffekt bei Additionen des stark nucleophilen Radikals *tert*-Butyl an die 1,2-Dichlorethene.^[62a,b] Es scheint somit, dass der Isomereneffekt in verschiedenen Fällen unterschiedliche Ursachen hat und dass eine genaue Deutung angesichts der bislang vorliegenden wenigen Daten derzeit kaum möglich ist.

5.1.3. Regioselektivität

Bei einem mehrfach substituierten Alken $\text{C}(1)\text{AB}=\text{C}(2)\text{-XY}$ wird die Regioselektivität der Addition durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Addition an $\text{C}(1)$ und $\text{C}(2)$, k_1/k_2 , beschrieben, das stark von allen bereits genannten Faktoren abhängt. Erstens werden die Frequenzfaktoren von k_1 und k_2 wegen der unterschiedlichen Bewegungseinschränkungen in den verschiedenen Übergangszuständen verschieden sein, weshalb die Addition an das weniger überfrachtete Kohlenstoffatom bevorzugt sein sollte. Zweitens unterscheiden sich die Reaktionsenthalpien der beiden Additionen um den Unterschied der Bildungsenthalpien der Adduktradikale R-CAB-CXY^\bullet und R-CXY-CAB^\bullet . Daher wird wegen des Enthalpieeffekts eine niedrigere Aktivierungsenergie und eine höhere Geschwindigkeitskonstante für die Addition erwartet, die zu einer neuen R-C-Bindung mit geringerer Spannung und zum stärker stabilisierten Radikal führt. Drittens wurde argumentiert, dass der Radikalangriff sich auf das Alkenkohlenstoffatom richtet, das die höchste Spinbesetzung im Alkentrilettzustand aufweist.^[25] Dies fördert normalerweise einen Angriff am weniger substituierten Kohlenstoffatom und stimmt daher mit Vorhersagen auf der Basis von Raumansprüchen überein. Hinsichtlich polarer Effekte ist zu erwähnen, dass die Faktoren F_n und F_e zur Korrektur der Aktivierungsenergie für beide Reaktionswege von denselben Energielücken zu

den Charge-Transfer-Konfigurationen, $E_i(\text{R}) - E_{\text{ca}}(\text{A})$ und $E_i(\text{A}) - E_{\text{ca}}(\text{R})$, abhängen. Allerdings können sich die Coulomb- und die Wechselwirkungsterme unterscheiden, d.h., die polaren Einflüsse können für die Additionen an C(1) und C(2) verschieden sein. Verstärken sich die Enthalpie- und die Spinbesetzungs- oder sterischen Einflüsse, so erfolgt die Addition am weniger substituierten Kohlenstoffatom. Stehen sie hingegen im Gegensatz zueinander, kann eine Umkehrung der Regioselektivität die Folge sein, wie bei der Addition des Methylradikals an $\text{CHF}=\text{CF}_2$.^[25]

Die experimentellen Daten weisen darauf hin, dass die durch zunehmende sterische Substituenteneinflüsse bedingte Abnahme des Frequenzfaktors häufig mit einer Zunahme der Aktivierungsenergie einhergeht, aber es gibt beachtenswerte Ausnahmen. Tedder et al.^[6, 110] zeigten, dass mehrere fluor-substituierte Methylradikale bevorzugt an das weniger substituierte Kohlenstoffatom von Fluorethenen addieren. Die Frequenzfaktoren sind größer und die Aktivierungsenergien kleiner als bei der Addition an die stärker substituierte Seite, und nach den vorstehend aufgeführten Argumenten wird dies auch erwartet. Im Unterschied dazu addiert das Methylradikal bevorzugt an das zweifach substituierte Kohlenstoffatom von Trifluorethen, und diese Reaktion weist eine im Vergleich zur Addition an das einfach substituierte Kohlenstoffatom geringere Aktivierungsenergie auf. Bei 1,1-Difluorethen ist die Regioselektivität der Methyladdition ebenfalls recht gering. Das anscheinend anomale Verhalten von Methyl gegenüber diesen Verbindungen kann aber einfach durch den Enthalpieeffekt erklärt werden. Es ist bekannt, dass CH_n-CF_m -Bindungen ungewöhnlich stark sind ($n, m \geq 2$),^[20] und dies erleichtert die Addition von Methyl an das substituierte Kohlenstoffatom von $\text{CH}_2=\text{CF}_2$,^[81b, 111] dagegen bei Trifluormethyl und anderen fluorsubstituierten Radikalen die Addition an das weniger substituierte Kohlenstoffatom.^[112] Dies sollte auch für Trifluorethen gelten und dürfte zu der anomalen Regioselektivität von Methyl und zur geringeren Aktivierungsenergie für die Addition an das stärker substituierte Kohlenstoffatom führen. Diese Erklärung wurde auch von anderen herangezogen und wird durch Ab-initio-Berechnungen gestützt.^[25, 81b, 112]

5.2. Geschwindigkeitskonstanten von Homopolymerisationen, Copolymerisationsparameter und der Einfluss der vorletzten Einheit

Bei Radikalpolymerisationen entstehen Polymerketten durch wiederholte Additionen von Alkylradikalen an Alkenmonomere. Daher ist zu erwarten, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Kettenwachstumsreaktionen denselben Einflüssen unterliegen wie die Additionen von kleinen Radikalen an Alkene.^[7] Dies wird durch die folgenden Vergleiche gestützt.

5.2.1. Homopolymerisation

In Tabelle 13 sind neuere Geschwindigkeitskonstanten der Kettenwachstumsreaktionen von Homopolymerisationen und ihre Aktivierungsparameter sowie entsprechende Daten

Tabelle 13. Geschwindigkeitsdaten für die Homopolymerisation von Vinylmonomeren und für die entsprechende Addition kleiner Alkylradikale. Die Radikalbezeichnungen sind Tabelle 1 und Abbildung 4 zu entnehmen.

Monomer der Homopolymerisation Modellreaktion	k_{300} [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$]	$\lg(A\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	E_a [kJ mol^{-1}]
Ethen ^[113a]	20	7.27	34.3
Me + Ethen	7000	8.5 ^[a]	28.2
Methacrylnitril ^[113b]	18	6.43	29.7
PCN + Methacrylonitril	1060	7.5 ^[a]	26.4
Styrol ^[39a]	93	7.63	32.5
Bn + Styrol	1100	8.5 ^[a,b]	30.8
Methylmethacrylat ^[39b]	345	6.43	22.4
PEst + Methylmethacrylat	3710	7.5 ^[a]	22.4
Methylacrylat ^[113c]	19000	7.3	17.0
MEst + Methylacrylat	490000	8.5 ^[a,b]	15.6

[a] Durchschnittliche Frequenzfaktoren, siehe Text. [b] Bei einem sekundären Radikal wird $\lg(A\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}) = 8.0$ erwartet, siehe Text.

für Reaktionen strukturell ähnlicher kleiner Radikale (aus den Tabellen 1 und 2) aufgeführt. Mit Ausnahme des Wachstums der Ethenkette, für die die Addition des Methylradikals an Ethen vielleicht kein geeigneter Modellfall ist, sind die Wachstumskonstanten etwa 10- bis 60-mal kleiner als die Geschwindigkeitskonstanten der Modellsysteme. Beide Konstantengruppen variieren aber mit der Radikal- und Alken-substitution um nahezu drei Größenordnungen und auf ähnliche Weise. Die Aktivierungsenergien der Wachstumreaktionen sind im Allgemeinen etwas höher. Dies könnte an einer etwas größeren sterischen Behinderung der polymeren Spezies liegen, die die Reaktionsenthalpie verringert und die Aktivierungsenergie erhöht (siehe Abschnitt 5.1.1). Allerdings weist die Ähnlichkeit der Aktivierungsenergien stark darauf hin, dass die wichtigeren Einflüsse der enthalpischen und polaren Substituenteneffekte auf die Additionsgeschwindigkeiten von lang- und kurzkettigen kohlenstoffzentrierten Radikalen ähnlich sind. Hingegen sind die Frequenzfaktoren der Kettenwachstumskonstanten beträchtlich kleiner als die für Modellsysteme. Angesichts der größeren Konformations- und Bewegungskomplexität der wachsenden Spezies und der sterischen Beschränkungen des Übergangszustandes überrascht dies nicht. Insgesamt verringern die kleineren Frequenzfaktoren die Geschwindigkeitskonstanten für Polymerradikale um etwa einen Faktor zehn im Vergleich mit ähnlichen Additionen kleiner Radikale, und eine weitere kleine Abnahme kann durch die höheren Aktivierungsenergien bedingt sein. Wahrscheinlich erklären dieselben Einflüsse, warum die Wachstumskonstanten mit zunehmender Kettenlänge der Polymerradikale kleiner werden.^[114–116]

5.2.2. Copolymerisation

Als weiteren Test der Ähnlichkeit der dominierenden Faktoren vergleichen wir Copolymerisationsparameter mit Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten von Modellsystemen. Für ein wachsendes Radikal R, das an das Stammmonomer M und ein zweites Monomer M' addiert, ist der Copolymerisationsparameter r_1 definiert als $r_1 = k_{\text{RM}}/k_{\text{RM}'}$, und für eine gegebene Zufuhr von M und M' bestimmt er die Zusammensetzung des Copolymers. In Abbildung 17 sind

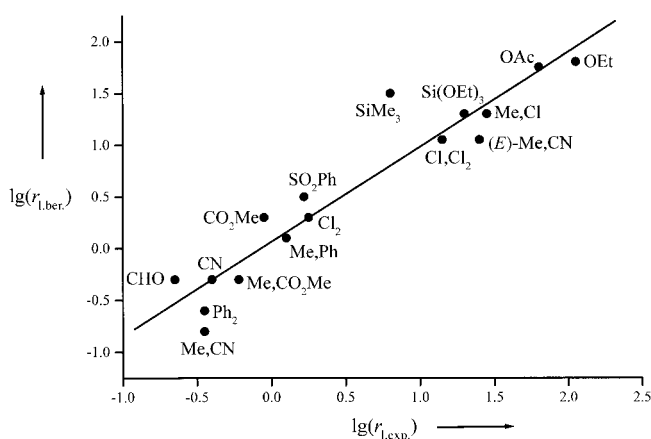


Abbildung 17. Experimentelle und vorausgesagte Copolymerisationsparameter für Styrol. Die durchgezogene Linie entspricht $\lg(r_{1,\text{ber}}) = 0,07 + 0,92 \lg(r_{1,\text{exp}})$ und beschreibt die 16 Datenpunkte mit $R^2 = 0,90$.

die experimentellen Copolymerisationsparameter $r_{1,\text{exp}}$ von Styrol^[117] sowie die nach unseren absoluten Daten berechneten Geschwindigkeitskonstanten $r_{1,\text{ber}}$ des als Modell verwendeten Benzylradikals bei der Addition an Styrol relativ zu Additionen an andere Alkene aufgeführt.^[59] Der Unterschied der Frequenzfaktoren zwischen dem sekundären Polystyryl- und dem primären Benzylradikal sollte die Verhältnisse nicht beeinflussen, und daher wird eine gute Korrelation zwischen den beobachteten Copolymerisationsparametern und den für das kleine Radikal aus Geschwindigkeitskonstanten berechneten erwartet, wenn die Aktivierungsenergien bei Polymerradikalen und kleinen Radikalen ähnlichen enthalpischen und polaren Einflüssen ausgesetzt sind. In Abbildung 17 ist eine ausgezeichnete lineare Korrelation mit einer Steigung nahe eins und einem kleinen Achsenabschnitt zu erkennen, und dies bestätigt die Ähnlichkeit der Steuerungsmechanismen. Ausgezeichnete Korrelationen wurden auch unter Verwendung des Cyanmethylradikals als Modell für das Wachstumsradikal von Acrylnitril,^[60] für das *tert*-Butoxycarbonylmethylradikal als Modell für Methylacrylat^[60] sowie für das Methoxycarbonyl-2-propylradikal als Modell für Methylmethacrylat erhalten.^[65]

5.2.3. Der Einfluss der vorletzten Einheit

Untersuchungen der Copolymerisationsgeschwindigkeiten haben gezeigt, dass die Geschwindigkeitskonstante der Addition eines Polymerradikals an ein Monomer nicht nur vom Monomer und von der Kettenendstruktur des Radikals, sondern zu einem gewissen Maß auch von dessen vorletzter Einheit^[118] und möglicherweise sogar von weiter entfernten Gruppen abhängt. Also unterscheidet sich die Geschwindigkeitskonstante k_{iii} der Addition eines Radikals des Typs $\text{P-M}_i\text{-M}_j\cdot$ (wobei P eine Polymerkette ist) an das Monomer M_i von der Geschwindigkeitskonstante k_{ji} der Addition des Radikals $\text{P-M}_j\text{-M}_i\cdot$ an dasselbe Monomer. Das Selektivitätsverhältnis $s_i = k_{\text{iii}}/k_{\text{ji}}$ ist aus Polymerisationsgeschwindigkeiten schwierig zu bestimmen und hängt von der Auswertemethode ab. Werte zwischen 0,2 und 5 sind üblich, und sie stimmen mit den Selektivitäten überein, die an aus kleinen Molekülen beste-

henden Modellsystemen beobachtet wurden.^[119] Demnach ist der Einfluss der vorletzten Einheit klein, was seine Deutung erschwert. Ab-initio-Rechnungen^[120] zufolge können bescheidene Veränderungen der Reaktionsenthalpie und der polaren Einflüsse die Aktivierungsenergien beeinflussen, aber Veränderungen der Frequenzfaktoren könnten ebenfalls eine Rolle spielen.^[116c, 121]

In einer kürzlich erschienenen, detaillierten Untersuchung wurden alternative Modelle für die Kinetik von Copolymerisationen miteinander verglichen.^[122] Beim einfachsten „terminalen“ Modell geht man davon aus, dass die Reaktivität nur von der Art des Monomers und der Ketteneneinheit des Polymerradikals bestimmt wird. Beim Implicit-Penultimate-Modell wird dagegen postuliert, dass die vorletzte Einheit des Polymerradikals ebenfalls eine Rolle spielt und die Zusammensetzung der Copolymere, nicht aber die Geschwindigkeit ihrer Bildung beeinflusst. Beim allgemeinsten Explicit-Penultimate-Modell geht man davon aus, dass sowohl die Zusammensetzung als auch die Geschwindigkeit von der vorletzten Einheit abhängen. In der kürzlichen theoretischen Untersuchung wird gefolgert, dass das Explicit-Ppenultimate-Modell als Basis zur Deutung der Kinetik von Copolymerisationen mit freien Radikalen verwendet werden sollte.^[122]

In Tabelle 14 sind experimentelle absolute Geschwindigkeitskonstanten^[123a] der Addition der Radikale $\text{RCH}_2\text{-CXY}\cdot$, die durch Addition der Radikale $\text{R}\cdot$ an Methylmethacrylat und Methacrylat erhalten wurden, an ihre Monomere aufgetragen. Angegeben sind also Daten für den zweiten Schritt der Polymerisationen. Die Geschwindigkeitskonstanten hängen von R, also der vorletzten Einheit ab, d. h., es gibt einen beträchtlichen γ -Substituenteneinfluss. Dies belegt erstmals den Einfluss der vorletzten Einheit direkt und stützt das Explicit-Penultimate-Modell. Bei Methylmethacrylat sind die Zweitschrittadditionen schneller als das Homowachstum der Ketten ($345 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und werden mit zunehmendem Anspruch von R (primäres Alkyl < Phenyl < tertiäres Alkyl) etwa um den Faktor fünf langsamer. An Methacrylat addieren die Addukte tertiärer Radikale $\text{R}\cdot$ ebenfalls etwa siebenmal langsamer als die Addukte der sterisch weniger anspruchsvollen Radikale Hydroxymethyl und Phenyl. Jedoch addieren die Addukte der tertiären Radikale an dieses Monomere langsamer als sein Kettenwachstumsradikal ($19\,000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Tabelle 14. Absolute Geschwindigkeitskonstanten der Addition an Monomere $\text{CH}_2=\text{CXY}$ und ESR-Hyperfeinkopplungskonstanten ($\pm 0,05 \text{ G}$) von Radikalen $\text{RCH}_2\text{-CXY}\cdot$ bei 295 K. MA = Methylacrylat, MMA = Methylmethacrylat, *t*Bu = *tert*-Butyl, POH = 2-Hydroxy-2-propyl, Ph = Phenyl, MOH = Hydroxymethyl.

Reaktion	k [$\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	$3 H_\beta, H_\alpha$ [G]	$2 H_\beta$ [G]	$3 H_\gamma(\text{CO}_2\text{Me})$ [G]
<i>t</i> Bu-MMA \cdot + MMA ^[a]	600	21.88	11.71	1.32
POH-MMA \cdot + MMA ^[a]	1205	22.09	11.93	1.35
Ph-MMA \cdot + MMA ^[b]	2640	22.05	14.03	1.29
MOH-MMA \cdot + MMA ^[c]	3290	22.17	14.43	1.36
<i>t</i> Bu-MA \cdot + MA ^[c]	6120	19.83	21.09	1.50
POH-MA \cdot + MA ^[a]	3290	20.03	21.28	1.55
Ph-MA \cdot + MA ^[b]	22400	20.34	21.44	1.40
MOH-MA \cdot + MA ^[c]	18110	20.41	22.32	1.50

[a] Solvens 2-Propanol. [b] Solvens 1,1,2-Trifluor-1,2,2-trichlorethan. [c] Solvens Methanol.

In diesen Fällen nimmt also die Wachstumskonstante mit steigender Kettenlänge nicht ab, sondern zu. Bei beiden Monomeren liegen die Reaktivitätsverhältnisse s_i im gewohnten Bereich.

In Tabelle 14 sind auch die Hyperfeinkopplungskonstanten der Adduktradikale aufgeführt. In Übereinstimmung mit vielen ESR-Untersuchungen^[124] an Radikalen des Typs $\text{RCH}_2\text{-CXY}^\bullet$ mit polyatomaren Gruppen R, weisen diese auf planare Radikalzentren mit sehr ähnlichen Spinbesetzungen und zwei äquivalente Gleichgewichtskonformationen mit von null verschiedenen Diederwinkeln $\phi < 45^\circ$ zwischen den $\text{C}_\beta\text{-R}$ -Bindungen und der $2p_z$ -Achse des Radikalzentrums hin (Abbildung 18). Der Gleichgewichtswinkel ϕ ist bei Methacrylat kleiner als bei den von Acrylat abgeleiteten Radikalen

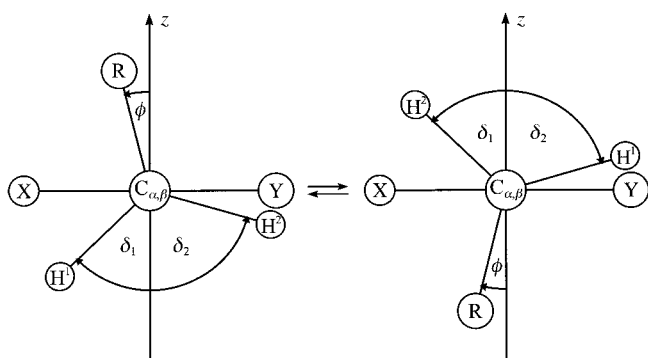


Abbildung 18. Gleichgewichtskonformationen der Adduktradikale $\text{RCH}_2\text{-CXY}^\bullet$.

und nimmt mit zunehmender Größe von R ab. Die Gleichgewichtskonformationen tauschen untereinander aus, und Linienverbreiterungen zufolge ist dieser Austausch bei Acrylatradikalen schneller als bei Methacrylatradikalen und bei Radikalen mit sperrigeren Gruppen R langsamer. Dies alles bedeutet, dass Radikale mit kleineren Gruppen R mehr Rotationsfreiheit bezüglich der $\text{C}_\beta\text{-R}$ -Bindung haben und dass diese Bewegung bei Acrylatradikalen weniger gehindert ist als bei Methacrylatradikalen, wie man es auch aus einfachen Betrachtungen der Raumanprüche erwartet.^[125]

Diese Strukturmerkmale liefern Hinweise auf den Ursprung des Einflusses der vorletzten Einheit.^[126] Zuerst weisen wir darauf hin, dass der Theorie zufolge die Diederwinkel im Übergangszustand nahezu null sein müssen (Abbildung 2). In den vorliegenden Radikalen ist dies nicht der Fall. Bei der Annäherung an den Übergangszustand der nächsten Addition müssen sie daher in energetisch höhere Konformationen gelangen und verlieren Bewegungsfreiheit. Dies wird energetisch und entropisch für Radikale mit sperrigeren Gruppen R aufwändiger sein, die Aktivierungsenergie erhöhen und den Frequenzfaktor der Addition verringern. Beide Effekte führen also mit zunehmender Größe von R zu kleineren Geschwindigkeitskonstanten, wie sie auch beobachtet wurden. Sie erklären auch, warum Methacrylatradikale mit tertiären vorletzten Einheiten R langsamer mit ihrem Monomer reagieren als das Homowachstumsradikal, bei dem R eine sterisch weniger anspruchsvolle sekundäre Gruppe ist. Weiterhin ist festzustel-

len, dass das angreifende Radikal der Theorie zufolge im Übergangszustand beträchtlich abgewinkelt ist (Abbildung 2). Bei den Radikalen $\text{RCH}_2\text{-CXY}^\bullet$ ist dazu eine Annäherung der α -Substituenten X und Y an den β -Substituenten R nötig, was wiederum für die größeren Gruppen R energetisch ungünstiger sein wird. Derzeit werden quantenchemische Rechnungen durchgeführt, die es ermöglichen sollten, die Bedeutung dieser Einflüsse genauer zu werten.^[123b]

5.3. Andere ungesättigte Verbindungen

Zusätzlich zu den bislang beschriebenen sind viele einzelne absolute und relative Geschwindigkeitskonstanten sowie Aktivierungsparameter für die Additionen kohlenstoffzentrierter Radikale an andere Moleküle wie Polyene, Allene, Alkine, aromatische und heteroaromatische Verbindungen sowohl für die Flüssig- als auch für die Gasphase bekannt.^[31, 72, 73, 127] Von besonderem diagnostischem Wert ist die umfangreiche Serie von Radikalaffinitäten, die von Szwarc und Mitarbeitern beschrieben wurde.^[127] Es handelt sich hierbei um Verhältnisse der Additionskonstanten zu den Geschwindigkeitskonstanten von Wasserstoffabspaltungen aus geeigneten Lösungsmitteln durch dieselben Radikale. Die Methylaffinitäten wurden in absolute Konstanten umgerechnet.^[58b] Eine vollständige Deutung der Daten ist derzeit noch nicht möglich, da die Reaktionswärmen und die Energien der CT-Konfigurationen, die die enthalpischen und polaren Einflüsse bestimmen, in den meisten Fällen noch nicht verlässlich bestimmt werden können. Dennoch sind in einigen wenigen Fällen Voraussagen möglich.

In Tabelle 15 sind experimentelle Geschwindigkeitsparameter^[58b] der Additionen des Methylradikals an 1,3-Butadien, 1,2-Butadien (z.B. ein Allen), Benzol und Ethin in Lösung aufgeführt. Sie sollten keinen starken polaren Einflüssen unterliegen, sodass die Aktivierungsenergien der Evans-Polanyi-Semenov-Beziehung folgen sollten. Unter Verwendung der zum Abschätzen der Reaktionsenthalpien besten

Tabelle 15. Experimentelle und vorhergesagte Geschwindigkeitskonstanten bei Raumtemperatur, Frequenzfaktoren sowie Aktivierungsenergien für die Addition des Methylradikals an mehrere ungesättigte Moleküle. Vorhergesagte Geschwindigkeitsdaten sind kursiv angegeben.

Verb.	k_{300} [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]	$\lg(A\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	E_a [kJ mol^{-1}]
1,3-Butadien	$6.4 \times 10^5 / 1.1 \times 10^5$	9,6/8,5 ^[a]	21,8/20,0 ^[b]
1,2-Butadien	$4.3 \times 10^3 / 2.8 \times 10^3$	8,3/8,5 ^[a]	26,8/29,0 ^[b]
Benzol	46/34	8,2/8,5 ^[c]	37,2/40,0 ^[b]
Ethin	$5.3 \times 10^3 / 1.1 \times 10^5$	9,7/9,4 ^[d]	34,3/25,0 ^[b]

[a] Wie für die Addition von Methyl an monosubstituierte und 1,1-disubstituierte Alkene. [b] Abgeschätzt wie in Lit. [69] beschrieben aus Reaktionsenthalpien, die aus verfügbaren Bildungswärmen und Bindungsdissoziationsenergien erhalten wurden, unter Verwendung von Gleichung (3). [c] Abgeschätzt mit $\lg(A\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}) = 8.5$ für die Addition von Methyl an monosubstituierte und 1,1-disubstituierte Alkene mit einer Korrektur von etwa -0.5 für den sterischen Einfluss der α -Substitution und einer Korrektur von $+0.5$ für die größere Zahl von Additionsstellen. [d] Wie für die Addition verschiedener Radikale an andere Alkine, siehe Text.

verfügbaren Bildungsenthalpien und Bindungsdissoziationsenergien^[69] sowie der Gleichung (2) erhält man vorausgesagte Aktivierungsenergien, die ebenfalls in Tabelle 15 aufgeführt sind. Die Frequenzfaktoren sollten nicht besonders stark variieren, womit sie aus den bei anderen Reaktionen erhaltenen Werten, die zuvor genannt wurden, abgeschätzt werden können. Die Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren ergeben dann vorausgesagte Geschwindigkeitskonstanten. Wie aus Tabelle 15 deutlich wird, ist die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und vorausgesagten Geschwindigkeitsparametern in den ersten drei Fällen befriedigend. Sie stimmen innerhalb einer Größenordnung überein. Demnach ist die grundlegende Evans-Polanyi-Semenov-Beziehung für die monosubstituierten und 1,1-disubstituierten Alkene wenigstens ungefähr auch allgemeiner gültig. Dies stützt den allgemein vorhandenen starken Einfluss der Reaktionsenthalpie auf Aktivierungsenergien. Die Einzelbetrachtung der Terme, die zu den Reaktionsenthalpien führen, ergibt, dass im Vergleich zu Ethen das Methylradikal schneller an 1,3-Butadien addiert, weil ein stabileres Radikal entsteht. Es addiert schneller an das Allen, weil die Ausgangsverbindung weniger stabilisiert ist als die Produkte. An Benzol addiert es hingegen langsamer, da die Resonanzstabilisierung des aromatischen Systems verloren geht. Daten zu den Additionen an elektronenacceptorsubstituierte Polyene, Benzole, kondensierte aromatische Verbindungen und Heterocyclen bestätigen zudem die schwache Nucleophilie des Methylradikals.^[58b]

Für Ethin ist die Voraussage nicht befriedigend, da die Aktivierungsenergie um nahezu 10 kJ mol^{-1} zu niedrig geschätzt wird, und die geschätzte Geschwindigkeitskonstante um mehr als eine Größenordnung über dem experimentellen Wert liegt. Dies kann durchaus an einem Versagen unseres Verfahrens zur Abschätzung der Enthalpie liegen. Allerdings addiert Methyl langsamer an Ethin als an Ethen (Tabelle 16), obwohl die Reaktion um etwa 15 kJ mol^{-1} exothermer geschätzt wird. Einer Ab-initio-Rechnung lieferte durch eine um 34 kJ mol^{-1} größere Exothermie.^[128] Also müssen die Additionen an Alkine gesondert betrachtet werden. Tatsächlich gilt allgemein, dass kohlenstoffzentrierte Radikale an Alkine langsamer addieren als an ähnlich substituierte Alkene,^[2–4, 127] und dies wird durch die in Tabelle 16 aufgeführten Daten erneut belegt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Addition von drei Radikalen an Alkine sind alle kleiner als die der Addition an die entsprechenden Alkene. Auch der Substituenteneffekt scheint bei Alkinen weniger stark ausgeprägt zu sein, d. h., die enthalpischen und polaren Substituenteneinflüsse sind kleiner, obwohl sie bei Alkenen und Alkinen dieselben Trends aufweisen. Bei den Alkinen sind aber die Frequenzfaktoren größer, und aus einer größeren Reaktionsserie wurde ein Durchschnittswert von $\lg(A/\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 9.2 \pm 0.4$ bestimmt.^[62d] Dies liegt vermutlich an der linearen Struktur der Alkine und dem bei diesen fehlenden Rotationsfreiheitsgrad bezüglich der Alkindreifachbindung. Die geringere Alkinentropie legt einen geringeren Entropieverlust bei der Bildung des Übergangszustands verglichen mit den Alkenen nahe, wie auch durch die Theorie bestätigt wurde.^[128] Da die Frequenzfaktoren höher sind, müssen die kleineren Geschwindigkeitskonstanten eine Folge

Tabelle 16. Geschwindigkeitskonstanten bei Raumtemperatur, Frequenzfaktoren sowie Aktivierungsenergien der Additionen der Radikale Methyl (Me),^[58b] *tert*-Butyl (*t*Bu)^[62d] und *tert*-Butoxycarbonylmethyl (MEst)^[62d] an Alkine und Alkene.

Reaktion	k_{300} [$\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	$\lg(A/\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	E_a [kJ mol^{-1}]
Me + HC≡CH	5.3×10^3	9.7	34.3
Me + H ₂ C=CH ₂	7.0×10^3	8.5	28.2
Me + HC≡CCH ₃	2.4×10^3	8.8	31.1
Me + CH ₂ =CHCH ₃	4.3×10^3	8.5	27.7
Me + HC≡CPh	4.9×10^4	9.2	25.9
Me + CH ₂ =CHPh	2.6×10^5	8.5	17.5
Me + PhC≡CPh	1.5×10^3	10.5	42.1
Me + (E)-PhCH=CHPh	9.7×10^3	8.2	24.2
<i>t</i> Bu + HC≡CSiMe ₃	2.4×10^3	8.9	30.8
<i>t</i> Bu + CH ₂ =CHSiMe ₃	9.6×10^3	7.5	20.2
<i>t</i> Bu + HC≡CPh	2.1×10^4	8.7	23.8
<i>t</i> Bu + CH ₂ =CHPh	1.3×10^5	7.5	13.7
<i>t</i> Bu + HC≡CCO ₂ Me	1.8×10^5		
<i>t</i> Bu + CH ₂ =CHCO ₂ Me	1.1×10^6		
MEst + HC≡CSiMe ₃	2.2×10^4	9.4	31.7
MEst + CH ₂ =CHSiMe ₃	8.9×10^4	8.5	19.8
MEst + HC≡CCO ₂ Et	5.1×10^4	8.5	21.6
MEst + CH ₂ =CHSiMe ₃	4.9×10^5	8.5	15.6

der beträchtlich höheren Aktivierungsenergien sein. Die Additionen an Alkine sind aber stärker exotherm als die Additionen an Alkene, d. h., höhere Aktivierungsenergien stehen der Thermodynamik entgegen. Eine Betrachtung des Zustandskorrelationsdiagramms weist nun auf mögliche Gründe für den scheinbaren Widerspruch hin. Erstens sind die Elektronenaffinitäten der Alkine kleiner und die Ionisierungsenergien höher als die der entsprechenden Alkene. Dies schwächt die polaren Einflüsse ab und lässt die Selektivität von Additionen an Alkine sinken sowie die Aktivierungsenergien steigen. Zweitens sind bei Alkinen die Triplettenergien höher als bei Alkenen, was ebenfalls die Aktivierungsenergien erhöhen sollte. In den Abschnitten 4.3.1.6 und 4.3.1.7 fanden wir bei Alkenen keinen klaren Einfluss der Lage des Triplettzustands auf die Aktivierungsenergien und vermuteten, dass dieser im Enthalpieeinfluss eingeschlossen ist. Im Prinzip sollten aber Variationen der Triplettenergien die Aktivierungsenergien auch unabhängig von der Reaktionsenthalpie verändern können, und wir vermuten, dass die geringere Geschwindigkeit der Additionen an Alkine teilweise ein Resultat der höheren Triplettenergie ist. Dies impliziert, dass die Parameter in der Evans-Polanyi-Semenov-Beziehung [Gl. (2)] für Additionen an Alkine kleiner sind als für Additionen an Alkene und diesen ähnlicheren Verbindungen.

6. Übersicht und Ausblick

Die *Geschwindigkeitskonstanten* von Additionen kohlenstoffzentrierter Radikale an Alkene und andere Verbindungen mit ungesättigtem Kohlenstoffgerüst können derzeit recht genau experimentell bestimmt werden, d. h. mit Fehlern $< 50\%$. Die Geschwindigkeitskonstanten hängen von der Radikal- und Substratsubstitution ab und unterscheiden sich

um mehrere Größenordnungen, von Werten nahe null bis zur oberen diffusions- oder kollisionsbestimmten Grenze von 10^9 – $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wegen der Fehlerkorrelation der Aktivierungsparameter sind die Frequenzfaktoren gewöhnlich nur bis auf einen Faktor von zwei genau, und die Fehler der Aktivierungsenergien liegen zwischen ± 4 und $\pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die *Frequenzfaktoren* liegen für Additionen an strukturell ähnliche Verbindungen in engen Bereichen, und die häufig viel größeren Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten rühren hauptsächlich von unterschiedlichen Aktivierungsenergien her, die durch die Substituenten der Radikale und Substrate bewirkt werden. Außerhalb der üblichen engen Bereiche liegende Frequenzfaktoren gehen häufig mit ungewöhnlichen Aktivierungsenergien einher. Dies weist auf Fehlerkompensation der Arrhenius-Parameter hin, die nur durch verbesserte Fehleranalysen erkannt werden können.^[129] Sowohl bei Gas- als auch bei Flüssigphasenreaktionen ändern sich die Frequenzfaktoren der Radikaladditionen an monosubstituierte und 1,1-disubstituierte Alkene des Typs $\text{CH}_2=\text{CXY}$ nicht bei Änderung der β -Alkensubstituenten X und Y und liegen im Bereich $6.5 < \lg(A \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}) < 9.0$. Sie nehmen mit zunehmendem Raumanspruch des angreifenden Radikals ab. Als Daumenregel gilt: $\lg(A \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 7.0 \pm 0.5$ bei polymeren, 7.5 ± 0.5 bei tertiären, 8.0 ± 0.5 bei sekundären und 8.5 ± 0.5 bei primären kleinen Alkylradikalen. Infolge sterischer Einflüsse verringert eine Substitution am angegriffenen Kohlenstoffatom den Frequenzfaktor um etwa eine Größenordnung. Bei Additionen an Polyene, Allene und aromatische Verbindungen sind die Frequenzfaktoren ähnlich groß, und durch Raumansprüche bedingte Substituenteneinflüsse sind ebenfalls vorhanden. Bei Alkinen wird jedoch ein größerer Frequenzfaktor von $\lg(A \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 9.2 \pm 0.5$ zur allgemeinen Verwendung vorgeschlagen. Erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit den Grenzwert für diffusionskontrollierte Reaktionen, steigt der Frequenzfaktor auf $\lg(A \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 9$ – 10 . Enthalpische, polare und Solvenseinflüsse scheinen die Frequenzfaktoren nur wenig zu ändern.

Die *Aktivierungsenergien* der Additionen folgen bei Gas- und Flüssigphasenreaktionen denselben Mustern. Im Allgemeinen scheinen aber die Aktivierungsenergien für die Gasphase um einige kJ mol^{-1} höher zu liegen, was zu etwa zehnmal kleineren Geschwindigkeitskonstanten führt. Auf hohem Niveau durchgeführte *Ab-initio*-Rechnungen können Aktivierungsenergien sowie Reaktionsenthalpien liefern, die innerhalb der experimentellen Genauigkeit liegen, wenn der Phaseneinfluss berücksichtigt wird. Geeignete theoretische Methoden von genügend hohem Niveau sind CBS-RAD und G3(MP2)-RAD, und weniger aufwändige Verfahren wie B3-LYP/6-31G(d) liefern auch für größere Systeme vernünftige Ergebnisse. Die populäre UMP2-Methode ist dagegen häufig recht unzuverlässig.

Das *Zustandskorrelationsdiagramm* ist eine ausgezeichnete Basis zur Diskussion der Aktivierungsenergien, die, je nach Reaktion, von enthalpischen und polaren Substituenteneinflüssen dominiert werden. *Sterische Einflüsse auf die Aktivierungsenergien* sollten generell als Teil des Enthalpieeinflusses betrachtet werden, und es sollte beachtet werden, dass die Diffusion eine Untergrenze für die Aktivierungsenergie von etwa 10 kJ mol^{-1} setzt.

Die *Reaktionsenthalpie* H_r weist einen allgemein gültigen und häufig dominierenden Einfluss auf die Aktivierungsenergie auf. Er wird bei vielen Radikaladditionen an monosubstituierte und 1,1-disubstituierte Alkene gut durch eine lineare Evans-Polanyi-Semenov-Beziehung, genauer durch $E_a [\text{kJ mol}^{-1}] = 50 + 0.22 H_r [\text{kJ mol}^{-1}]$, beschrieben. Diese Beziehung gilt in etwa auch für andere Additionen. Der Enthalpiebeitrag scheint den ebenfalls erwarteten Einfluss der Lage des angeregten Triplettzustands der Reaktanten auf die Aktivierungsenergien einzuschließen. Additionen an Alkine sind hier möglicherweise ausgenommen, für diese sollte ein größerer konstanter Term in der Evans-Polanyi-Semenov-Beziehung gelten. Deshalb sind die Reaktivitäten von Alkinen bemerkenswert klein.

Polare Substituenteneinflüsse spiegeln Beiträge von CT-Konfigurationen zum Übergangszustand wider. Sie machen sich bemerkbar, wenn die Energien der CT-Konfigurationen weniger als etwa 10 eV höher sind als die Energie der Reaktanten im Grundzustand. Bei nucleophilen Radikalen mit kleinen Ionisierungsenergien ($E_i < 8$ – 9 eV) ist dies bei Additionen an elektronenarme Alkene der Fall und bei elektrophilen Radikalen mit hohen Elektronenaffinitäten ($E_{ea} > 2 \text{ eV}$) bei Additionen an elektronenreiche Alkene. Radikale mit Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten, die nahe bei den angegebenen Werten liegen, weisen häufig ein ambiphiles Reaktionsverhalten auf.

Die polaren Substituenteneinflüsse senken die Aktivierungsenergien unter den Enthalpiebeitrag durch multiplikative Faktoren ($0 < F_p < 1$). Abgesehen von der Energielage der CT-Konfigurationen hängen sie auch von der Coulomb-Anziehung und der Stärke der Wechselwirkung zwischen den polaren und nichtpolaren Konfigurationen im Übergangszustand ab. Die polaren Einflüsse lassen sich nicht in Radikal- und Alkenbeiträge aufteilen.^[130] Als Daumenregel gilt, dass Substituenten, die die übertragenen Ladungen stark delokalisieren, geringere Abnahmen der Aktivierungsenergien durch polare Einflüsse bedingen. Wegen der Kombination der Enthalpie- und der polaren Einflüsse sind nucleophile Radikale gewöhnlich selektiver und reaktiver bei Reaktionen mit unterschiedlichen Substraten als nichtnucleophile Radikale. Elektrophile Radikale sind weniger selektiv, aber reaktiver, und ambiphile Radikale genauso selektiv wie Radikale, die keinen polaren Charakter aufweisen, aber reaktiver. Zur Deutung empfohlene Bereiche für die Coulomb- und die Wechselwirkungsparameter sind im Text und in den Fußnoten für Additionen an monosubstituierte und 1,1-disubstituierte Alkene angeführt. Für andere Additionen gelten dieselben Prinzipien, die entsprechenden Parameter können aber noch nicht angegeben werden.

Um die Größenordnung des Enthalpiebeitrags zu den Aktivierungsenergien vorherzusagen, muss man die Reaktionsenthalpie H_r kennen. Diese kann entweder quantenchemisch berechnet oder aus anderen experimentellen Daten abgeschätzt werden. Beim zuletzt genannten Verfahren müssen die Bildungsenthalpien und Bindungsdissoziationsenergien der Radikale und Moleküle bekannt sein. Um das Ausmaß der polaren Einflüsse vorherzusagen, müssen die CT-Energien bekannt und verlässliche Abschätzungen der Coulomb- und der Wechselwirkungsenergien möglich sein.

Lineare Korrelationen von Geschwindigkeitskonstanten oder Aktivierungsenergien mit Energieparametern wie der Reaktionsenthalpie und den Elektronenaffinitäten sowie den Ionisierungsenergien der Reaktanten sind für Deutungen von begrenztem Wert, da diese Parameter wechselseitig miteinander in Beziehung stehen. Diese Korrelationen könnten sogar zu falschen Schlüssen führen.^[132] Die in dieser Übersicht vorgelegte theoretische Analyse der Daten umgeht diese Schwierigkeit und berücksichtigt die nichtadditive Wirkung der verschiedenen Einflüsse angemessen. In vielen Fällen gelang so die Vorhersage von Additionskonstanten. Sie erwies sich bezogen auf die experimentellen Daten als innerhalb einer Größenordnung korrekt. Die Vorhersagekraft unserer Formeln erweitert die der früheren qualitativen Regeln beträchtlich. Im Unterschied zu diesen schließen wir, dass die Reaktionsenthalpie in allen Fällen einen großen Einfluss hat. Wir glauben, dass unsere Beschreibung der Additionskonstanten sowie der diese kontrollierenden Einflüsse mit zunehmender Verfügbarkeit verlässlicher Bildungswärmen von Radikalen, Bindungsdissoziationsenergien, molekularen Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien sowie mit einem besseren Verständnis der Coulomb- und Wechselwirkungsterme – sei dieses Verständnis theoretisch oder experimentell erarbeitet – auf viele weitere bislang nicht erfasste Reaktionen ausgedehnt werden kann.

Wir danken unseren, in den Literaturziten genannten Mitarbeitern für die Erarbeitung der experimentellen und theoretischen Daten und für viele Ideen. Die Zürcher Gruppe dankt für die schon lange währende Unterstützung durch den Schweizerischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung, und die Gruppe an der Australian National University (ANU) dankt dem ANU-Supercomputer-Zentrum für die fortwährende großzügige Bereitstellung von Rechenzeit. H.F. dankt für die Gastfreundschaft der Research School of Chemistry an der Australian National University, an der diese Arbeit initiiert wurde.

Eingegangen am 8. Juni 2000 [A414]

- [1] B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon, Oxford, **1986**.
- [2] D. P. Curran in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. M. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**.
- [3] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1995**.
- [4] B. Giese, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 553.
- [5] a) C. Walling, *Free Radicals in Solution*, Wiley, New York, **1957**, zit. Lit.; b) W. A. Pryor, *Introduction to Free Radical Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1966**.
- [6] J. M. Tedder, J. C. Walton, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 183; J. M. Tedder, J. C. Walton, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1978**, 18, 51; J. M. Tedder, J. C. Walton, *Tetrahedron* **1980**, 36, 701; J. M. Tedder, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 401.
- [7] B. Giese, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 573.
- [8] F. Minisci, E. Vismara, F. Fontana, *Heterocycles* **1989**, 28, 489.
- [9] H. Fischer in *Free Radicals in Biology and Environment* (Hrsg.: F. Minisci), Kluwer, Dordrecht, **1997**.
- [10] D. N. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim, **1996**; M. P. Sibi, N. A. Porter, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 163.
- [11] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 334.
- [12] M. W. Wong, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 8582.
- [13] D. Henry, M. W. Wong, L. Radom, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] a) M. G. Evans, *Discuss. Faraday Soc.* **1947**, 2, 271; M. G. Evans, J. Gergely, E. C. Seaman, *J. Polym. Sci.* **1948**, 3, 866; b) N. N. Semenov, *Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity*, Princeton Press, Princeton, **1958**, S. 29–33.
- [15] A. P. Stefani, L. Herk, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4732.
- [16] K. Riemenschneider, H. M. Bartels, R. Dornow, E. Drechsel-Grau, W. Eichel, H. Luthe, Y. M. Matter, W. Michaelis, P. Boldt, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 205.
- [17] V. Diart, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1992**, 1761; R. Santi, F. Bergamini, A. Citterio, R. Sebastiano, M. Nicolini, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4250; E. Baciocchi, B. Giese, H. Farshchi, R. Ruzziconi, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5688.
- [18] a) B. Giese, J. He, W. Mehl, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 2063; b) E. Baciocchi, B. Floris, E. Muraglia, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2013.
- [19] M. Levy, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1949; M. Szwarc, *J. Polym. Sci.* **1955**, 16, 367.
- [20] M. D. Bartberger, W. R. Dolbier, Jr., J. Luszytk, K. U. Ingold, *Tetrahedron* **1997**, 53, 9857.
- [21] K. Héberger, M. Walbinder, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 635.
- [22] a) S. S. Shaik, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1985**, 15, 197; b) S. S. Shaik, H. B. Schlegel, S. Wolfe, *Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry. The S_N2 Mechanism*, Wiley, New York, **1992**; c) S. S. Shaik, A. Shurki, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 616; S. S. Shaik, A. Shurki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 586, zit. Lit.
- [23] a) A. Pross, S. S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 363; b) A. Pross, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1985**, 21, 99; c) A. Pross, *Theoretical and Physical Principles of Organic Reactivity*, Wiley, New York, **1995**.
- [24] H. C. Longuet-Higgins, E. W. Abrahamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2045; V. Bonacic-Koutecky, J. Koutecky, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 842.
- [25] S. S. Shaik, E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1446.
- [26] M. W. Wong, A. Pross, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11050.
- [27] M. W. Wong, A. Pross, L. Radom, *Isr. J. Chem.* **1993**, 33, 415.
- [28] M. W. Wong, A. Pross, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6284.
- [29] M. W. Wong, A. Pross, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11938.
- [30] A. Salikhov, H. Fischer, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 96, 114.
- [31] *Radical Reaction Rates in Liquids, Landolt-Boernstein, New Series, Vols. II/13 and II/18* (Hrsg.: H. Fischer), Springer, Berlin, **1983–1997**.
- [32] G. Porter, M. R. Topp, *Proc. R. Soc. London A* **1970**, 315, 163; J. C. Scaiano, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 234; *Handbook of Organic Photochemistry* (Hrsg.: J. C. Scaiano), CRC, Boca Raton, **1989**, zit. Lit.
- [33] H. Fischer, H. Paul, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 200.
- [34] G. V. Buxton, J. C. Green, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1978**, 74, 697.
- [35] F. Jent, H. Paul, E. Roduner, M. Heming, H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.* **1986**, 18, 1113.
- [36] a) C. Blättler, Dissertation, Universität Zürich, **1995**; b) I. Gatlik, P. Rzaek, G. Gescheidt, G. Rist, B. Hellrung, J. Wirz, K. Dietliker, G. Hug, M. Kunz, J.-P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8332; c) S. N. Batchelor, H. Fischer, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 9794.
- [37] a) Y. Ishikawa, P. A. Hackett, D. M. Rayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6644; b) G. N. R. Tripathy, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 113.
- [38] O. F. Olaj, I. Bitai, F. Hinkelmann, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 1689; O. F. Olaj, I. Bitai, *Angew. Makromol. Chem.* **1987**, 155, 177.
- [39] a) M. Buback, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, B. Klumperman, F.-D. Kuchta, B. G. Manders, K. F. O'Driscoll, G. T. Russell, J. Schweer, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 3267; b) S. Beuermann, M. Buback, T. P. Davies, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, O. F. Olaj, G. T. Russell, J. Schweer, A. M. van Herk, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1545; c) M. D. Zammit, M. D. Coote, T. P. Davies, G. D. Willett, *Macromolecules* **1998**, 31, 955, zit. Lit.
- [40] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.

- [41] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [42] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- [43] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974.
- [44] Siehe etwa B. G. Johnson, C. A. White, Q. Zhang, B. Chen, R. L. Graham, P. M. W. Gill, M. Head-Gordon, *Theor. Comput. Chem.* **1996**, *4*, 441.
- [45] Neuere Übersicht: T. Bally, W. T. Borden in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 13 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Wiley-VCH, New York, **1999**.
- [46] P. J. Knowles, K. Somasundram, N. C. Handy, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *113*, 8.
- [47] a) P. M. W. Gill, L. Radom, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132*, 16; b) R. H. Nobes, D. Moncrieff, M. W. Wong, L. Radom, P. M. W. Gill, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *182*, 216.
- [48] P. J. Knowles, J. S. Andrews, R. D. Amos, N. C. Handy, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 130.
- [49] H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4530.
- [50] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 3700.
- [51] R. J. Bartlett, J. F. Stanton in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Wiley-VCH, New York, **1994**.
- [52] J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 371.
- [53] J. Baker, A. Scheiner, J. Andzelm, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 380.
- [54] J. A. Pople, P. M. W. Gill, N. C. Handy, *Int. J. Quantum Chem.* **1995**, *56*, 303.
- [55] a) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221; b) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7764; c) neuere Übersicht: „Computational Thermochemistry“: L. A. Curtiss, K. Raghavachari, *ACS Symp. Ser.* **1998**, *677*, 176.
- [56] a) J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, Jr., *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2598; b) neuere Übersicht: „Computational Thermochemistry“: G. A. Petersson, *ACS Symp. Ser.* **1998**, *677*, 237.
- [57] J. M. L. Martin, G. de Oliveira, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1843.
- [58] a) T. Zytowski, H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 437; b) T. Zytowski, H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12869.
- [59] M. Walbinder, J. Q. Wu, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 910.
- [60] a) J. Q. Wu, I. Beranek, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 194; b) I. Beranek, H. Fischer in *Free Radicals in Synthesis and Biology* (Hrsg.: F. Minisci), Kluwer, Dordrecht, **1988**.
- [61] J. Q. Wu, H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.* **1995**, *27*, 167.
- [62] a) K. Münger, H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.* **1985**, *17*, 809; b) H. Fischer in *Substituent Effects in Radical Chemistry* (Hrsg.: H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi), Reidel, Dordrecht **1986**; c) A. Salikhov, Dissertation, Universität Zürich, **1997**; d) H. Rubin, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1670.
- [63] a) K. Héberger, H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.* **1993**, *25*, 913; b) R. Martschke, R. D. Farley, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 1363; c) R. Martschke, Dissertation, Universität Zürich, **1999**.
- [64] T. Zytowski, B. Kneuhl, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 658.
- [65] K. Héberger, H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.* **1993**, *25*, 249.
- [66] M. Weber, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 770.
- [67] D. V. Avila, K. U. Ingold, J. Luszyk, W. R. Dolbier, Jr., H. Q. Pan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1577; D. V. Avila, K. U. Ingold, J. Luszyk, W. R. Dolbier, Jr., H. Q. Pan, M. Muir, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 99; D. V. Avila, K. U. Ingold, J. Luszyk, W. R. Dolbier, Jr., H. Q. Pan, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2027; D. V. Avila, K. U. Ingold, J. Luszyk, W. R. Dolbier, Jr., H. Q. Pan, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12351.
- [68] Man sollte nicht vergessen, dass die Geschwindigkeitskonstanten für bimolekulare Reaktionen in Lösung die diffusionsbestimmte Obergrenze nicht überschreiten können. Für Solventien mit niedrigen Viskositäten, liegt die Grenze k_{Diff} im Bereich^[33] von $3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bis $7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur, mit einem Frequenzfaktor A_{Diff} von etwa $5 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und einer Aktivierungsenergie $E_{a,\text{Diff}}$ von ca. 10 kJ mol^{-1} . Für Additionen des Radikals 2-Hydroxy-2-propyl an Acrylate, Acrylnitrile und Acrolein sind die in Tabelle 1 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten in der Nähe des für dieselben und andere tertiäre Alkylradikale bei anderen Reaktionen festgestellten Frequenzfaktoren $\lg(A \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 7.5$ oder übersteigen diesen sogar. Die Temperaturabhängigkeiten von k liefern $\lg(A \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 9.0$ und $E_a = 10.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Addition von 2-Hydroxy-2-propyl an Methylmethacrylat und $\lg(A \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 8.9$ und $E_a = 8.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Addition an Methacrylnitril.^[63c] Diese Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien weisen auf die beginnende Diffusionskontrolle hin. Demnach muss die Aktivierungsenergie des Additionsschritts kleiner sein als die beobachteten Werte.
- [69] Berechnet nach $H_f(\text{Me}) = h_f(\text{MeCH}_2\text{CXYH}) - h_f(\text{CH}_2=\text{CXY}) - h_f(\text{CH}_4) + E_d(\text{MeCH}_2\text{CXY-H}) - E_d(\text{CH}_3-\text{H})$ aus molaren Standardbildungswärmen h_f und Bindungsdissoziationsenergien E_d wie bereits beschrieben mit Fehlerabschätzungen.^[58] Abweichungen von bereits veröffentlichten Daten rühren von einer Neuberechnung her, die auf neueren und verlässlicheren experimentellen und rechnerisch bestimmten Bildungswärmen und Bindungsdissoziationsenergien beruht, die vorher nicht verfügbar oder uns nicht bekannt waren.^[70] Einige Ausreißer, die bei den Korrelationen der Aktivierungsenergien mit H_f vorkommen, entstehen vielleicht durch noch in H_f enthaltene Fehler.
- [70] N. Cohen, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1996**, *25*, 1411; K. Rakus, S. P. Verevkin, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2225; W. V. Steele, R. D. Chirico, N. K. Smith, *J. Chem. Thermodyn.* **1995**, *27*, 671; J. A. Manion, R. Louw, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 442; J.-L. M. Abboud, P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrión, C. Lopez-Mardomingo, *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 15; M. R. Ahmad, G. D. Dahlke, S. R. Kass, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1398; D. A. Block, D. A. Armstrong, A. Rauk, persönliche Mitteilung; M. J. Rossi, D. F. McMillan, D. M. Golden, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5031.
- [71] Wie folgt für die Addition an Ethen geschätzt: $\Delta H_f(\text{R}) = H_f(\text{R}) - H_f(\text{Me}) = h_f(\text{RCH}_2\text{CXYH}) - h_f(\text{MeCH}_2\text{CXYH}) - h_f(\text{RH}) + h_f(\text{CH}_4) - E_d(\text{R-H}) + E_d(\text{CH}_3-\text{H})$. Der kleine Unterschied zwischen $E_d(\text{MeCH}_2\text{CXY-H})$ und $E_d(\text{RCH}_2\text{CXY-H})$ wird vernachlässigt.
- [72] J. A. Kerr in *Free Radicals*, Vol. 1 (Hrsg.: J. Kochi), Wiley, New York, **1972**; P. M. Holt, J. A. Kerr, *Int. J. Chem. Kinet.* **1977**, *9*, 185; D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, *21*, 411; D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1994**, *23*, 847.
- [73] J. A. Kerr, S. J. Moss, *CRC Handbook of Bimolecular and Termolecular Gas Reactions*, CRC, Boca Raton, **1981**, zit. Lit.
- [74] Die Konstanten sollten der Eyring-Gleichung genügen, die für eine Additionsreaktion bei richtiger Berücksichtigung^[75] der Standardkonzentration ($c_s = 1 \text{ M}$) $k = (k_B T/hc_s) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT)$ lautet. Für gleiche Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger und Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger in beiden Phasen ist dann der Unterschied zwischen der Aktivierungsenergie in der Gas- (g) und der in der Flüssigphase (l) gegeben durch $(E_g^\ddagger - E_l^\ddagger)/RT = \ln(A^g/A^l) = 1 - \alpha^l/\alpha^g$. Für die isobaren thermischen Expansionskoeffizienten α gilt: $\alpha^l < \alpha^g = 1/T$ (ideales Gas). Demnach sollte die Gasphasenaktivierungsenergie bei Raumtemperatur um etwa $RT = 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ höher sein als die in der Flüssigphase. Der Frequenzfaktor sollte für die Gasphasenreaktion ebenfalls einen höheren Wert aufweisen, aber die Geschwindigkeitskonstanten sollten gleich sein.
- [75] P. J. Robinson, *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 509; D. M. Golden, *J. Chem. Educ.* **1971**, *48*, 235.
- [76] S. Beuermann, M. Buback in *High Pressure Molecular Science* (Hrsg.: R. Winter, J. Jonas), Kluwer Academic, Amsterdam, **1999**.
- [77] Für die Druckabhängigkeit der Additionskonstanten führt die Eyring-Gleichung auf $(\partial E_a/\partial p)_T/RT = \Delta V^\ddagger/RT - \Delta V^\ddagger \alpha_v/R + T(\partial \alpha_v/\partial p)_T$ und $(\partial \ln(A)/\partial p)_T = -\kappa - \Delta V^\ddagger \alpha_v/R + T(\partial \alpha_v/\partial p)_T$, wobei κ die isotherme kubische Kompressibilität ist. Daraus ergibt sich $(\partial \ln(k)/\partial p)_T = -\kappa - \Delta V^\ddagger/RT$.^[78a] Vernachlässigt man die Terme, in denen der kubische Expansionskoeffizient α_v steckt, so wird mit $\Delta V^\ddagger = -15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $\kappa = 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ aus diesen Beziehungen eine Abnahme von E_a um 7.5 kJ mol^{-1} , eine Abnahme von $\lg(A \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$ um 0.2 Einheiten und eine Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor 12 bei einer Druckerhöhung um 5000 bar vorausgesetzt.
- [78] a) M. J. Pilling, P. W. Sears, *Reaction Kinetics*, Oxford Science, Oxford, **1995**, S. 160; b) K. A. Connors, *Chemical Kinetics*, VCH, Weinheim, **1990**; c) M. R. J. Dack, *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, 231.
- [79] Einflüsse von Solvenspolarität und internem Druck sind schwierig zu trennen, weil der interne Druck mit zunehmender Polarität zunimmt.^[78b,c]

- [80] a) B. Giese, G. Kretschmar, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3160; b) Y. Maeda, P. Schmid, D. Griller, K. U. Ingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 525; c) A. Salikhov, H. Fischer, *Appl. Magn. Reson.* **1993**, *5*, 445; d) O. Ito, M. Matsuda, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1002, zit. Lit.
- [81] Neuere theoretische Untersuchungen von Additionen von Radikalen an Alkene: a) K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, D. C. Spellmeyer, N. G. Rondan, S. Nagase, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2874; b) R. Arnaud, R. Subra, V. Barone, F. Lelj, S. Olivella, A. Sole, N. Russo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 1517; c) T. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1774; d) T. Fueno, M. Kamachi, *Macromolecules* **1988**, *21*, 908; e) C. Gonzales, C. Sosa, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2435; f) C. Gonzales, C. Sosa, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 8388; g) R. Arnaud, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 543; h) H. Zipse, J. He, K. N. Houk, B. Giese, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4324; i) R. Arnaud, S. Vidal, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 471; j) D. J. Tozer, J. S. Andrews, R. D. Amos, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *199*, 229; k) C. Schmidt, M. Warken, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *211*, 272; l) T. P. Davis, S. C. Rogers, *Macromol. Theory Simul.* **1994**, *3*, 905; m) V. Barone, L. Orlandini, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 45; n) A. Bottoni, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 2041; o) M. T. Nguyen, S. Creve, L. G. Vanquickenborne, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18422; p) B. Jursic, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 637; q) A. K. Chandra, M. T. Nguyen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1415; r) J. Korchowiec, T. Uchimaru, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2439; s) R. Arnaud, V. Vetere, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *293*, 295; t) R. Arnaud, N. Bugaud, V. Vetere, V. Barone, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5733.
- [82] M. W. Wong, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 2237.
- [83] „Controlled Radical Polymerization“: L. Radom, M. W. Wong, A. Pross, *ACS Symp. Ser.* **1998**, *685*, 31.
- [84] Siehe z.B.: J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall, New Jersey, **1989**.
- [85] a) B. J. Smith, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6468; b) L. A. Curtiss, P. C. Redfern, B. J. Smith, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5148.
- [86] A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7650.
- [87] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4703.
- [88] C. J. Parkinson, L. Radom, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [89] P. M. Mayer, C. J. Parkinson, D. M. Smith, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 604.
- [90] J. A. Montgomery, Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822.
- [91] Ähnlich gute Korrelationen wurden von Arnaud, Barone und Mitarbeitern beschrieben.^[81]
- [92] a) „Modelling the Hydrogen Bond“: T. A. Keith, M. J. Frisch, *ACS Symp. Ser.* **1994**, *569*, 22; b) K. B. Wiberg, T. A. Keith, M. J. Frisch, M. Murcko, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9072.
- [93] In derartigen Diskussionen hat es sich eingebürgert, verschiedene relative Reaktivitätsskalen (σ -Skalen) zu verwenden, von denen man annimmt, dass sie die Substituenteneinflüsse auf die Geschwindigkeitskonstanten und Energiebarrieren mechanistisch ähnlicher Reaktionen wiedergeben. Hier bevorzugen wir physikalisch besser definierte Energiegrößen, die für eine quantitative Formulierung geeigneter sind.
- [94] T. Ni, R. A. Caldwell, L. A. Melton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 457.
- [95] K. D. Jordan, P. D. Burrow, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 341.
- [96] Theoretische Darstellungen dieses Typs sind zu finden in Lit. [12, 26–29, 81d,t, 82].
- [97] M. Walbinder, H. Fischer, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4880.
- [98] In Gleichung (3) erscheinen der Enthalpieeinfluss und die polaren Einflüsse als multiplikative Faktoren und nicht als additive Terme in der Aktivierungsenergie. Diese nichtlineare Kombination der Einflussgrößen folgt aus Betrachtungen des Zustandskorrelationsdiagramms (Abbildung 3) und den Kurven der Abbildungen 9–11. Wir weisen darauf hin, dass andere Autoren^[99a–d] verbesserte lineare Mehrfachregressionen, lineare Analysen der Hauptkomponenten und andere additive Schemata in früheren Deutungen unserer und ähnlicher Geschwindigkeitsdaten von Additionen verwendet haben, um das Radikaladditionsverhalten zu interpretieren. Abgesehen von der Fragwürdigkeit der Verwendung linearer Methoden wurden die wichtigen wechselseitigen Beziehungen der Energieparameter nicht explizit berücksichtigt. Daher müssen einige frühere Schlüsse wie die postulierte Nucleophilie des *tert*-Butoxycarbonylmethyl- und des Cyanmethylradikals^[99b] nun angezweifelt werden. Allerdings fanden Roberts et al. bei einer linearen Analyse der Aktivierungsenergien von Wasserstoffabspaltungen^[99c] eine Enthalpieabhängigkeit, die der hier beobachteten sehr ähnelt.
- [99] a) K. Héberger, A. Lopata, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 91; b) K. Héberger, A. Lopata, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8646; c) G. A. Bakken, P. C. Jurs, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1999**, *39*, 508; d) E. Denisov in *General Aspects of the Chemistry of Radicals* (Hrsg.: Z. B. Alfassi), Wiley, New York, **1999**; e) B. P. Roberts, A. J. Steel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2155.
- [100] Nucleophilie- und Elektrophilie-Parameter C_n und γ_n bzw. C_e und γ_e (alle Werte in eV) der polaren Einflüsse (Werte für phenylsubstituierte Alkene in Klammern): Methyl: $C_n = 6.5$ (6.0), $\gamma_n = 3.2$ (2.0); Benzyl: $C_n = 5.5$ (5.0), $\gamma_n = 1.5$ (0.75); Hydroxymethyl, *tert*-Butyl und 2-Hydroxy-2-propyl: $C_n = 6.0$ (5.5), $\gamma_n = 2.0$ (1.0); 2-Cyan-2-propyl: $C_n = 6.0$ (5.5), $\gamma_n = 2.0$ (1.0), $C_e = 4.5$ (4.2), $\gamma_e = 2.5$ (2.5); 2-*tert*-Butoxycarbonyl-2-propyl: $C_n = 6.0$ (5.5), $\gamma_n = 1.5$ (0.75), $C_e = 4.5$ (4.0), $\gamma_e = 2.0$ (2.0); Cyanmethyl: $C_n = 6.0$ (5.5), $\gamma_n = 3.0$ (2.0), $C_e = 4.5$ (4.2), $\gamma_e = 3.0$ (3.0); *tert*-Butoxycarbonylmethyl: $C_n = 6.0$ (5.5), $\gamma_n = 3.0$ (1.5), $C_e = 4.5$ (4.0), $\gamma_e = 3.0$ (3.0); cyclisches Malonyl: $C_e = 4.0$ (3.5), $\gamma_e = 4.3$ (3.5); Trifluoracetyl: $C_e = 4.5$ (4.0), $\gamma_e = 3.0$ (2.5).
- [101] a) A. Citterio, A. Arnold, F. Minisci, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2674; b) A. Citterio, F. Minisci, A. Arnoldi, R. Pagano, A. Paravicini, D. Porta, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1978**, 519.
- [102] a) Bei Trifluormethyl und Perfluor-*n*-alkylradikalen wird $\lg(A/M^{-1}s^{-1}) = 8.2$ wegen der pyramidalen Radikalstruktur etwas größer als bei anderen tertiären Radikalen angenommen. $\Delta H_i = -40$ kJ mol⁻¹ wird aus Bildungswärmen und Bindungsdissoziationsenergien abgeschätzt, die in Lit. [20, 67, 103] angegeben sind. Die Addition ist exothermer als die von Methyl, weil die CF₃-CH₂-Bindung im resultierenden Addukt radikal besonders stark ist. $E_a(R) = 2.8$ eV,^[104] $C_e = 4.5$ (4.0) eV, $\gamma_e = 3.0$ (3.0) eV (Cyanmethyl und *tert*-Butoxycarbonylmethyl); es wurde keine Nucleophiliekorrektur angewendet, z.B. $F_n = 1$. b) Beim Hexenylradikal wird $\lg(A/M^{-1}s^{-1}) = 8.5$ wie für ein primäres Alkylradikal angenommen. $\Delta H_i = +5$ kJ mol⁻¹ wird wie für Additionen des Ethylradikals aus Bildungsenthalpien und Bindungsdissoziationsenergien abgeschätzt, die in Lit. [105] angegeben sind. $E_i(R) = 8.5$ eV,^[106] $C_n = 6.0$ (5.5) eV, $\gamma_n = 2.5$ (1.25) eV (Methyl und Hydroxymethyl), $F_e = 1$. c) Beim Cumylradikal wurde $\lg(A/M^{-1}s^{-1}) = 7.5$ verwendet wie für ein tertiäres Radikal. $\Delta H_i = +72$ kJ mol⁻¹, $E_i(R) = 6.6$ eV,^[99] $C_n = 5.5$ (5.0) eV, $\gamma_n = 1.3$ (1.3) eV (Benzyl), $F_e = 1$. d) Für *p*-Cyanbenzyl wurden die Daten $\lg(A/M^{-1}s^{-1})$ und ΔH_i von Benzyl verwendet. $E_i(R) = 7.85$ eV,^[21] polare Parameter wie bei Benzyl, $F_e = 1$.
- [103] a) R. Asher, B. Ruscic, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 210; b) J. M. Martell, R. J. Boyd, Z. Shi, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7208.
- [104] J. H. Richardson, L. M. Stephenson, J. I. Brauman *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *30*, 17.
- [105] a) J. Berkowitz, G. B. Ellison, D. Gutman *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2744; b) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, Suppl. 1.
- [106] D. V. Dearden, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5359.
- [107] Unter Verwendung unserer Standardschätzverfahren für Methyladditionen^[69] erhalten wir einen kleinen (und wahrscheinlich unbedeutenden) Unterschied von $\Delta H_i = +4$ kJ mol⁻¹ zwischen 2-Buten und Propen sowie einen substanziellen Unterschied von $\Delta H_i = +21$ kJ mol⁻¹ zwischen Stilben und Styrol. Mit der Evans-Polanyi-Semenov-Beziehung [Gl. (2)] ergeben diese Unterschiede Zunahmen der Aktivierungsenergien von 1 bzw. 4.6 kJ mol⁻¹. Bei den Stilbenen ist diese Zunahme in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen (Tabelle 12).
- [108] Dies steht im Widerspruch zu einer früheren Aussage,^[6] nach der die sterische Hinderung sich hauptsächlich in der Aktivierungsenergie niederschlägt und nur geringfügig im präexponentiellen Faktor. Allerdings basierte diese Argumentation im Wesentlichen auf Daten für die Additionen kleiner Radikale (Methyl, Trifluormethyl) an Alkene mit recht kleinen α -Substituenten wie Methylgruppen und Fluoratom und könnte daher nicht allgemein gelten.

- [109] A. R. Bader, R. P. Buckley, F. Leavitt, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5621; F. M. Lewis, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1533.
- [110] J. M. Tedder, J. C. Walton, K. D. R. Winton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1972**, 68, 1866; H. C. Low, J. M. Tedder, J. C. Walton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1976**, 71, 1707; J. N. Cape, A. C. Greig, J. M. Tedder, J. C. Walton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1975**, 71, 592.
- [111] Verwendet man die absoluten Energien von $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ sowie die von Dolbier et al.^[20] berechneten C-H-Bindungsdissoziationsenergien zur Abschätzung der Reaktionsenthalpie, so erweist sich die Addition von Methyl an das substituierte Kohlenstoffatom von $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ enthalpisch um etwa 30 kJ mol^{-1} begünstigt, was an der Bildung der starken CH_3-CF_2 -Bindung liegt, aber auch wegen der Bildung des weniger stabilisierten Radikals um etwa 20 kJ mol^{-1} benachteiligt. Die verglichen mit der Methyladdition leichtere Addition von Trifluormethyl an dasselbe Alken wird durch günstigere enthalpische und polare Einflüsse bewirkt.^[102]
- [112] a) M. J. Jones, G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1607; b) E. Canadell, O. Eisenstein, G. Ohanessian, J. P. Poblét, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4856.
- [113] a) M. Buback, T. Dröge, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 256; b) D. M. Huang, M. J. Monteiro, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **1998**, 31, 5175; c) M. Buback, C. H. Kurz, C. Schmaltz, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1721.
- [114] a) G. Moad, D. H. Solomon, *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Pergamon, Oxford, **1995**; b) G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, A. L. J. Beckwith, *Polymer Bull.* **1992**, 29, 647.
- [115] Bei Alkylmethacrylaten variieren die Wachstumskonstanten um bis zu einem Faktor drei je nach Struktur des Alkylesterrestes. Sorgfältigen Betrachtungen der Fehlerkorrelation der Aktivierungsparameter zufolge scheint dieser Effekt hauptsächlich eine Folge der Variationen des Frequenzfaktors und nicht der Aktivierungsenergie zu sein.^[116]
- [116] a) M. Buback, C. H. Kurz, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 2301; b) R. A. Hutchison, S. Beuermann, D. A. Paquet, Jr., J. H. McMinn, *Macromolecules* **1997**, 30, 3490; c) Ab-initio-Rechnungen zu Aktivierungsparametern von Wachstumsreaktionen: J. P. A. Heuts, R. G. Gilbert, L. Radom, *Macromolecules* **1995**, 28, 8771.
- [117] *Polymer Handbook* (Hrsg.: Y. Brandrup, E. H. Immergut), Wiley, New York, **1989**. In Fällen, in denen mehr als ein Wert verfügbar war, verwendeten wir den neuesten Copolymerisationsparameter. Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten der Modellreaktionen wurden bei der Polymerisationstemperatur bestimmt.
- [118] T. Fukuda, Y.-D. Ma, H. Inagaki, *Macromolecules* **1985**, 18, 17; R. A. Hutchinson, J. H. McMinn, D. A. Paquet, Jr., S. Beuermann, C. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1103; M. L. Coote, L. P. M. Johnston, T. P. Davis, *Macromolecules* **1997**, 30, 8191, zit. Lit.
- [119] B. Giese, R. Engelbrecht, *Polym. Bull.* **1984**, 12, 55; S. A. Jones, G. S. Prementine, D. A. Tirrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5275; D. A. Cywar, D. A. Tirell, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7544.
- [120] M. L. Coote, T. P. Davis, L. Radom, *Macromolecules* **1999**, 32, 2935; M. L. Coote, T. P. Davis, L. Radom, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1999**, 461–462, 91; M. L. Coote, T. P. Davis, L. Radom, *Macromolecules* **1999**, 32, 5270.
- [121] J. P. A. Heuts, R. G. Gilbert, I. A. Maxwell, *Macromolecules* **1997**, 30, 726.
- [122] „Controlled/Living Radical Polymerization“ (Hrsg.: K. Matyjaszewski): M. L. Coote, T. P. Davis, L. Radom, *ACS Symp. Ser.* **2000**, 768, 82.
- [123] a) M. Weber, Dissertation, Universität Zürich, **2000**; b) M. Weber, M. Spichty, H. Fischer, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [124] *Magnetic Properties of Free Radicals, Landolt-Boernstein, New Series, Group II, Vols. 1, 9b, 17b* (Hrsg.: H. Fischer), Springer, Berlin, **1967**.
- [125] Die Abnahme der CH_2 -Kopplungen von Addukten aus Acryl- und Methacrylderivaten mit zunehmender Größe des addierenden Radikals R^\cdot wurde vor langem bemerkt und auf dieselbe Weise interpretiert: H. Fischer, *Z. Naturforsch. A* **1964**, 19, 866; H. Fischer, G. Giacometti, *J. Pol. Sci. C* **1967**, 16, 2763. Hinsichtlich Linienverbreiterungseffekten des wachsenden Radikals an Methacrylsäure siehe: H. Fischer, *Polym. Lett.* **1964**, 2, 529.
- [126] Ein derartiger Zusammenhang wurde bereits postuliert: H. Tanaka, K. Sasai, T. Sato, T. Oda, *Macromolecules* **1988**, 21, 3534.
- [127] M. Szwarc, *J. Phys. Chem.* **1957**, 61, 40; M. Szwarc, J. H. Binks, *Theoretical Organic Chemistry*, Butterworth, London, **1952**, S. 262 (Kekule Symposium); „The Transition State“: M. Szwarc, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **1962**, 16, 91, zit. Lit. Eine vollständige Literaturliste über diese frühen Arbeiten ist zu finden in Lit. [58b].
- [128] R. Arnaud, V. Barone, S. Olivella, A. Sole, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 118, 573.
- [129] K. Héberger, S. Kemény, T. Vidoczy, *Int. J. Chem. Kinet.* **1987**, 19, 171.
- [130] Ein Beispiel der Faktorisierung von enthalpischen und polaren Einflüssen in Einzelbeiträge des Radikals und des Alkens ist das Alfrey-Price-Q-e-Schema, das häufig zur Erklärung von Copolymerisationsparametern verwendet wird.^[117] Eine verbesserte Variante wurde kürzlich erfolgreich verwendet, um alkenunabhängige Parameter polarer Radikaleinflüsse für die meisten unserer, in Tabelle 1 aufgeführten Radikale zu extrahieren.^[131] Der Anwendungserfolg dieser Faktorisierungsmethoden kann nicht übersehen werden. Allerdings führen sie für bestimmte polare Parameter von Radikalen und Alkenen zu einer Zunahme der Energiebarriere, d. h. einem die Geschwindigkeit verringernden polaren Einfluss. Dies steht im Widerspruch mit den Vorhersagen nach dem Zustandskorrelationsdiagramm, und sogar die einfacheren FMO-Modelle zeigen, dass CT-Wechselwirkungen im Übergangszustand die Aktivierungsenergien nur verkleinern und die Reaktionsgeschwindigkeiten nur vergrößern können.
- [131] A. D. Jenkins, *Polymer* **1999**, 40, 7045.
- [132] Kürzlich wurden die meisten unserer Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 1) unter Verwendung verschiedener Chemometriemethoden^[133] untersucht, und nichtlineare Modelle führen in der Tat zu besseren Ergebnissen als lineare. Allerdings lassen sich die resultierenden Parameter nicht einfach physikalisch interpretieren.
- [133] K. Héberger, A. P. Borosy, *J. Chemom.* **1999**, 13, 473.