

## MINDO/3-BERECHNUNGEN VON THERMODYNAMISCHEN ISOTOPIEEFFEKTEN

G. Engel

Sektion Chemie der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, DDR

H.-J. Köhler, C. Weiss

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

**Z u s a m m e n f a s s u n g:** Die Gleichgewichtskonstanten von Isotopenaustauschreaktionen wurden mit Hilfe der MINDO/3-Methode berechnet. Die theoretischen Ergebnisse stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein.

Das MINDO/3-Verfahren von Dewar und Mitarbeitern /1/ ist zur Berechnung von Kraftkonstanten und Gleichgewichtsgeometrien organischer Moleküle gut geeignet /2/. Da nur diese Größen bzw. die aus der Gleichgewichtsgeometrie und den Atommassen zugänglichen Hauptträgheitsmomente für die Berechnung der statistisch-thermodynamischen Zustandssumme und der Nullpunktsschwingungsenergie eines Moleküls benötigt werden /3/, sollte der MINDO/3-Ansatz eine brauchbare Basis für die theoretische Abschätzung von Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen darstellen (Gl. (1) und (2)).



$$K = \frac{Q_C Q_D}{Q_A Q_B} e^{-(\Delta E_T + \Delta \epsilon_0)/kT} \quad (2)$$

$Q_A, Q_B, Q_C, Q_D$  - Zustandssummen der Reaktionspartner

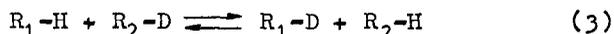
$\Delta E_T$  - Differenz der potentiellen Energie der Reaktanden und der Produkte

$\Delta \epsilon_0$  - Differenz der Nullpunktsschwingungsenergie der Produkte und der Reaktanden

Die den semiempirischen quantenchemischen Verfahren anhaftenden Fehler heben sich dabei teilweise dadurch heraus, dass in Gleichung (2) nur Quotienten von Zustandssummen sowie Differenzen von potentiellen und Nullpunktsschwingungsenergien eingehen.

Eine zusätzliche Fehlerkompensation tritt dann ein, wenn nur Reaktionen isotooper Moleküle verglichen werden, da in diesem Fall die - vermutlich mit dem grössten Fehler behaftete /4/ - Differenz  $\Delta E$  der potentiellen Energien eliminiert wird /5/. So konnten von Dewar /6/ sowie Dewar und Ford /7/ die bei unimolekularen Reaktionen auftretenden primären kinetischen Isotopieeffekte in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet werden.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass die MINDO/3-Methode auch für die Abschätzung von thermodynamischen Isotopieeffekten geeignet ist. Wir haben dazu die Gleichgewichtskonstanten einer Reihe von Isotopenaustauschreaktionen des Typs (3) quantenchemisch berechnet.



Die Kraftkonstantenmatrizen wurden nach McIver und Komornicki /8/ erhalten, die statistisch-thermodynamische Behandlung erfolgte in der Rigid-Rotator-Harmonic-Oscillator-Approximation /9/. Diese Verfahrensweise erwies sich bereits bei der Berechnung der thermodynamischen Stabilität von Carbokationen als erfolgreich /10, 11/.

In Tabelle 1 sind die MINDO/3-Ergebnisse für eine Reihe einfacher Austauschreaktionen den experimentellen Daten gegenübergestellt. Die numerischen Werte der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (3) unterscheiden sich bei unterschiedlichen Symmetriezahlen der Reaktionspartner wegen der Entartung des Reaktionsweges bereits ohne Berücksichtigung des Isotopieeffekts von Eins.\*) Deshalb werden aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit an Stelle der berechneten bzw. experimentellen Gleichgewichtskonstanten deren Quotienten mit den Gleichgewichtskonstanten  $K_{stat}$  der entsprechenden klassisch-statistischen Verteilungen angegeben.

Die Abhängigkeit der Lage des Austauschgleichgewichts sowohl von der Art der beteiligten R-H-Bindung /12/ als auch von der Temperatur wird bemerkenswert gut beschrieben. Erwartungsgemäss weisen die Wasserstoffaustauschreaktionen die grössten Isotopieeffekte auf. In sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten stehen auch die Isotopieeffekte der schwereren Elemente ( $^{14}N/^{15}N$ ,  $^{16}O/^{18}O$ ).

Ferner ist der Tabelle 1 zu entnehmen, dass unsere Berechnungen die Waldmannsche Regel /11/ bestätigen, nach der - vergleichbare Struktur vorausge-

\*) Z. B. ist die Gleichgewichtskonstante der klassisch-statistischen Verteilung für die Reaktion  $CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons CH_3OD + H_2O$  gleich 0,5.

TABELLE 1

Der primäre Isotopieeffekt einiger Isotopenaustauschreaktionen in der Gasphase

Reaktion	T [K]	$K_{th}/K_{stat.}$	$K_{ex.}/K_{stat.}$	
$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2 HD$	200	0,675		
	298,16	0,783	0,82	/13/
	400	0,846		
	600	0,912		
	1000	0,966		
$H_2O + HD \rightleftharpoons HDO + H_2$	298,16	3,219	3,53	/14/
$H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2 HDO$	298,16	0,964	0,94	/15/
$H_2O + HDO \rightleftharpoons H_2O + HDO$	298,16	1,000		
$CH_3OH + HDO \rightleftharpoons CH_3OD + H_2O$	273	1,070	1,05	/13/
$HCOOH + HDO \rightleftharpoons HCOOD + H_2O$	298,16	1,064		
$CH_3COOH + HDO \rightleftharpoons CH_3COOD + H_2O$	298,16	1,084	1,03	liq. /12/
$NH_3 + HDO \rightleftharpoons NH_2D + H_2O$	298,16	0,925	0,95	liq. /12/
$H_2S + HDO \rightleftharpoons HDS + H_2O$	298,16	0,350	0,43	liq. /12/
$NH_3 + HD \rightleftharpoons NH_2D + H_2$	573	1,483	1,27	/13/
$2 NH_3 + ND_3 \rightleftharpoons 3 NH_2D$	298,16	0,920	0,90	/13/
$CH_4 + CH_2D_2 \rightleftharpoons 2 CH_3D$	739	0,998	0,90	/13/
$NH_3 + {}^{15}NH_4^+ \rightleftharpoons {}^{15}NH_3 + NH_4^+$	298,16	1,031	1,034	/13/
$1/2 C^{16}O_2 + H_2^{18}O \rightleftharpoons 1/2 C^{18}O_2 + H_2^{16}O$	273	1,050	1,046	liq. /16/

setzt - sich das schwerere Isotop im grösseren Molekül stärker anreichert als im kleinen ( $H_2O/CH_3OH$ ,  $HCOOH/CH_3COOH$ ).

Insgesamt kann aus den Ergebnissen gefolgert werden, dass die mit dem MIN-DO/3-Verfahren erhaltenen Molekülkraftfelder in Verbindung mit der RRHO-Näherung eine aussichtsreiche Basis zur theoretischen Behandlung von Reaktivitätsproblemen darstellen. So können auch sekundäre Isotopieeffekte mit gleichguter Genauigkeit wiedergegeben werden /17/. Die Untersuchungen werden an kinetischen Isotopieeffekten weitergeführt.

#### L i t e r a t u r u n d A n m e r k u n g e n :

- \*) Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky zum 60. Geburtstag gewidmet
- /1/ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. 97, 1285, 1294, 1302, 1307 (1975)
  - /2/ M. J. S. Dewar und G. P. Ford, J. Amer. Chem. Soc. 99, 1865 (1977)
  - /3/ G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure" Bd. 2, Van Nostrand, Princeton 1959
  - /4/ S. Bantle und R. Ahlrichs, Chem. Phys. Letters 53, 148 (1978)
  - /5/ R. A. More O'Ferrall, in: E. Caldin und V. Gold, "Proton-Transfer-Reactions", S. 201, Chapman and Hall, London 1975
  - /6/ M. J. S. Dewar, Faraday Discussions Chem. Soc. 62, 197 (1977)
  - /7/ M. J. S. Dewar und G. P. Ford, J. Amer. Chem. Soc. 99, 8343 (1977)
  - /8/ J. W. McIver und A. Komornicki, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2625 (1972)
  - /9/ I. N. Godnew, "Berechnung der thermodynamischen Funktionen aus Moleküldaten", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963
  - /10/ H. Lischka und H.-J. Köhler, J. Amer. Chem. Soc. 100, 5297 (1978)
  - /11/ H.-J. Köhler und H. Lischka, Chem. Phys. Letters 58, 175 (1978)
  - /12/ P. Krumbiegel, "Isotopieeffekte", Akademie-Verlag, Berlin 1970
  - /13/ H. Zeise, "Thermodynamik" Bd. 3, S. Hirzel, Leipzig 1954
  - /14/ E. Buncel, E. A. Symons, R. A. More O'Ferrall, J. Amer. Chem. Soc. 100, 1084 (1978)
  - /15/ R. P. Bell, "Proton in Chemistry", Chapman and Hall, New York 1973
  - /16/ S. S. Roginski, "Theoretische Grundlagen der Isotopenchemie", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962
  - /17/ H.-J. Köhler, Z. Chem., im Druck

(Received in Germany 28 March 1979)