

Berechnung kinetischer Isotopeneffekte für die Reaktion von Methyljodid mit Cyanid-Ion *

A. V. WILLI

Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, N.Y., USA **
und Columbia University, College of Pharmaceutical Sciences.
115 W 68th Street, New York, N.Y. 10023, USA ***

(Z. Naturforschg. 21 a, 1377—1384 [1966]; eingegangen am 20. Mai 1966)

Kinetic carbon-13 and deuterium isotope effects are calculated for the S_N2 reaction of CH₃I with CN⁻. The normal vibrational frequencies of CH₃I, the transition state I···CH₃···CN, and the corresponding isotope substituted reactants and transition states are evaluated from the force constants by solving the secular equation on an IBM 7094 computer.

Values for 7 force constants of the planar CH₃ moiety in the transition state (with an sp² C atom) are obtained by comparison with suitable stable molecules. The stretching force constants related to the bonds being broken or newly formed (*f*_{CI}, *f*_{CC}), and the interaction between these two stretches, *f*₁₂) are chosen in such a way that either a zero or imaginary value for ν_L^\pm will result. Agreement between calculated and experimental methyl-C¹³ isotope effects (*k*₁₂/*k*₁₃) can be obtained only in sample calculations with sufficiently large values of *f*₁₂ which lead to imaginary ν_L^\pm values. Furthermore, the difference between *f*_{CI} and *f*_{CC} must be small (in the order of 1 mdyn/Å). The bending force constants, *f*_{HCI} and *f*_{HCC}, exert relatively little influence on *k*₁₂/*k*₁₃. They are important for the D isotope effect, however. As soon as experimental data on *k*_H/*k*_D are available it will be possible to derive a value for *f*_{HCC} in the transition state if *f*_{HCI} is kept constant at 0.205 mdyn/Å, and if *f*_{CI}, *f*_{CC} and *f*₁₂ are held in a reasonable order of magnitude. There is no agreement between experimental and calculated cyanide-C¹³ isotope effects. Possible explanations are discussed. — Since *f*_{CI} and *f*_{CC} cannot differ much it must be concluded that the transition state is relatively "symmetric", with approximately equal amounts of bond making and bond breaking.

Die nucleophile Substitution ist eine wichtige Reaktion der organischen Chemie. An ihr wurden moderne Vorstellungen über Reaktionsfähigkeiten und Mechanismen entwickelt¹. Es besteht daher hohes Interesse an der Ermittlung der Bindungsverhältnisse im Übergangszustand dieser Reaktion. Qualitative Aussagen über diese ergeben sich aus den kinetischen Isotopeneffekten der betreffenden Reaktionen, denn Isotopeneffekte sind im wesentlichen auf Kraftkonstanten-Änderungen bei der Bildung des Übergangszustandes aus den reagierenden Partikeln zurückzuführen², und bekanntlich bestehen Beziehungen zwischen Kraftkonstanten und Bindungsenergien³.

Dank der Einführung elektronischer Rechenanlagen ist es heute möglich, Isotopeneffekte zu berechnen durch vollständige Lösung der Säkulargleichungen für die Schwingungsfrequenzen der Ausgangsverbindungen und der Übergangszustände^{4—8}. Es wird dabei die GF-Matrizenmethode angewandt⁹. Die Säkulargleichung für die Produktmatrix $H = GF$ wird in einer Rechenanlage IBM 7094 mittels einer iterativen Methode gelöst. Hierbei finden die von WOLFSBERG entwickelten Programme⁵ Anwendung, welche im wesentlichen für die Berechnung von Isotopeneffekten geeignete Modifikationen derjenigen von SCHACHTSCHNEIDER¹⁰ sind. Bei den Ausgangs-

* Im November 1964 auszugsweise vorgetragen im Organisch-Chemischen Kolloquium der Universität München sowie in den Kolloquien des Institutes für Strahlenchemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe und des Institutes für Kernchemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

** Diese Arbeit wurde unter den Auspizien der U.S. Atomenergie-Kommission durchgeführt.

*** Gegenwärtige Adresse. (Für einen Auslandaufenthalt beurlaubt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern, Schweiz.)

¹ C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca 1953.

² M. WOLFSBERG u. M. J. STERN, Pure Appl. Chem. **8**, 325 [1964].

³ Siehe z. B.: T. L. COTTRELL, The Strengths of Chemical Bonds. 2nd Ed. Butterworths, London 1958, dort weitere Referenzen.

⁴ H. S. JOHNSTON, Science **128**, 1145 [1958]. — T. E. SHARP u. H. S. JOHNSTON, J. Chem. Phys. **37**, 1541 [1962].

⁵ M. WOLFSBERG u. M. J. STERN, Pure Appl. Chem. **8**, 225 [1964]. — M. J. STERN u. M. WOLFSBERG, J. Chem. Phys. **39**, 2776 [1963].

⁶ A. V. WILLI, Z. Naturforschg. **16 a**, 838 [1961]; Helv. Chim. Acta **47**, 647, 655, 837 [1964].

⁷ A. V. WILLI, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **68**, 266 [1964].

⁸ M. J. GOLDSTEIN u. G. L. THAYER, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1933 [1965].

⁹ E. B. WILSON, J. C. DECUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.

¹⁰ J. H. SCHACHTSCHNEIDER u. R. G. SNYDER, Spectrochim. Acta **19**, 117 [1963].



daten handelt es sich um Atommassen, Valenz- und Deformationskraftkonstanten, Wechselwirkungskraftkonstanten, sowie um Annahmen über die Geometrie der Modelle. In der ersten Stufe werden die Gesamtmasse der betreffenden Partikel, ihre Hauptträgheitsmomente und schließlich alle G-Matrixelemente ermittelt. In der zweiten Stufe findet die Berechnung der Grundfrequenzen aller $3n - 6$ (bzw. $3n - 5$) Eigenschwingungen statt, und zwar für die Ausgangsverbindung, die Isotopen-substituierte Ausgangsverbindung, den Übergangszustand und den entsprechenden Isotopen-substituierten Übergangszustand. Die berechneten Frequenzen werden anschließend in die bekannten Gleichungen für den Isopeneneffekt^{11, 12} eingesetzt.

Die wesentlichen Annahmen in diesen Berechnungen sind die folgenden: Die Kraftkonstanten werden durch die Isopensubstitution nicht geändert. Man betrachtet den Grenzfall der rein harmonischen Schwingung. Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel werden nicht berücksichtigt, – ebensowenig der Tunneleffekt. Man darf mit gutem Grunde annehmen, daß sich hier Anharmonizitätseffekte und Einflüsse des Lösungsmittels bei Vergleich der sich nur durch die Isopensubstitution unterscheidenden Partikeln praktisch vollständig wegheben. Anharmonizitätseffekte, die im Verteilungsfunktions-Quotienten der Ausgangsverbindung nicht ganz verschwinden, sollten sich gegen die entsprechenden Effekte im Quotienten des Übergangszustandes wegheben. Der Tunneleffekt kann nur bei primären H-Isopeneneffekten sehr bedeutend sein. Er spielt bei C-Isopeneneffekten nur die Rolle eines wenig von 1 abweichenden Korrekturfaktors.

Grundlagen der Berechnung

Hier interessieren uns zunächst nucleophile Substitutionsreaktionen am Methyljodid, für die folgende experimentelle Daten (Tab. 1) vorhanden sind: ^{13}C -Effekte bei den $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen mit Cyanid-Ion und Hydroxid-Ion¹³, ^{14}C -Effekte bei den $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen mit Hydroxid-Ion, Triäthylamin und

Reaktion	Temp.	k_{12}/k_{13}^{a}	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}^{\text{b}}$	$\frac{k_{12}\text{CN}}{k_{13}\text{CN}}$
$\text{CH}_3\text{J} + * \text{J}^-$	298,2°			1,06
$\text{CH}_3\text{J} + \text{CN}^-$	284,6°	1,0715 ^c		
$\text{CH}_3\text{J} + \text{OH}^-$	284,6°	1,0355		
	298,2°	1,043 ^d		
Solvolyse von CH_3J in Wasser	343,2°		0,87	

^a Isopensubstitution in der CH_3 -Gruppe.

^b Vergleich der Reaktionen von CH_3J und CD_3J .

^c Dieser Wert wurde aus der angegebenen Gleichung für die Temperaturabhängigkeit berechnet, er weicht etwas vom Mittelwert bei der betreffenden Temperatur ab.

^d Umgerechnet aus k_{12}/k_{14} unter Anwendung der Regel des geometrischen Mittels.

Tab. 1. Gemessene Isopeneneffekte.

Pyridin sowie bei der Solvolyse in Wasser in Gegenwart von Silber-Ion¹⁴ und schließlich D-Effekte (Ersatz aller 3 H in CH_3I bei der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Austauschreaktion mit markiertem Jod-Ion¹⁵ und bei der Solvolyse in Wasser¹⁶. Frühere Berechnungen für einige dieser Systeme ohne vollständige Lösung der Säkulargleichung für das 6- bzw. 7-atomige System wurden ausgeführt von MILLER¹⁷ sowie von LLEWELLYN, ROBERTSON und SCOTT¹⁶.

Über Berechnungen mit Hilfe der in dieser Arbeit beschriebenen Methoden für die Austauschreaktion $\text{CH}_3\text{J} + * \text{J}^-$ und für die Solvolyse von CH_3J in Wasser wird an anderer Stelle berichtet¹⁸. Diese Arbeit behandelt die Isopeneneffekt-Berechnungen für die Reaktion von CH_3J mit CN^- .

Die wesentlichen Daten des geometrischen Modells für CH_3J sind in Tab. 2 wiedergegeben. Die Tabelle enthält ferner den Satz von 13 Kraftkonstanten¹⁹, der zur Übereinstimmung von berechneten und experimentellen IR-Frequenzen für CH_3J innerhalb $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ führt. Es handelt sich dabei um die Kraftkonstanten für die CH- und CJ-Bindungsstreckung, die HCH- und HCJ-Winkeldeformation sowie um 9 weitere Konstanten, die die Wechselwirkungen zwischen den erwähnten Bewegungen betreffen. Im Modell für den Übergangszustand sind die Atome JCCN linear angeordnet, wobei die JC- und CC-Abstände um 10% länger sein sollen als in entsprechenden stabilen Bindungen. Die CH_3 -

¹¹ J. BIGELEISEN u. M. WOLFSBERG, Advan. Chem. Physics **1**, 15 [1958], dort weitere Referenzen.

¹² L. MELANDER, Isotope Effects on Reaction Rates, Ronald Press, New York 1960.

¹³ K. R. LYNN u. P. E. YANKWICH, J. Am. Chem. Soc. **83**, 53, 790 [1961].

¹⁴ M. L. BENDER u. D. F. HOEG, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5649 [1957].

¹⁵ A. A. ZAVITSAS u. S. SELTZER, Brookhaven National Laboratory Annual Report, 1. Juli 1963, S. 56 [BNL 806 (As-17)].

¹⁶ J. A. LLEWELLYN, R. E. ROBERTSON u. J. M. W. SCOTT, Can. J. Chem. **38**, 222 [1960].

¹⁷ S. I. MILLER, J. Phys. Chem. **66**, 978 [1962].

¹⁸ A. V. WILLI, Can. J. Chem. **44** [1966], im Druck.

¹⁹ P. F. FENLON, F. F. CLEVELAND u. A. G. MEISTER, J. Chem. Phys. **19**, 1561 [1951].

	CH ₃ J	CN ⁻	[J...CH ₃ ...CN] [±]
r _{CH} (= d)	1,09 Å		1,08 Å
r _{CJ} (= D)	2,14 Å		2,35 Å
r _{CC}	—		1,70 Å
r _{CN}	—	1,16 Å	1,16 Å
∠ HCH (= α)	109°28'		120°
∠ HCJ (= β)	109°28'		90°
∠ HCC	—		90°
∠ CCN	—		180°
f _{CH}	5,0541 mdyn/Å		5,3 oder 5,05 mdyn/Å
f _{CJ} (= f _D oder f ₂)	2,2467 mdyn/Å		*
f _{CC} (= f ₁)	—		*
f ₁₂	—		*
f _{CN}	—	16,4 mdyn /Å	16,4–17,0 mdyn/Å
f _{HCH} (= f _α)	0,52534 mdyn Å		0,36 mdyn Å
f _{HCJ} (= f _β)	0,55061 mdyn Å		*
f _{HCC}	—		*
f _{CCN}	—		*
g	—		0,144 mdyn/Å
f _{αα}	−0,0254 mdyn/Å		−0,0254 mdyn/Å
f _{αD}	0,06351 mdyn		—
f _{αα'}	0,22436 mdyn		0,2244 mdyn
f _{αβ}	−0,09575 mdyn		−0,0958 mdyn
f _{αβ'}	0,40090 mdyn		—
f _{αα}	0,18290 mdyn		—
f _{αα}	−0,01720 mdyn Å		−0,0173 mdyn Å
f _{αβ}	0,01526 mdyn Å		—
f _{Dβ}	0,12033 mdyn		—

* Die Werte der mit einem Stern bezeichneten Kraftkonstanten sind hier noch offen. (Die Indizierung der Kraftkonstanten von CH₃ ist im Prinzip die gleiche wie in Ref. ¹⁹.)

Tab. 2. Geometrische Daten und Kraftkonstanten.

Gruppierung steht senkrecht auf der JCCN-Achse und wird als vollkommen eben betrachtet (\angle HCH = 120°). Das zentrale Kohlenstoffatom soll eine sp²-Konfiguration besitzen. Die einzusetzenden Kraftkonstanten sind dementsprechend zu wählen, wie sie an stabilen Verbindungen mit sp²-Kohlenstoffatomen gefunden worden sind.

Die Valenzkraftkonstante f_{CH} beträgt in Alkanen 4,8 und in Alkenen 5,1 mdyn/Å^{20,21}. In Methyljodid ist sie bereits bei 5,05 mdyn/Å¹⁹, und man weiß nicht, ob nun bei Bildung des Übergangszustandes ein wei-

terer Anstieg stattfindet. Daher werden Proberechnungen mit zwei verschiedenen Werten, 5,05 und 5,3 mdyn/Å ausgeführt. Man übernimmt ferner die an Äthylenen beobachtete HCH-Winkeldeformationskraftkonstante f_{HCH} = 0,36 mdyn Å²⁰ sowie in gleicher Weise wie in einer früheren Arbeit⁷ eine Deformationskraftkonstante g = 0,144 mdyn Å für die Bewegung einer CH-Bindung aus der CH₃-Ebene heraus²². Es werden weiterhin 4 Wechselwirkungskraftkonstanten, die die CH₃-Gruppe allein betreffen, unverändert vom Methyljodid in den Übergangszustand übernommen (Tab. 2). Auf diese Weise verhindert man das Auftreten eines eingebauten Isotopeneffektes, der nur auf das Verschwinden dieser Wechselwirkungskonstanten bei Bildung des Übergangszustandes zurückzuführen wäre. Die benutzten Werte für die C≡N-Valenzkraftkonstante liegen zwischen den an Cyanid-Ion (16,4 mdyn/Å²³) und an Methylcyanid (18,15 mdyn/Å)²⁴ gefundenen Daten.

Wie aus Tab. 2 zu ersehen, sind noch 6 Kraftkonstanten frei wählbar. Es sollten folglich viele verschiedene Sätze von Kraftkonstanten existieren, die in der Lage sind, den experimentellen Wert des Isotopeneffektes zu reproduzieren. Im folgenden wird versucht zu zeigen, daß es trotzdem noch sinnvoll ist, diese Rechnungen durchzuführen und aus einigen der einzusetzenden Kraftkonstanten Schlüsse in bezug auf den Übergangszustand zu ziehen. Drei der frei wählbaren Parameter, nämlich f_{CC}, f_{CJ} und f₁₂, beziehen sich auf die beiden „reagierenden Bindungen“²⁵, d. h. auf die Bindungen, die gebrochen oder neu gebildet werden. Sie beeinflussen im wesentlichen die Frequenzen zweier Schwingungen, von denen die eine ν_L[±], dem Übergang des reagierenden Systems über den Potentialberg zuzuordnen ist und in der primären Gleichung für den Isotopeneffekt nicht auftritt. Es besteht die einschränkende Bedingung:

$$f_{CC} f_{CJ} - f_{12}^2 = d \leq 0 \quad (1)$$

denn nur dann hat die Säkulargleichung für das Schwingungsproblem des n-atomigen Übergangszustandes neben den 3n – 7 positiven Lösungen noch eine negative oder Null-Lösung. Diese führt zu einer imaginären oder Null-Frequenz [(ν_L[±])² ≤ 0] für die Reaktionseigenschwingung, was bedeutet, daß es sich um eine aperiodische Bewegung handelt. (Andernfalls würde kein Übergangszustand, sondern ein stabiles System vorliegen.) Weiterhin darf d

²⁰ G. HERZBERG, Infrared and RAMAN Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1945.

²¹ J. GOUBEAU, Angew. Chem. 73, 305 [1961].

²² P. TORKINGTON, Proc. Roy. Soc. London A 206, 17 [1951].

²³ K. W. F. KOHLRAUSCH, Der SMEKAL-RAMAN-Effekt, Springer, Berlin 1943, S. 298.

²⁴ I. NAKAGAWA u. T. SHIMANOUCHI, Spectrochim. Acta 18, 513 [1962].

²⁵ Die Bezeichnung „reacting bonds“ wurde von C. G. SWAIN u. E. R. THORNTON (J. Am. Chem. Soc. 84, 817 [1962]) eingeführt.

[Gl. (1)] auch wieder nicht zu stark negativ sein, denn sonst würde man einen unrealistisch hohen imaginären ν_L^\pm Wert erhalten. Somit ist der Einfluß der erwähnten 3 Kraftkonstanten auf den Isotopeneffekt begrenzt – wenigstens für den Fall, daß f_{CC} und f_{CJ} nicht zu stark voneinander abweichen.

Wie in der Diskussion gezeigt werden wird, ist auch die genaue Wahl der Deformationskraftkonstante f_{CCN} unbedeutend für die Isotopeneffekte der CH_3 -Gruppe.

Die Einflüsse der beiden Deformationskraftkonstanten f_{HCC} und f_{HCJ} können hier nicht voneinander getrennt werden. Viele verschiedene Kombinationen, in denen die Summe $f_{HCC} + f_{HCJ}$ annähernd konstant ist, führen zu den gleichen Resultaten für die berechneten Methyl- ^{13}C - und D-Isotopeneffekte. Eine Reihe von Proberechnungen werden mit dem festen Wert $f_{HCJ} = 0,205 \text{ mdyn}\text{\AA}$ ausgeführt^{25a}, der etwas kleiner ist als die entsprechend angepaßte Deformationskonstante im symmetrischen System $\text{J...CH}_3\text{...J}^{18}$.

Günstigere Verhältnisse liegen nämlich vor bei der Reaktion von Methyljodid mit Jod-Ion, wo im Kraftfeld des Übergangszustandes nur 3 Konstanten

frei wählbar sind, nämlich f_{CJ} , f_{12} und f_{HCJ} . In Proberechnungen kann man dort von verschiedenen Sätzen von f_{CJ} und f_{12} ausgehen. Sofern beide Konstanten innerhalb vernünftiger Grenzen bleiben, liegt der angepaßte Wert von f_{HCJ} , der den experimentellen D-Isotopeneffekt richtig wiedergibt, immer im Bereich von $0,235 - 0,270 \text{ mdyn}\text{\AA}$ ¹⁸.

Ergebnisse und Diskussion

Der Methyl- ^{13}C - und der D-Isotopeneffekt

Ausgangsdaten und Resultate einer Reihe von Proberechnungen für die Isotopeneffekte bei der Reaktion von CH_3J mit CN^- sind in Tab. 3 wiedergegeben. Im Grenzfall mit $f_{CC} = f_{CJ} = f_{12} = 0,2 \text{ mdyn}\text{\AA}$ ($d = 0$ gemäß Gl. (1) so daß $\nu_L^\pm = 0$) liegt der berechnete Methyl- ^{13}C -Isotopeneffekt k_{12}/k_{13} noch erheblich unter dem experimentellen Wert, selbst wenn f_{HCC} , f_{HCJ} und f_{CCN} als klein angenommen werden (Nr. 4). Eine Änderung von f_{CN} hat überhaupt keinen merklichen Einfluß auf k_{12}/k_{13} (Nr. 6). Beim Übergang von $f_{CH} = 5,3$ auf $5,05 \text{ mdyn}\text{\AA}$ steigt k_{12}/k_{13} um $0,2\%$ (Nr. 6 und 11). Eine Erniedri-

Nr.	Kraftkonstanten des Übergangszustandes								ν_L^\pm	ν_L^\pm	$284,6^\circ$	$298,2^\circ$	$284,6^\circ$
	f_{CC}	f_{CJ}	f_{12}	f_{CH}	f_{HCC}	f_{HCJ}	f_{CN}	f_{CCN}					
04	0,2	0,2	0,2	5,3	0,020	0,020	17,0	0,020	0	1,0298	1,0574		
06	0,2	0,2	0,2	5,3	0,020	0,020	16,7	0,020	0	1,0298	1,0574		
11	0,2	0,2	0,2	5,05	0,020	0,020	16,7	0,020	0	1,0298	1,0593		
41	0,2	0,2	0,2	5,3	0,010	0,010	16,7	0,010	0	1,0298	1,0580		0,9975
27	0,2	0,2	1,5	5,3	0,010	0,010	16,7	0,010	606 i	1,0321	1,0655		
50	0,2	-0,8	1,8	5,3	0,010	0,010	16,7	0,010	768 i	1,0340	1,0691	2,186	0,9772
54	0,2	-0,8	1,8	5,3	0,050	0,150	16,7	0,010	761 i	1,0332	1,0645	1,601	
55	0,2	-0,8	1,8	5,3	0,100	0,100	16,7	0,010	761 i	1,0332	1,0642	1,601	
53	0,2	-0,8	1,8	5,3	0,050	0,205	16,7	0,010	760 i	1,0330	1,0632	1,467	0,9971
56	-0,5	-1,5	2,5	5,3	0,010	0,010	16,7	0,010	1016 i	1,0346	1,0707		1,0000
56B	-0,5	-1,5	2,5	5,3	0,010	0,010	16,4	0,010	1016 i				1,0010
57	-0,5	-1,5	2,5	5,3	0,100	0,205	16,7	0,010	1003 i	1,0336	1,0645	1,335	0,9991
69	-0,5	-1,5	2,5	5,3	0,200	0,205	16,7	0,010	1000 i	1,0333	1,0619	1,150	
65	0,2	-0,8	1,8	5,05	0,010	0,010	16,7	0,010	768 i	1,0340	1,0710	2,524	0,9972
61	0,2	-0,8	1,8	5,05	0,050	0,205	16,7	0,010	760 i	1,0330	1,0651	1,694	0,9971
89	0,2	-0,8	1,8	5,3	0,010	0,010	16,7	0,150	768 i	1,0340	1,0682	2,185	0,9906
88	0,2	-0,8	1,8	5,3	0,050	0,205	16,7	0,150	760 i	1,0330	1,0623	1,466	0,9901
93	0,2	-0,8	1,8	5,3	0,400	0,400	16,7	0,300	750 i	1,0317	1,0480		
95	0,2	-0,8	1,8	2,7	0,400	0,400	16,7	0,300	750 i	1,0317	1,0710		
111	0,2	-0,8	1,8	5,3	0,200	0,205	11,3	0,010	758 i				1,0149
81	-0,8	0,2	1,8	5,3	0,010	0,010	16,7	0,010	805 i	1,0317	1,0659		1,0029
82	-1,0	2,0	1,18	5,3	0,010	0,010	16,7	0,010	570 i	1,0225	1,0510		1,0080
96	-2,0	-2,0	2,7	5,3	0,010	0,010	16,7	0,010	1209 i	1,0341	1,0701		1,0065

Tab. 3. Berechnete Isotopeneffekte für die Reaktion $\text{CH}_3\text{J} + \text{CN}^-$. Die hier nicht erwähnten Kraftkonstanten sind die gleichen wie in Tab. 2. Valenzkraftkonstanten in $\text{mdyn}\text{\AA}$ und Deformationskraftkonstanten in $\text{mdyn}\text{\AA}$. ν_L^\pm in cm^{-1} .

^{25a} Der genaue Wert von f_{HCJ} ist willkürlich. Die genannte Zahl wurde ursprünglich von den ersten Rechnungen für

die Solvolyse von CH_3J ⁷ übernommen und später der Einfachheit halber beibehalten.

gung der 3 Deformationskraftkonstanten von 0,02 auf 0,01 mdyn/Å bewirkt einen unbedeutenden Anstieg von k_{12}/k_{13} (Nr. 6 und 41). Der experimentelle Wert 1,0715 wird aber noch lange nicht erreicht. Die Differenz ist wesentlich größer als der Meßfehler des experimentellen Wertes. Ein höherer primärer C-Isotopeneffekt lässt sich berechnen, wenn man zu Fällen mit negativen d [Gl. (1)] und imaginären ν_L^\pm übergeht. Zu diesem Zweck werden in Proberechnung Nr. 27 $f_{CC} = f_{CJ} = 0,2$ und $f_{12} = 1,5$ mdyn/Å gesetzt. Das Resultat kommt dem experimentellen Isotopeneffekt bereits wesentlich näher, wenn die Deformationskraftkonstanten klein gehalten werden.

Nach dem Vorschlag von WOLFSBERG und STERN⁵ kann man eine einfache Gleichung für den kinetischen Isotopeneffekt folgendermaßen ableiten: In der durch Reihenentwicklung und Abbrechen nach dem ersten signifikanten Glied von BIGELEISEN¹¹ abgeleiteten Gleichung („erste Quantenkorrektur“) werden unter Einbezug der WIGNER-Tunnelkorrektur die Summen über alle $4\pi^2 \nu_i^2$ (Summen der Eigenwerte) jeweils durch die Spur der zugehörigen Matrix $H = GF$ ersetzt [Gl. (2)]

$$\ln(k_{12}/k_{13}) = \ln(\nu_{L,12}^\pm/\nu_{L,13}^\pm) + (\bar{\gamma}/24) (h/2\pi k T)^2 \left\{ \sum_{ij} (G_{12,ij} - G_{13,ij}) - \sum_{ij} F_{ij}^\pm (G_{12,ij}^\pm - G_{13,ij}^\pm) \right\}. \quad (2)$$

Für die Spur der H -Matrix des Übergangszustandes gilt:

$$4\pi^2 \sum \nu_i^2 = G_{11}^\pm F_{11}^\pm + 2 G_{12}^\pm F_{12}^\pm + G_{22}^\pm F_{22}^\pm + \text{weitere Terme.} \quad (3)$$

Hierin entsprechen die Indizes 1 und 2 den internen Koordinaten $R_1 = \Delta r_{CC}$ und $R_2 = \Delta r_{CJ}$. Bei Einsetzen in (2) brauchen nur diejenigen Terme berücksichtigt zu werden, deren G -Faktoren die Masse des Atoms enthalten, an dem die Isotopensubstitution vorgenommen wird. Unter Benutzung der Tabellen von WILSON⁹ für die G -Matrixelemente erhält man Gl. (2 a), in welcher wiederum nur die wichtigsten Terme voll entwickelt sind:

$$\begin{aligned} \ln(k_{12}/k_{13}) &= (\bar{\gamma}/24) (h/2\pi k T)^2 \left\{ \left[F_{CJ} N_L \left(\frac{1}{12} - \frac{1}{13} \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \text{Differenzen weiterer Terme für CH}_3\text{J} \right] \right. \\ &\quad \left. - \left[(F_{11}^\pm + F_{22}^\pm - 2F_{12}^\pm) N_L \left(\frac{1}{12} - \frac{1}{13} \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \text{Differenzen weiterer Terme für } \pm \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2 \text{ a})$$

Es kommt somit hauptsächlich auf die Differenz $F_{CJ} - (F_{11}^\pm + F_{22}^\pm - 2F_{12}^\pm)$ an. (F_{CJ} bezieht sich auf die Ausgangsverbindung CH₃J.) Bei Erhöhung der Wechselwirkungskraftkonstante F_{12}^\pm muß also ein höherer Isotopeneffekt resultieren^{25b}.

^{25b} Der Autor dankt Herrn Dr. MAX WOLFSBERG für den Hinweis auf diese Zusammenhänge.

Interessant ist hierbei die Betrachtung des Frequenzverhältnisses $\nu_{L,12}^\pm/\nu_{L,13}^\pm$: In allen Fällen mit $d=0$ hat dieses den gleichen Wert etwas kleiner als $Vm(^{13}\text{CH}_3)/Vm(^{12}\text{CH}_3) = (16/15)^{1/2}$. Bei Übergang zu negativen d und imaginären ν_L^\pm steigt das ν_L^\pm -Verhältnis, indem es nun auf $(13/12)^{1/2} = 1,041$ als obere Grenze zurück^{25b}.

Es ist fraglich, ob im Übergangszustand die Deformationskraftkonstanten wirklich so klein sind wie in Proberechnung Nr. 27 angenommen. Eine Erhöhung der Deformationskraftkonstanten würde jedoch wiederum zu einem Absinken von k_{12}/k_{13} führen, dem man nur durch Übergang zu noch stärker negativen d entgegenwirken könnte. Wie weit man dabei gehen darf, ohne zu unrealistischen Werten für f_{CC} , f_{CJ} , f_{12} und d zu gelangen, kann man mit Hilfe folgenden Ansatzes abschätzen: Die potentielle Energie des Übergangszustandes soll mit dem Quadrat von q abnehmen, dem arithmetischen Mittel aus der Verlängerung der einen Bindung (Δr_2) und der gleichzeitigen Verkürzung ($-\Delta r_1$) der anderen Bindung im betrachteten Dreizentren-System (– hier J . . . CH₃ . . . CN).

$$q = \frac{1}{2} (\Delta r_2 - \Delta r_1). \quad (4)$$

Ferner wird angenommen, daß innerhalb jeder der beiden Bindungen noch Rückstellkräfte (Konstanten f_{CC} und f_{CJ}) wirksam sind:

$$2V = f_{CC} \Delta r_1^2 + f_{CJ} \Delta r_2^2 - f_+ q^2 + \text{andere Terme.} \quad (5)$$

Die Kraftkonstanten $F_{11} = f_{CC}$, $F_{22} = f_{CJ}$ und f_{12} sind durch folgenden Ausdruck definiert:

$$2V = f_{CC} \Delta r_1^2 + f_{CJ} \Delta r_2^2 + 2f_{12} \Delta r_1 \Delta r_2 + \text{andere Terme.} \quad (6)$$

Nach Einsetzen von (4) in (5) folgt aus dem Vergleich von (5) und (6):

$$f_{CC} = f_{CC}' - \frac{1}{4} f_+, \quad (7 \text{ a})$$

$$f_{CJ} = f_{CJ}' - \frac{1}{4} f_+, \quad (7 \text{ b})$$

$$f_{12} = \frac{1}{4} f_+. \quad (7 \text{ c})$$

Gl. (5) wird ferner zur Ermittlung eines oberen Grenzwertes für f_+ benutzt, indem man annimmt, daß bei gleichzeitiger Änderung der Koordinaten Δr_1 von $r_2/11$ auf 0 und Δr_2 von $-r_2/11$ auf 0 (Verlängerung der zu brechenden Bindung um 10% des Ausgangswertes $r_2/1,10$ und entsprechende Verkürzung der anderen zur Erreichung des Übergangszustandes) ein Energiebetrag von 20 kcal/Mol aufzuwenden ist. Mit $f_{CJ}' = 1$ mdyn/Å erhält man so für

den Übergangszustand $J \dots \text{CH}_3 \dots J$ einen Maximalwert von $f_+ = 8,0 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ ¹⁸. Für das hier betrachtete System $J \dots \text{CH}_3 \dots \text{CN}$ wird in entsprechender Weise die obere Grenze von f_+ auf $10 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ geschätzt.

Die in die Proberechnungen Nr. 50 und folgend eingesetzten Werte für f_{CC} , f_{CJ} und f_{12} sind mit Hilfe von Gl. (7 a – c) aus $f'_{CC} = 2,0$, $f'_{CJ} = 1,0$ (diese beiden sind etwa halb so groß wie in der entsprechenden stabilen Bindung) und $f_+ = 7,2$ oder $10,0 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ berechnet. Bei kleingehaltenen Deformationskraftkonstanten f_{HCC} und f_{HCJ} kommen hier die berechneten Methyl-¹³C-Isotopeneffekte dem experimentellen Wert sehr nahe (Nr. 50, 56, 65 und 89). (Allerdings ergeben sich mit $f_+ = 10 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ bereits ungewöhnlich hohe ν_L^\pm -Werte.) Eine Erhöhung von f_{HCC} und f_{HCJ} setzt den berechneten Wert von k_{12}/k_{13} wiederum etwas herab (Nr. 54, 55, 53, 57, 69, 61 und 88), jedoch werden selbst bei $f_{HCC} = 0,200$ und $f_{HCJ} = 0,205 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ immer noch Resultate oberhalb 1,061 erhalten. Der D-Isotopeneffekt wird andererseits von f_{HCC} und f_{HCJ} bedeutend stärker beeinflußt (siehe z. B. Nr. 50 und 53). Der Vergleich der Rechnungen Nr. 54 und 55 zeigt, daß (bei Konstanthaltung anderer Größen) sowohl k_{12}/k_{13} als auch k_H/k_D im wesentlichen von der Summe $f_{HCC} + f_{HCJ}$ abhängen. In den Rechnungen Nr. 89 und 88 ist f_{CCN} von 0,01 auf $0,15 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ erhöht, nämlich auf die Hälfte des an der stabilen Verbindung CH_3CN gefundenen Wertes (Literaturdaten für CH_3CN : $f_{CCN} = 0,308$ ²⁴ und $0,32$ ²⁶ $\text{mdyn}/\text{\AA}$.) Dadurch wird k_{12}/k_{13} nur sehr wenig und k_H/k_D praktisch gar nicht geändert (vgl. Nr. 89 mit 50 und 88 mit 53).

Die mit kleinen Deformationskraftkonstanten f_{HCC} und f_{HCJ} berechneten Werte für k_H/k_D (z. B. Nr. 50, 65 und 89) sind ungewöhnlich hoch im Vergleich zu allen bisher bekannten experimentellen Daten von sekundären α -Deuterium-Isotopeneffekten (s. auch Tab. 1). Beim Chlorid-Austausch von Benzyl- und Thenyldchloriden²⁷ und bei der Reaktion von Alkylbromiden mit $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ²⁸ übersteigt der Effekt pro D-substituiertes H-Atom in keinem Fall wenige Prozent. Vermutlich entsprechen also die Kraftkon-

stanten-Sätze mit höheren f_{HCC} und f_{HCJ} (z. B. Nr. 53, 57, 69 und 88) eher der Wirklichkeit. Bei Vorliegen eines experimentellen Wertes für k_H/k_D sollte es möglich sein, durch Vergleich mit Proberechnungen die Summe $f_{HCC} + f_{HCJ}$ innerhalb ziemlich enger Grenzen festzulegen. Die Abhängigkeit des D-Effektes von f_{CC} , f_{CJ} und f_{12} ist gering. Geht man von z. B. Rechnung Nr. 54 mit $f_+ = 7,2 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ zur entsprechenden (in Tab. 3 der Kürze halber nicht enthaltenen) Rechnung mit $f_+ = 10,0 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ über, so erhält man $k_H/k_D = 1,578$ an Stelle von 1,601.

Bei der Betrachtung des primären C-Isotopeneffektes ist noch folgendes zu berücksichtigen: Aus den in Proberechnung Nr. 27 und folgend vorkommenden imaginären ν_L^\pm ergeben sich bei Anwendung der WIGNER-Formel^{11, 29} Tunneleffekt-Korrekturfaktoren für den Isotopeneffekt von $1,017 - 1,03$. Diese sind sicher zu hoch, da die WIGNER-Formel nur eine erste Näherung darstellt^{29a}. Man kann aber abschätzen, daß sich hier die Erhöhung des C-Isotopeneffektes durch den Tunnelfaktor und die Erniedrigung unter dem Einfluß der erhöhten Deformationskraftkonstanten f_{HCC} und f_{HCJ} größerenordnungsmäßig gegenseitig wegheben. Ein ähnlicher Vorschlag (mit diesem nicht völlig identisch) in bezug auf primäre H-Isotopeneffekte war bereits von BELL gemacht worden³⁰.

Die Temperaturabhängigkeit des Methyl-¹³C-Isotopeneffektes

Bekanntlich gilt für den Isotopeneffekt^{5, 31}:

$$k_{12}/k_{13} = (\nu_{L,12}^\pm/\nu_{L,13}^\pm) \cdot (VP) \cdot (EXC) \cdot (ZPE) \quad (8)$$

Darin bedeuten (VP) der Quotient der Frequenzprodukte, (EXC) der Quotient der Quotienten der Schwingungsanregungs-Faktoren und $(ZPE) = \exp(-\Delta \Delta E_0/RT)$ der Nullpunktsenergie-Faktor. Zum besseren Vergleich mit den experimentellen Daten sind hier die für 6 Temperaturen von $275,5^\circ$ bis $331,2^\circ$ aus den Kraftkonstanten berechneten Isotopeneffekte ebenfalls in die Form von ARRHENIUS-Gleichungen (9) gebracht. (Dazu dient ein Maschinenprogramm, das auf $\log(k_{12}/k_{13})$ als Funktion von $1/T$ die Methode der kleinsten Quadrate anwendet.)

$$k_{12}/k_{13} = A \cdot (AZPE) \quad (9)$$

dern (siehe die Arbeiten von JOHNSTON und BELL). Im Rahmen dieser Arbeit lohnt es sich allerdings kaum, darauf einzugehen, besonders da wir ja noch zu wenig über die genaue Form der Potentialflächen wissen.

²⁶ R. P. BELL, Trans. Faraday Soc. 57, 961 [1961].

²⁶ J. W. LINNETT, J. Chem. Phys. 8, 91 [1940].

²⁷ B. ÖSTMAN, J. Am. Chem. Soc. 87, 3163 [1965].

²⁸ K. T. LEFFEK, Can. J. Chem. 42, 851 [1964].

²⁹ R. P. BELL, Trans. Faraday Soc. 55, 1 [1959]. — E. WIGNER, Z. Physik. Chem. B 19, 203 [1932].

^{29a} Eine wesentlich genauere Berechnung des Tunneleffektes würde bedeutend mehr mathematischen Aufwand erfor-

³⁰ Ref. ¹², S. 34, Gl. 2–16.

Nr.	$\nu_{L,12}^{\pm}$ cm ⁻¹	$\nu_{L,12}^{\pm}/\nu_{L,13}^{\pm}$	(VP)	(EXC)	(VP) · (EXC)	(ZPE)	A	(AZPE)
Exp. Daten ¹³							1,051 (± 0,018)	1,020
27	606 i	1,0321	1,0183	0,9560	0,9735	1,0604	1,0132	1,0516
27*	606 i	1,0321	1,0183	0,9560	0,9735	1,0604	1,0053	1,0785
50	768 i	1,0340	1,0165	0,9563	0,9721	1,0636	1,0142	1,0542
53	760 i	1,0330	1,0175	0,9620	0,9798	1,0505	1,0154	1,0471
56	1016 i	1,0346	1,0159	0,9562	0,9714	1,0653	1,0141	1,0558
69	1000 i	1,0333	1,0172	0,9676	0,9842	1,0441	1,0164	1,0495
88	760 i	1,0330	1,0175	0,9640	0,9809	1,0484	1,0160	1,0455
93	750 i	1,0317	1,0188	0,9739	0,9922	1,0238	1,0200	1,0274
95	750 i	1,0317	1,0188	0,9739	0,9922	1,0462	1,0199	1,0502

Tab. 4. Teilstufen und Arrhenius-Parameter des Isotopeneffektes. Temperatur 284,6 °K. Die Numerierung entspricht derjenigen von Tab. 3. 27* = 27 einschl. Wigner-Tunnelfaktor.

(AZPE) und (ZPE) sind nicht identisch, da (EXC) auch temperaturabhängig ist. Tab. 4 enthält die berechneten Faktoren von Gl. (8) sowie die berechneten und die experimentellen Arrhenius-Parameter. Die berechneten A-Faktoren liegen alle viel tiefer als der experimentelle Wert. Eine Erhöhung von f_{\pm} und damit von ν_L^{\pm} lässt wohl $\nu_{L,12}^{\pm}/\nu_{L,13}^{\pm}$ etwas ansteigen, erniedrigt aber A, wenn auch unbedeutend (Nr. 50 und 56). Durch Einbezug des Wigner-Tunnelfaktors kommt der berechnete A-Faktor dem experimentellen Wert auch nicht näher, sondern sinkt sogar noch (s. Nr. 27). Erst die Erhöhung der Deformationskraftkonstanten bewirkt einen wesentlichen Anstieg von A (Nr. 53, 69 und 88).

Die berechneten A-Werte sind alle viel kleiner als $\nu_{L,12}^{\pm}/\nu_{L,13}^{\pm}$, während dagegen der experimentelle Wert noch höher liegt als die theoretische obere Grenze des ν_L^{\pm} -Verhältnisses. Es muß nun untersucht werden, bei welchen Bedingungen sich A-Faktoren berechnen lassen, die größer als $\nu_{L,12}^{\pm}/\nu_{L,13}^{\pm}$ sind. Der Anregungsfaktor (EXC) ist hier überall kleiner als 1, weil die Anregung von Schwingungen im Übergangszustand bedeutender ist als im Methyljodid – und zwar jeweils mehr im Fall des schwereren Isotops als im Fall des leichteren. Bei vollständiger Anregung einer Schwingung hebt sich der zugehörige Faktor in (EXC) gegen den entsprechenden Faktor in (VP) weg. Wären alle Schwingungen angeregt, dann ergäbe sich unabhängig von der Temperatur (VP) (EXC) = 1 und $k_{12}/k_{13} = A = \nu_{L,12}^{\pm}/\nu_{L,13}^{\pm}$ ^{5,11}. Das Produkt (VP) (EXC) kann aber auch dann nahe bei 1 und innerhalb eines gewissen Bereiches praktisch temperaturunabhängig sein, wenn dort die (unvollständige) Schwingungsanregung für Übergangszustand und Ausgangsverbindung gleichbedeutend ist. Man muß hier also den Übergangszustand in bezug auf f_{HCC}, f_{HCl} und f_{CCN} steifer machen, um das Produkt (VP) (EXC) näher an 1 heran und damit A näher an $\nu_{L,12}^{\pm}/\nu_{L,13}^{\pm}$ heran zu bringen. Dadurch wird aber auch die Nullpunktsenergie im Übergangszustand erhöht, so daß (ZPE)

und der gesamte Isotopeneffekt zu klein werden (Nr. 93). Dem kann man nur durch starke Erniedrigung von f_{CH} entgegenwirken (Nr. 95). Der experimentelle A-Wert ist in beiden Beispielen noch lange nicht erreicht. Sofern nur f_{CH} in der Nähe von 4–5 mdyn/Å bleiben soll, ist es also mathematisch unmöglich, einen Satz von Kraftkonstanten aufzustellen, der sowohl zu $A \approx \nu_{L,12}^{\pm}/\nu_{L,13}^{\pm}$ als auch zum experimentellen Methyl-C-Isotopeneffekt führt. Es mag möglich sein, daß in diesem Fall die Änderung von k_{12}/k_{13} mit der Temperatur für die Ermittlung eines genauen A-Wertes nicht mit ausreichender Präzision meßbar war. Das wäre vollkommen verständlich angesichts der mit der Bestimmung kleiner Differenzen in k_{12}/k_{13} verbundenen großen experimentellen Schwierigkeiten.

Der Cyanid-¹³C-Isotopeneffekt

Alle berechneten Cyanid-¹³C-Isotopeneffekte des Hauptteils von Tab. 3 (Nr. 4–88) liegen im Bereich von 0,990–1,001. Sie befinden sich eindeutig außerhalb der Fehlergrenzen des experimentellen Wertes von $k_{12,CN}/k_{13,CN} = 1,0149$ (± 0,0020). Der genaue berechnete Wert für $k_{12,CN}/k_{13,CN}$ ist abhängig von der speziellen Wahl der Kraftkonstanten f_{CN} (vgl. Nr. 56 und 56B), f_{CCN} (Nr. 53 und 88) und f_{HCC} (Nr. 56 und 57). Weiterhin verursacht eine Erhöhung von f_{\pm} einen schwachen Anstieg von $k_{12,CN}/k_{13,CN}$ (Nr. 50 und 56). Die Kraftkonstanten f_{CH} und f_{HCl} haben im Rahmen der hier vorgenommenen Änderungen praktisch keinen Einfluß.

Im folgenden werden drei verschiedene Möglichkeiten diskutiert, auf welche Weise der berechnete Cyanid-C-Isotopeneffekt mit dem experimentellen Wert in Übereinstimmung gebracht werden kann. Zunächst ergibt sich bei Einsetzen von f_{CN} = 11,3 mdyn/Å aus der Proberechnung Nr. 111 der experimentelle Wert.

Weiterhin sollte auch eine Erniedrigung von f_{CC} den Cyanid-C-Isotopeneffekt erhöhen. In den Proberechnungen Nr. 50–88 ist f_{CC} größer als f_{CJ}. Man könnte nun z. B. unter Konstanthaltung aller anderen

Größen die Zahlenwerte von f_{CC} und f_{CJ} vertauschen, wodurch d [Gl. (1)] unverändert bliebe. Das ist in Nr. 81 durchgeführt. Proberechnung Nr. 82 entspricht einem stark „unsymmetrischen“ Übergangszustand, in dem noch wenig CJ-Bindungsbruch (ca. 10 %, s. Zahlenwert von f_{CJ}) und wenig CC-Bindungsbildung eingetreten sind. Die Konstante f_{12} ist so gewählt, daß d den gleichen Wert behält wie in Nr. 50 und 81. Man berechnet zwar in Nr. 81 und 82 höhere Cyanid-C-Isotopeneffekte, dafür aber eindeutig zu tiefe Methyl-C-Isotopeneffekte — wie auf Grund früherer Berechnungen an einfachen Dreizentren-Systemen^{12, 32, 33} zu erwarten. Macht man unter Beibehaltung eines stark negativen f_{CC} den Übergangszustand wiederum „symmetrisch“, indem man $f_{CJ}=f_{CC}$ setzt — wobei man f_{12} so wählt, daß ungefähr der gleiche d -Wert resultiert wie in Nr. 82 —, dann ergibt sich zwar k_{12}/k_{13} in der richtigen Größe, aber $k_{12\text{CN}}/k_{13\text{CN}}$ ist im Vergleich zu Nr. 82 wieder etwas gesunken (Nr. 96). Man erhält dabei bereits ein ungewöhnlich hohes ν_L^{\pm} und man darf wohl kaum zu noch stärker negativen f_{CC} und f_{CJ} übergehen. Zudem würden derartige Kraftkonstantensätze bei Vergleich mit Gl. (7) allzu hohen f_{\pm} entsprechen und müßten schon deshalb als unrealistisch betrachtet werden.

Der dritte Vorschlag zur Deutung des gefundenen Cyanid-C-Isotopeneffektes weist auf die Möglichkeit der Hemmung der Rotation des Cyanid-Ions in der Lösung hin. Es muß dabei nicht notwendigerweise eine scharfe Frequenz für die gehemmte Rotation existieren. Es mag sein, daß die Wechselwirkung zwischen Cyanid-Ion und Lösungsmittel Schwankungen unterworfen ist (als Folge von Schwankungen in der geometrischen Anordnung), so daß ein verwaschenes breites Frequenzband resultiert. In der Gleichgewichtskonstante für die Austauschreaktion von Jodcyan mit Cyanid



sollte sich die Rotationshemmung von CN⁻ ebenfalls bemerkbar machen. Jedoch besteht Übereinstimmung zwischen gemessenem und aus den Schwingungsfrequenzen berechnetem Wert der Austauschgleichgewichtskonstante³⁴. Allerdings beträgt die Standardabweichung des experimentellen Wertes 2 %, so daß man das Vorhandensein der Rotationshemmung damit noch nicht ausschließen kann.

Die erste Deutungsmöglichkeit kommt kaum in Frage, denn es ist nicht anzunehmen, daß f_{CN} im Übergangszustand viel kleiner sein soll als im Cyanid-Ion oder im Methylcyanid. Die an zweiter Stelle diskutierte Wahl anderer Werte für f_{CC} , f_{CJ} und f_{12} führt auch nicht zum Ziele. So bleibt nur noch der zuletzt erwähnte Vorschlag der Rotationshemmung von CN⁻ in Lösung. Andererseits reicht das vorliegende Material zur sicheren Begründung dieser Annahme nicht aus.

³² A. V. WILLI u. M. WOLFSBERG, Chem. Ind. London **1964**, 2097.

³³ F. H. WESTHEIMER, Chem. Revs. **61**, 265 [1961].

Schlüssefolgerungen

Abschließend seien die wichtigsten allgemeinen Resultate zusammengefaßt, die sich aus den durchgeföhrten Proberechnungen ergeben. So zeigt es sich, daß man nur dann Übereinstimmung zwischen berechnetem und experimentellem Methyl-¹³C-Isotopeneffekt erhalten kann, wenn f_{CC} , f_{CJ} und f_{12} so gewählt werden, daß d [Gl. (1)] hinreichend stark negativ wird (hier -3,4 bis -5,5 mdyn²/Å²). Weiterhin dürfen f_{CC} und f_{CJ} im Übergangszustand nur wenig voneinander abweichen. Dabei ist es gleichgültig, mit welchem speziellen Satz der 3 Kraftkonstanten diese beiden Bedingungen erfüllt werden.

Die spezielle Wahl der Zahlenwerte der Deformationskraftkonstanten f_{HCC} , f_{HCJ} und f_{CCN} spielt für das berechnete Resultat von k_{12}/k_{13} nur eine verhältnismäßig geringe Rolle, sofern diese 0,20 mdyn Å nicht wesentlich übersteigen. (Wie erwähnt, wird vermutlich die Erniedrigung von k_{12}/k_{13} um einige % bei Einführung der erwähnten Deformationskraftkonstanten durch den Einfluß eines schwachen Tunneleffektes ungefähr kompensiert.) Der berechnete Deuterium-Isotopeneffekt wird dagegen stark von f_{HCC} und f_{HCJ} beeinflußt, — jedoch nicht von f_{CCN} und nur wenig von d . Bei Vorhandensein eines experimentellen Wertes für k_H/k_D wird es möglich sein, durch Vergleich mit Proberechnungen die Summe von f_{HCC} und f_{HCJ} zu ermitteln.

Ein vom Standpunkt des organischen Chemikers aus wichtiges Ergebnis liegt in der Feststellung der annähernd gleichen Wechselwirkung zwischen CH₃ und CN einerseits und zwischen CH₃ und J andererseits im betrachteten Übergangszustand (ungefähr ebenso viel „bond breaking“ wie „bond making“). Deformationskraftkonstanten, die aus dem D-Isotopeneffekt erhältlich sind, wird man als weitere Information in bezug auf den Übergangszustand betrachten dürfen, die für den Vergleich verschiedener Systeme miteinander wertvoll sein kann.

Der Autor dankt Herrn Dr. MAX WOLFSBERG, Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory, für die freundliche Überlassung von Programmen für die Rechenanlage sowie für viele wertvolle und interessante Diskussionen. Weiterhin dankt er dem Computer Center der Columbia University in the City of New York für die Gewährung von Maschinenzeit an der Rechenanlage.

³⁴ F. E. JENKINS u. G. M. HARRIS, J. Am. Chem. Soc. **79**, 276 [1957]. — D. R. STRANKS u. G. M. HARRIS, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2015 [1953].