

92. Versuche zur Berechnung kinetischer Isotopeneffekte II:

**Ein Vierzentren-Modell des Übergangszustandes
für die säurekatalytische Wasser-Addition an Olefine**

Erratum und Ergänzung zur Abhandlung Nr. 73, S. 655 (1964)

von **A. V. Willi**

(9. III. 64)

Die Arbeit des obengenannten Titels enthält auf S. 657 in Gleichung (3) einen Vorzeichenfehler. Die richtige Form dieser Gleichung lautet:

$$2V = f_{CH} \Delta l_{CH}^2 + f_{OH} \Delta l_{OH}^2 - f_{\ddagger} [\varphi \Delta l_{CH} - (1 - \varphi) \Delta l_{OH}]^2 + f_{CO} \Delta l_{CO}^2 + f_{CC} \Delta l_{CC}^2 + f_{\delta} \delta^2 \quad (3)$$

Hiervon ausgehend erhält man bei Neuberechnung der Schwingungsfrequenzen des Übergangszustandes nur für die imaginäre und die höchste reelle Frequenz wesentlich abweichende Werte. Auf deren Wiedergabe kann hier verzichtet werden, da sie stark von den speziellen Details des Modelles abhängen. Im folgenden wird Tabelle 3 mit den korrigierten Werten für die Isotopeneffekte nochmals abgedruckt, ergänzt durch

Tabelle 3. *Berechnete Isotopeneffekte. Temperatur 25°*

		$f_{CC} = 7,00 \text{ m dyn/\AA}$ $l_{CC} = 1,44 \text{ \AA}$		$f_{CH} = \varphi \cdot 4,80 + d \text{ [m dyn/\AA]}$ $f_{OH} = (1 - \varphi) \cdot 7,66 + d \text{ [m dyn/\AA]}$						
Nr.	f_{CO}	f_{\ddagger}	$\frac{d_2}{l_{CC} l_{CO}}$	φ	l_{CO}	α	γ	$\frac{Q_{D_2O}}{Q_{H_2O}}$	$\frac{Q_{H\ddagger}}{Q_{D\ddagger}}$	$\frac{k_H}{k_D}$
		m dyn/\AA	m dyn/\AA	m dyn/\AA	\AA					
Buten-(1)										
1/2	0,50	10,0	0,20	0,70	2,00	85°	75°	1,40	1,57	2,20
5/6	0,50	20,0	0,20	0,70	2,00	85°	75°	1,40	1,57	2,20
2-Methyl-buten-(2)										
7/8	0,50	10,0	0,20	0,70	2,00	85°	75°	1,38	1,57	2,16
9/10	0,50	10,0	0,20	0,90	2,00	85°	75°	2,13	1,57	3,35
11/12	0,50	10,0	0,20	0,60	2,00	85°	75°	1,26	1,57	1,98
13/14	0,20	10,0	0,040	0,70	2,50	85°	75°	1,39	1,32	1,84
15/16	0,50	10,0	0,20	0,70	2,00	90°	75°	1,30	1,57	2,04
17/18	0,50	10,0	0,20	0,70	2,00	60°	75°	2,01	1,57	3,15
19/20	0,50	10,0	0,20	0,70	2,00	85°	90°	1,15	1,44	1,65
21/22	0,50	10,0	0,20	0,70	2,00	85°	45°	2,18	1,46	3,18
23/24*)	0,50	10,0	0,20	0,70	2,00	85°	90°	1,075	1,44	1,55
25/26*)	0,20	10,0	0,040	0,70	2,50	85°	75°	1,23	1,32	1,62
27/28*)	0,50	10,0	0,20	0,70	2,00	85°	90°	0,996	1,44	1,43

*) $d = 0,25$ in Nr. 23/24, $d = 0,55 \text{ m dyn/\AA}$ in Nr. 25–28. In allen anderen Fällen $d = 0$.

die Resultate einiger neuer Berechnungen. Ausserdem haben wir jetzt die Hauptträgheitsmomente der Übergangszustände berechnet. So sind hier für die Quotienten der Translations- und Rotationszustandssummen (Gleichung 5) die exakten Werte eingesetzt (0,84–0,87 statt des geschätzten Wertes 0,90). Wie in der vorhergehenden Arbeit erwähnt, werden in den Modellrechnungen Nr. 1–22 die CCH- und COH-Winkeldeformations-Rückstellkräfte in der Ebene nicht berücksichtigt. Trotzdem liegen die Verhältnisse der Zustandssummen-Quotienten (Spalte 9 in der Tabelle) in 7 von 10 Fällen zwischen 1,15 und 1,40. Erst der ziemlich hoch berechnete Tunnelfaktor vermag hier (mit 1 Ausnahme!) den Isotopeneffekt in die Nähe von 2 zu bringen. Den in diesen Übergangszuständen sicher nicht vernachlässigbaren Winkeldeformationskräften kann Rechnung getragen werden durch Addition von 0,25 mdyn/Å zu f_{CH} und f_{OH} in den neuen Beispielen Nr. 23 und 24 bzw. von 0,55 mdyn/Å in den neuen Beispielen Nr. 25–28. (In stabilen Molekeln ist für die CCH-Deformation $f_{\delta}/l_{\text{CH}}^2 = 0,55$ mdyn/Å.)

Hier ist zwar die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert weniger gut, dennoch zeigen auch diese Resultate, dass für den Vierzentren-Übergangszustand wesentlich tiefere Isotopeneffekte als 1,67 möglich sind. Wenn man ausserdem noch berücksichtigt, dass der Tunnelfaktor unter Umständen auch bei 1,1–1,2 liegen könnte, dann darf man durchaus mit dem Vorkommen von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ -Werten in der Nähe von 1,0 rechnen.

Der Autor dankt Herrn Dr. M. WOLFSBERG für die freundliche Überlassung von Programmen, was die erneute Durchführung dieser Berechnungen mit nur sehr wenig Zeitaufwand an der hiesigen IBM 7094-Anlage wesentlich erleichterte.

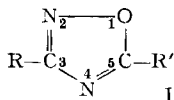
Department of Chemistry,
Brookhaven National Laboratory
Upton, L. I., N. Y., USA.

93. Etude des propriétés chimiques d'oxadiazoles-1,2,4 en relation avec leur degré d'aromaticité¹⁾

par C. Moussebois²⁾ et F. Eloy

(31 I 64)

Introduction. – La synthèse récente [1]³⁾ des oxadiazoles-1,2,4 monosubstitués (I, R ou R' = H) et de l'oxadiazole-1,2,4 non substitué (I, R = R' = H) a montré l'instabilité marquée de ces substances.



¹⁾ Communication présentée à l'Assemblée générale de la Société Suisse de Chimie à Sion, le 31 août 1963, et publiée selon décision spéciale du Comité de rédaction.

²⁾ Ce travail fait partie d'une thèse de doctorat présentée à l'Université de Liège, Belgique (1962).

³⁾ Les chiffres entre parenthèses renvoient à la bibliographie, p. 848.