

Berechnung kinetischer Isotopeneffekte für die Reaktion von Methyljodid mit Hydroxid-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, 1385—1390 [1966]; eingegangen am 20. Mai 1966)

Kinetic carbon-13, deuterium, and oxygen-18 isotope effects are calculated from force constants for the S_N2 reaction of CH₃I with OH⁻. The secular equations for the vibrational frequencies of reactants and transition states are solved on an IBM 7094 computer. Values for 7 force constants of the planar CH₃ moiety in the transition state (with an sp² atom) are obtained by comparison with suitable stable molecules. The stretching force constants f_{CO}=f₁₁, f_{CI}=f₂₂, and f₁₂ in the transition state are chosen as linear functions of x, the degree of bond making and bond breaking, with the aid of eqs. (1) and (2).

The carbon isotope effect as a function of x exhibits a flat maximum near x=0.6. If the bending force constants f_{HCO} and f_{HCl} are kept constant, k₁₂/k₁₃ is significantly lower than its maximum value only for values of x ≤ 0.3 and x ≥ 0.8. There is only a small influence of x on the deuterium isotope effect, k_D/k_H (compare rates of CH₃I and CD₃I). However, k_H/k_D is strongly dependent on f_{HCO} and f_{HCl}. The oxygen-18 isotope effect decreases with increasing x. Experimental data of the D isotope effect — if they were available — could be used to adjust the bending force constants f_{HCO} and f_{HCl} (— or to adjust f_{HCO} if f_{HCl} is held constant). The degree of unsymmetry of the transition state could then be estimated with the aid of the C isotope effect. Experimental data of the O isotope effect would supply information on the direction of the unsymmetry — which is needed for a distinction between 2 possible values of x —. There is approximate agreement between the calculated and the experimental temperature dependence of the carbon-13 isotope effect.

Berechnungen kinetischer Isotopeneffekte im Vergleich zu experimentellen Daten sind bisher für die nucleophilen Substitutionsreaktionen von Methyljodid mit Jodid-Ion¹ und mit Cyanid-Ion² sowie für die Solvolyse von Methyljodid in Wasser¹ durchgeführt worden. Im Anschluß an jene Arbeiten wird hier nun zur Reaktion von Methyljodid mit Hydroxid-Ion übergegangen. Es handelt sich um vollständige Berechnungen aller Schwingungsfrequenzen von Ausgangsverbindungen und Übergangszuständen sowie von Isotopen-substituierten Ausgangsverbindungen und Übergangszuständen durch Lösung der Säkulargleichung in einer elektronischen Rechenanlage IBM 7094. Die Frequenzen — sowie die Partikel-Massen und Trägheitsmomente — werden dann in die allgemeine Gleichung für den Isotopen-

effekt eingesetzt, wobei entweder die primäre Form oder die durch Anwendung der Produktregel umgewandelte Form benutzt wird³. Die Grundlage bildet somit die Theorie des Übergangszustandes. Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, Anharmonizitätseinflüsse auf die Schwingungen und der wellenmechanische Tunneleffekt werden nicht berücksichtigt. Derartige Berechnungen mit Kraftkonstanten, Atommassen und geometrischen Angaben als Ausgangsdaten sind bereits von verschiedenen Autoren ausgeführt und auf allgemeine und spezielle Probleme angewandt worden^{4–7}.

Grundlagen der Berechnung

Aus dem Vergleich berechneter und experimenteller Isotopeneffekte ergeben sich Zahlenwerte für

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

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

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

¹ A. V. WILLI, Can. J. Chem. 44 [1966], im Druck.

² A. V. WILLI, Z. Naturforschg. 21 a, 1377 [1966].

³ L. MELANDER, Isotope Effects on Reaction Rates, Ronald Press, New York 1960.

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, 325 [1964]. — M. J. STERN u. M. WOLFSBERG, J. Chem. Phys. 39, 2776 [1963].

⁶ M. J. GOLDSTEIN u. G. L. THAYER, J. Am. Chem. Soc. 87, 1933 [1965].

⁷ A. V. WILLI, Z. Naturforschg. 16 a, 838 [1961]; Helv. Chim. Acta 47, 647, 655, 837 [1964].



Kraftkonstanten im Übergangszustand, die als (relative und qualitative) Aussagen über die Bindungsverhältnisse im betreffenden System betrachtet werden dürfen. In dieser Arbeit werden die von LYNN und YANKWICH⁸ im Temperaturbereich von 284,6 bis 331,2 °K gemessenen Kohlenstoff-13-Isotopeneffekte auf die Reaktion von CH_3J mit OH^- verwendet ($k_{12}/k_{13} = 1,0355$ bei 284,6°). Bei Umrechnung des von BENDER und HOEG⁹ bei 298,2 °K gemessenen Kohlenstoff-14-Isotopeneffektes erhält man einen etwas höheren Wert für k_{12}/k_{13} .

Bei Durchführung der Berechnungen wird für Methyljodid wiederum der gleiche Satz von 13 Kraftkonstanten benutzt wie in der vorhergehenden Arbeit, — ebenso sind die geometrischen Daten die gleichen². Die Ausgangsdaten für Hydroxid-Ion und für den Übergangszustand $\text{J} \dots \text{CH}_3 \dots \text{OH}$ sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die ebene CH_3 -

Gruppierung im Übergangszustand ist aus der vorhergehenden Arbeit zu ersehen². Wie beim Methanol beträgt der COH-Winkel des Übergangszustand-Modells 108,9°, wobei die OH-Bindung in der Symmetrieebene zwischen zwei CH-Bindungen der CH_3 -Gruppierung liegt. Als Grundlage zur Wahl der Kraftkonstante f_{OH} im Hydroxid-Ion dienen Literaturangaben über an LiOH-Kristallen¹⁰ und an wäßrigen KOH-Lösungen¹¹ gemessenen Frequenzen. Der für den Übergangszustand eingesetzte Wert von f_{OH} ist das arithmetische Mittel der Werte für Hydroxid-Ion und Wasser bzw. Methanol ($f_{\text{OH}} = 7,6 \text{ mdyn}/\text{\AA}$)¹². Die COH-Deformationskraftkonstante wird in der Mehrzahl der Proberechnungen als klein angenommen ($f_{\text{COH}} = 0,02 \text{ mdyn}/\text{\AA}$), so daß sich die zugehörige Eigenschwingung annähernd wie ein klassischer Oszillatorkoordinate verhält. Der Wirklichkeit näher sollte jedoch der in einigen Fällen benutzte Wert von $f_{\text{COH}} = 0,40 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ sein, der etwa halb so groß ist wie die betreffende Deformationskraftkonstante in Methanol. (Aus 1340 cm^{-1} als COH-Deformationsfrequenz für CH_3OH ¹² ergibt sich überschlagsmäßig $f_{\text{COH}} = 0,81 \text{ mdyn}/\text{\AA}$.) Die hier berechneten Isotopeneffekte sind allerdings nur wenig abhängig von der speziellen Wahl von f_{COH} . Der für die Torsionskraftkonstante f_{HCOH} des Übergangszustandes eingesetzte Wert (Verdrehung der OH-Bindung um die CO-Achse relativ zu den CH-Bindungen) ist aus der an Methanol gemessenen Rotationshemmung abgeleitet¹³. Die potentielle Energie wird hier als Funktion einer Torsionskoordinate formuliert (mit den vier Atomen HCOH des Dieder-Winkels in der Symmetrieebene).

Wie aus Tab. 1 zu ersehen, sind nun noch 5 Kraftkonstanten frei wählbar, nämlich $f_{\text{CO}} = F_{11}$, $f_{\text{CJ}} = F_{22}$, $f_{12} = F_{12}$, f_{HCO} und f_{HCJ} . Es besteht die einschränkende Bedingung:

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

Ein positives d würde keinem Übergangszustand, sondern einem in bezug auf alle Koordinaten stabilen System entsprechen.

	OH^-	$[\text{J} \dots \text{CH}_3 \dots \text{OH}]^+$
r_{CH}		1,08 Å
r_{CJ}		2,35 Å
r_{CO}		1,57 Å
r_{OH}	0,96 Å	0,96 Å
$\angle \text{HCH}$		120°
$\angle \text{HCJ}$		90°
$\angle \text{HCO}$		90°
$\angle \text{COH}$		108,9°
f_{CH}		5,3 oder 5,05 mdyn/Å
$f_{\text{CJ}} (= F_{22})$		*
$f_{\text{CO}} (= F_{11})$		*
$f_{12} (= F_{12})$		*
f_{OH}	7,3 mdyn/Å	7,45 mdyn/Å
f_{HCH}		0,36 oder 0,525 mdyn/Å
f_{HCJ}		*
f_{HCO}		*
g		0,144 mdyn/Å
f_{COH}		0,02 oder 0,40 mdyn/Å
$f_{\text{HCOH}} (\text{Torsion})$		0,30 mdyn/Å

* Die Werte der mit einem Stern versehenen Kraftkonstanten sind hier noch offen.

Tab. 1. Geometrische Daten und Kraftkonstanten.

Gruppierung im Übergangszustand soll wiederum auf der JCO-Achse senkrecht stehen, wobei die CJ- und CO-Abstände 10% länger sein sollen als in entsprechenden stabilen Bindungen. Die Begründung

⁸ K. R. LYNN u. P. E. YANKWICH, J. Am. Chem. Soc. **83**, 53, 790 [1961].

⁹ M. L. BENDER u. D. F. HOEG, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5649 [1957].

¹⁰ L. H. JONES, J. Chem. Phys. **22**, 217 [1954].

¹¹ W. R. BUSING u. D. F. HORNING, J. Phys. Chem. **65**, 284 [1961].

¹² G. HERZBERG, Infrared and RAMAN Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1945.

¹³ W. G. FATELY u. F. A. MILLER, Spectrochim. Acta **19**, 614 [1963]. — D. G. BURKHARD u. D. M. DENNISON, J. Mol. Spectr. **3**, 299 [1959].

Ergebnisse und Diskussion

Die Kohlenstoff-, Deuterium- und Sauerstoff-Isotopeneffekte

Von den mehr als 200 ausgeführten Proberechnungen wird in den Tabellen 2 und 3 eine kleine Auswahl gegeben. Die Rechnungen Nr. 8, 16 und 100 in Tab. 2 bilden Beispiele für den Grenzfall mit $d=0$ und $\nu_L^\pm=0$. (Das letztere heißt nicht, daß die Frequenz der Übergänge über den Potentialberg gleich Null sei, sondern bedeutet, daß es sich beim Durchschreiten des Übergangszustandes in der Reaktionskoordinate um eine aperiodische Bewegung handelt.) In Nr. 8 (Tab. 2) ist der berechnete Kohlenstoff-Isotopeneffekt k_{12}/k_{13} zu hoch. Eine Anpassung an den experimentellen Wert ist erreichbar durch Erhöhung der Deformationskraftkonstanten f_{HCO} und f_{HCJ} (Nr. 16). Geht man zu negativen d und imaginären ν_L^\pm über, indem man f_{12} erhöht, so steigt k_{12}/k_{13} (vgl. Nr. 8 und 4, 16 und 11, 100 und 13). Eine theoretische Diskussion dieser Erscheinung wird in der vorhergehenden Arbeit gegeben². Die Deformationskraftkonstante f_{HCO} ist jetzt zur Anpassung an den experimentellen ¹³C-Isotopeneffekt noch weiter zu erhöhen. In allen folgenden Proberechnungen wird nun f_{HCJ} (willkürlich) auf 0,205 mdyn Å konstant gehalten, was etwas tiefer ist als der angepaßte Wert im symmetrischen System J...CH₃...J¹. Die entscheidende Größe ist im wesentlichen die Summe von f_{HCO} und

f_{HCJ} . Eine andere Möglichkeit zur Wahl der Kraftkonstanten f_{CO} , f_{CJ} und f_{12} bietet die Anwendung von Gl. (7) der vorhergehenden Arbeit, wobei ebenfalls negative d erhalten werden. Auf diese Weise ergeben sich die Daten der Rechnungen Nr. 104, 109, 134 und 203 aus $f_{\text{CO}} = 2,0$, $f_{\text{CJ}} = 1,0$ und $f_+ = 7,0$ mdyn/Å. Hierbei ist f_{HCO} sogar auf 1,2 bzw. 1,3 mdyn Å anzupassen, jenachdem welcher Wert für f_{CH} eingesetzt wird (Nr. 109 und 134)^{13a}. Der Vergleich der Rechnungen Nr. 109 und 203 zeigt, daß die Erhöhung von f_{COH} von 0,02 auf 0,40 mdyn Å den ¹³C-Isotopeneffekt nur geringfügig und den D-Isotopeneffekt praktisch gar nicht beeinflußt. Der O-Isotopeneffekt sinkt dabei von $k_{016}/k_{018} = 0,9855$ in Nr. 109 auf 0,9795 in Nr. 203.

Der Deuterium-Isotopeneffekt $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ (Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von CH₃J und CD₃J) wird (abgesehen von der Abhängigkeit von f_{CH} und f_{HCH}) im wesentlichen durch die Größe der Deformationskraftkonstanten f_{HCO} und f_{HCJ} bestimmt und sinkt bei deren Erhöhung. Der Übergang zu negativen d und imaginären ν_L^\pm bewirkt ein schwaches Absinken von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ (siehe Nr. 16 und 11, sowie 100 und 13) – ebenso wie bei den Reaktionen von CH₃J mit J⁻¹ und mit CN⁻². Das ist auf die veränderten Kopplungsverhältnisse der Schwingungen zurückzuführen^{1, 5}. Bei der Bewegung des zentralen C-Atoms vom Energiemaximum herunterbleiben nun die H-Atome hinter dem C-Atom zurück, denn es wird genügend Energie frei zur Überwindung der Rückstellkräfte.

Nr.	Übergangszustands-Kraftkonstanten							$\nu_L^\pm, 12$	$\nu_L^\pm, 12/\nu_L^\pm, 13$	(284,6°) k_{12}/k_{13}	(298,2°) $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$	ARRHENIUS-Parameter von k_{12}/k_{13}	
	f_{CO}	f_{CJ}	f_{12}	f_{CH}	f_{HCO}	f_{HCJ}	f_{COH}					A	(AZPE)
8	0,2	0,2	0,2	5,3	0,010	0,010	0,020	0	1,0296	1,0577		1,0137	1,0434
16	0,2	0,2	0,2	5,3	0,800	0,205	0,020	0	1,0296	1,0349	0,603	1,0203	1,0142
100	0,2	0,2	0,2	5,3	1,000	0,205	0,020	0	1,0296	1,0313	0,491		
4	0,2	0,2	1,5	5,3	0,010	0,010	0,020	620 i	1,0309	1,0638		1,0126	1,0505
11	0,2	0,2	1,5	5,3	0,800	0,205	0,020	608 i	1,0287	1,0385	0,568		
13	0,2	0,2	1,5	5,3	1,000	0,205	0,020	608 i	1,0286	1,0346	0,463	1,0187	1,0156
104	0,25	-0,75	1,75	5,3	1,000	0,205	0,020	738 i	1,0302	1,0387			
109	0,25	-0,75	1,75	5,3	1,200	0,205	0,020	737 i	1,0300	1,0350	0,3766	1,0199	1,0148
134	0,25	-0,75	1,75	5,05	1,300	0,205	0,020	736 i	1,0300	1,0351	0,397	1,0200	1,0148
203	0,25	-0,75	1,75	5,3	1,200	0,205	0,400	736 i	1,0301	1,0340	0,3764		

Tab. 2. Berechnete Isotopeneffekte. Die Werte der hier nicht erwähnten Kraftkonstanten sind die gleichen wie in Tab. 1. Valenzkraftkonstanten in mdyn/Å und Deformationskraftkonstanten in mdyn Å. ν_L^\pm in cm⁻¹.

^{13a} In allen Beispielen mit imaginären ν_L^\pm wird k_{12}/k_{13} vermutlich noch durch den Beitrag eines schwachen Tunnel-effektes um einige Promille erhöht. Da sich dieser Beitrag

jedoch schlecht genauer berechnen läßt, wird er hier bei den Anpassungen von k_{12}/k_{13} auf den experimentellen Wert vernachlässigt.

Nr.	x	Übergangszustands-Kraftkonstanten				(284,6°) k_{12}/k_{13}	A	(AZPE)	(298,2°) k_H/k_D	k_{016}/k_{018}
		f_{CH}	f_{HCH}	f_{HCO}	f_{COH}					
137	0,05	5,3	0,36	1,000	0,02	1,0194	1,0108	1,0085	0,452	1,0110
138	0,10	5,3	0,36	1,000	0,02	1,0239	1,0126	1,0112	0,452	1,0059
139	0,15	5,3	0,36	1,000	0,02	1,0269			0,452	1,0020
140	0,20	5,3	0,36	1,000	0,02	1,0293	1,0149	1,0141	0,452	0,9986
141	0,30	5,3	0,36	1,000	0,02	1,0328			0,453	
170	0,40	5,3	0,36	1,000	0,02	1,0354			0,456	0,9862
101	0,50	5,3	0,36	1,000	0,02	1,0373	1,0199	1,0171	0,460	0,9794
118	0,60	5,3	0,36	1,000	0,02	1,0379	1,0206	1,0170	0,464	0,9721
119	0,70	5,3	0,36	1,000	0,02	1,0363			0,469	0,9650
107	0,80	5,3	0,36	1,000	0,02	1,0306	1,0196	1,0108		
120	0,85	5,3	0,36	1,000	0,02	1,0257			0,472	0,9592
102	0,90	5,3	0,36	1,000	0,02	1,0191	1,0183	1,0008	0,471	0,9596
103	0,95	5,3	0,36	1,000	0,02	1,0102			0,469	0,9615
142	0,05	5,3	0,36	0,250	0,02	1,0355	1,0078	1,0288	1,077	1,0170
143	0,10	5,3	0,36	0,440	0,02	1,0355	1,0110	1,0240	0,838	1,0101
144	0,15	5,3	0,36	0,580	0,02	1,0354			0,708	1,0050
145	0,20	5,3	0,36	0,685	0,02	1,0355	1,0143	1,0206	0,628	1,0009
146	0,30	5,3	0,36	0,860	0,02	1,0355			0,522	0,9934
170	0,40	5,3	0,36	1,000	0,02	1,0354			0,456	0,9862
114	0,50	5,3	0,36	1,100	0,02	1,0354	1,0200	1,0151	0,417	0,9788
176	0,60	5,3	0,36	1,125	0,02	1,0356			0,412	0,9713
177	0,70	5,3	0,36	1,040	0,02	1,0356			0,451	0,9647
113	0,80	5,3	0,36	0,750	0,02	1,0354	1,0190	1,0161	0,610	0,9619
122	0,85	5,3	0,36	0,500	0,02	1,0356			0,812	0,9630
115	0,90	5,3	0,36	0,220	0,02	1,0354	1,0153	1,0202	1,168	0,9661
199	0,10	5,3	0,36	0,405	0,40	1,0355	1,0114	1,0238	0,876	1,0043
200	0,50	5,3	0,36	1,040	0,40	1,0355	1,0203	1,0151	0,442	0,9733
201	0,60	5,3	0,36	1,080	0,40	1,0354	1,0212	1,0139	0,429	0,9659
202	0,90	5,3	0,36	0,170	0,40	1,0355	1,0152	1,0200	1,253	0,9611
175	0,10	5,05	0,36	0,515	0,02	1,0356	1,0113	1,0240	0,883	1,0095
162	0,50	5,05	0,36	1,200	0,02	1,0354	1,0201	1,0150	0,439	0,9781
165	0,90	5,05	0,36	0,290	0,02	1,0355	1,0158	1,0194	1,225	0,9654
184	0,10	5,05	0,525	0,270	0,02	1,0354	1,0103	1,0251	0,868	
193	0,50	5,05	0,525	0,875	0,02	1,0355	1,0199	1,0153	0,432	0,9803
197	0,90	5,05	0,525	0,060	0,02	1,0355	1,0141	1,0211	1,226	0,9680
Experimentelle Werte:						1,0355	1,0290	1,0063		
						($\pm 0,0066$)				

Tab. 3. Berechnete Isotopeneffekte. $f_{HCJ}=0,205$ mdynÅ. Alle hier nicht besonders erwähnten Kraftkonstanten besitzen die in Tab. 1 genannten Werte.

Aus den angepaßten Kraftkonstanten-Sätzen, die den experimentellen ^{13}C -Isotopeneffekt richtig wiedergeben, erhält man ungewöhnlich tiefe Werte für den D-Isotopeneffekt. Diese entsprechen den auf Grund des experimentellen C-Effektes ziemlich hoch zu wählenden Kraftkonstanten f_{HCO} . Unseres Wissens liegen alle bisher gemessenen sekundären α -Deuterium-Effekte bei S_N -Reaktionen zwischen 0,8 und 1,1 (siehe die Zusammenstellung in der vorhergehenden Arbeit² sowie weitere Referenzen^{14, 15}). Es ist wenig wahrscheinlich, daß bei der Reaktion

von CH_3J mit OH^- ganz andere Verhältnisse vorliegen.

Eine andere Möglichkeit, einen kleinen ^{13}C -Isotopeneffekt zu berechnen, ohne die Deformationskraftkonstanten f_{HCO} und f_{HCJ} zu erhöhen, besteht in der Annahme eines unsymmetrischen Kraftfeldes für den Übergangszustand, in welchem f_{CO} und f_{CJ} stark voneinander abweichen^{3, 16}. In gleicher Weise wie bei der Behandlung der Wasserstoffübertragungs-Dreizentrensysteme A...H...B¹⁷ wird hier ein Parameter x definiert, der das Ausmaß von Bin-

¹⁴ K. T. LEFFEK, Can. J. Chem. **42**, 851 [1964].

¹⁵ B. ÖSTMAN, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3163 [1965].

¹⁶ F. H. WESTHEIMER, Chem. Revs. **61**, 265 [1961]. — J. BIGEL-EISEN, Pure Appl. Chem. **8**, 217 [1964].

¹⁷ A. V. WILLI u. M. WOLFSBERG, Chem. Ind. London **1964**, 2097.

dungsbruch und Bindungsbildung im Übergangszustand beschreiben soll. In einem Extremfall ($x = 0$) ist die CJ-Bindung noch gar nicht gebrochen, während die CO-Bindung gerade gebildet wird: f_{CJ} hat den gleichen Wert wie in CH₃J, und für f_{CO} ist ein negativer Wert einzusetzen. (Das letztere bedeutet, daß der Übergangszustand ein Energiemaximum in bezug auf Δr_{CO} darstellt.) Der andere Extremfall ($x = 1$) entspricht dem CJ-Bindungsbruch als Reaktionskoordinate, wobei f_{CJ} negativ zu wählen ist, während f_{CO} bereits den Wert der stabilen Bindung besitzt. Alle dazwischenliegenden Fälle sind als Linearkombinationen der beiden Extreme zu betrachten:

$$f_{CO} = 4,5x + a(1-x) \text{ mdyn/Å}, \quad (2a)$$

$$f_{CJ} = 2,25(1-x) + b x \text{ mdyn/Å}, \quad (2b)$$

($a < 0$ und $b < 0$).

Zweckmäßigerweise hält man d [Gl. (1)] konstant, wenn man den Isotopeneffekt als Funktion von x betrachten will. Durch diese Bedingung ist die Wechselwirkungskraftkonstante f_{12} nun ebenfalls festgelegt und kann mit Hilfe von Gl. (1) aus d , f_{CO} und f_{CJ} berechnet werden. Aus dem zusätzlichen Postulat, das f_{12} sowohl für $x=0$ als auch für $x=1$ verschwinden soll (aber nicht im Bereich dazwischen), ergibt sich ein Zusammenhang zwischen d , a und b :

$$d = 2,25a = 4,50b \text{ mdyn}^2/\text{Å}^2. \quad (3)$$

In den hier ausgeführten Proberechnungen ist $d = -5,40 \text{ mdyn}^2/\text{Å}^2$ gesetzt. (Später — nach Beschaffung von weiterem experimentellem Material zum Vergleich — wären noch andere Möglichkeiten zu betrachten.)

In der ersten Gruppe der Daten in Tab. 3 (Nr. 137 – 103) sind die Isotopeneffekte für verschiedene x -Werte berechnet, wobei f_{HCO} und f_{HCJ} sowie alle anderen Kraftkonstanten (ausgenommen f_{CO} , f_{CJ} und f_{12}) konstant gehalten werden. Wie zu erwarten, steigt k_{12}/k_{13} anfänglich, durchläuft dann ein breites Maximum, um bei hohen x wieder abzusinken. Interessanterweise muß der Übergangszustand verhältnismäßig stark „unsymmetrisch“ sein, wenn wesentlich tiefere ¹³C-Isotopeneffekte als der Maximalwert erhalten werden sollen. Der D-Isotopeneffekt ändert sich nur wenig als Funktion von x , denn die Kraftkonstanten-Änderungen finden ja hierbei nicht an der Position der Isotopensubstitution statt (siehe hierzu Ref. 5). Der ¹⁸O-Isotopeneffekt ist deutlich von x abhängig, da f_{CO} mit wachsendem

x steigt. Demzufolge sinkt k_{016}/k_{018} von einem Wert wenig größer als 1 (aber noch unterhalb $\nu_{L,16}^{\pm}/\nu_{L,18}^{\pm}$ auf ca. 0,96. Bei $x = 0,90$ befindet sich ein flaches Minimum.

In der zweiten Gruppe der Daten in Tab. 3 (Nr. 142 – 115) ist für jeden x -Wert f_{HCO} so angepaßt, daß der experimentelle ¹³C-Isotopeneffekt resultiert. Die aus diesen Kraftkonstanten-Sätzen berechneten D-Isotopeneffekte liegen zwischen 0,8 und 1,1 für die x -Bereiche um 0,05 – 0,10 und um 0,85 – 0,90. Der ¹⁸O-Isotopeneffekt zeigt im wesentlichen die gleiche Abhängigkeit von x wie in der ersten Gruppe der Daten, wenn auch Abweichungen von wenigen Promille vorkommen. Einige weitere, in diesen Tabellen nicht wiedergegebenen Proberechnungen bestätigen, daß der Einfluß von f_{OH} gering ist, solange diese Kraftkonstante im Bereich ihrer wahrscheinlichen Werte bleibt. Eine Erniedrigung von 7,45 auf 7,30 mdyn/Å bewirkt eine Erhöhung von k_{016}/k_{018} um 0,03%.

In der dritten Gruppe der Daten in Tab. 3 (Nr. 198 – 202) ist $f_{COH} = 0,40 \text{ mdyn/Å}$ gesetzt und f_{HCO} wiederum auf den experimentellen C-Effekt angepaßt. Die D-Effekte sind 3 – 5% höher und die O-Effekte sind 0,6% tiefer als in den entsprechenden Rechnungen der zweiten Gruppe.

Eine mögliche gehinderte Rotation des freien Hydroxid-Ions in Lösung sollte sich hier auf k_{016}/k_{018} kaum auswirken, da der Schwerpunkt nahe beim O-Atom liegt, so daß die Trägheitsmomente von ¹⁶OH⁻ und ¹⁸OH⁻ nur wenig voneinander abweichen.

Resultate von Proberechnungen, die denjenigen der zweiten Gruppe entsprechen, sind ferner vorhanden für andere Werte von f_{CH} und f_{HCH} , nämlich 5,05 mdyn/Å und 0,36 mdyn/Å sowie 5,05 mdyn/Å und 0,525 mdyn/Å. Aus Gründen der Platzersparnis werden von diesen nur wenige Beispiele angeführt. Es sind hierbei andere Werte für f_{HCO} einzusetzen, doch die berechneten D- und O-Effekte bleiben nahezu die gleichen, da jeweils eine Änderung von f_{CH} oder f_{HCH} (– soweit sie nicht zu stark ist –) durch eine entgegengerichtete Änderung von f_{HCO} kompensiert wird.

Selbstverständlich haben die hier verwendeten x -Werte nur relative Bedeutung. Sie sind nur dann vollkommen definiert, wenn das Schwingungsproblem des Übergangszustandes immer in der gleichen Weise formuliert wird unter Beibehaltung der Geometrie und der Werte für d , f_{CH} , f_{HCH} , g und die

4 Wechselwirkungskonstanten innerhalb der CH₃-Gruppierung. Vor allem der Einfluß von *d* ist bedeutend: Bei schwach negativem *d* steigt k_{12}/k_{13} an beiden Seiten schwächer an, und das Maximum in der Mitte ist schmäler. Ein stärker negatives *d* verbreitert den *x*-Bereich des Maximums von k_{12}/k_{13} , so daß der Anstieg an beiden Seiten größer wird¹⁷.

Die Temperaturabhängigkeit des Kohlenstoff-13-Isotopeneffektes

Wie in der vorhergehenden Arbeit wird auch hier auf die für 5 Temperaturen (im Bereich von 284,6° – 331,2 °K) berechneten ¹³C-Isotopeneffekte die Methode der kleinsten Quadrate angewandt zur Berechnung der Regressionsgraden von $\ln(k_{12}/k_{13})$ in Abhängigkeit von $1/T$. Auf diese Weise erhält man ARRHENIUS-Parameter des berechneten Isotopeneffektes gemäß Gl. (4), die auf einen beschränkten Temperaturbereich anwendbar sind und sich für den Vergleich mit den ARRHENIUS-Parametern des gemessenen Isotopeneffektes eignen (siehe die Tab. 2 und 3)

$$k_{12}/k_{13} = A \cdot \exp(-\Delta \Delta E'_0 / RT) = A \cdot (AZPE).^{17a} \quad (4)$$

Die berechneten *A*-Werte sind alle etwas niedriger als der experimentelle *A*-Wert (Tab. 3), wobei der höchste gerade ungefähr eine Standard-Abweichung tiefer liegt. Die Mehrzahl der anderen befinden sich noch innerhalb der zweiten Standardabweichung. In Tab. 3 zeigen die berechneten *A*-Werte eine deutliche Abhängigkeit von *x*, – die Unterschiede sind aber nicht wesentlich größer als die Standardabweichung des bis jetzt bekannten experimentellen Wertes. Zudem können die berechneten *A*-Werte (– auch diejenigen bei *x* = 0,5 – 0,6 –) durch Wahl eines anderen *d* um 1 – 2 Promille verändert werden (vgl. z. B. Nr. 8 und 4 in Tab. 2). (Hierbei wird vorausgesetzt, daß *d* im Bereich von 0 bis ca. –8 bleibt. Noch stärker negative *d*-Werte dürfen als unrealistisch betrachtet werden.)

Die Temperaturabhängigkeit der D- und ¹⁸O-Isotopeneffekte soll in dieser Arbeit noch nicht diskutiert werden. Sobald einmal experimentelle Daten zum D-Isotopeneffekt vorliegen, dann wird es möglich sein, durch Vergleich von berechneten und experimentellen ARRHENIUS-Parametern des D-Effektes Schlüsse in bezug auf die zu verwendenden Werte für die Kraftkonstanten *f_{CH}* und *f_{HCH}* zu ziehen.

^{17a} (AZPE) bedeutet "apparent zero point energy factor"⁵.

Eine Diskussion dieser Zusammenhänge ist bereits für den Übergangszustand J...CH₃...J durchgeführt worden¹.

Schlußfolgerungen

Aus den in dieser Arbeit durchgeföhrten Proberechnungen im Vergleich zu den vorliegenden experimentellen Daten lassen sich wichtige Schlüsse von allgemeiner organisch-chemischer Bedeutung ziehen. So folgt aus dem verhältnismäßig kleinen experimentellen Wert des ¹³C-Isotopeneffektes, daß der Übergangszustand der Reaktion von CH₃J mit OH⁻ „unsymmetrisch“ sein muß, d. h. es gilt entweder *f_{CO}* > *f_{CJ}* oder *f_{CO}* < *f_{CJ}* (Abweichungen von 3,5 – 5 mdyn/Å), – sofern der bisher noch nicht gemessene D-Isotopeneffekt wirklich in den Bereich von *k_H/k_D* = 0,8 – 1,1 fällt.

Sobald einmal experimentelle Daten für alle drei Isotopeneffekte in diesem System vorliegen, kann man folgendermaßen vorgehen: Zunächst wird an Hand von Proberechnungen die Summe der Deformationskraftkonstanten *f_{HCO}* + *f_{HCJ}* (bzw. *f_{HCO}* bei festgehaltenem *f_{HCJ}*) des Übergangszustandes ermittelt, die den gemessenen D-Isotopeneffekt *k_H/k_D* richtig wiedergibt. Im nächsten Schritt werden mit Hilfe des gefundenen Resultates für *f_{HCO}* + *f_{HCJ}* die beiden *x*-Werte (zu beiden Seiten des Maximums) gesucht, die den experimentellen C-Isotopeneffekt k_{12}/k_{13} reproduzieren. Der gemessene O-Isotopeneffekt k_{016}/k_{018} im Vergleich mit den berechneten Werten sollte schließlich eine Entscheidung darüber ermöglichen, auf welcher Seite sich die „Unsymmetrie“ des Übergangszustandes befindet, d. h. welcher der beiden *x*-Werte (größer als 0,6 oder kleiner als 0,6) wirklich in Frage kommt.

So kann die Information, welche experimentelle Daten von kinetischen Isotopeneffekten zu liefern vermögen, viel besser als bisher ausgewertet werden, wenn man quantitative Proberechnungen mit Kraftkonstanten als Ausgangsdaten zum Vergleich durchführt.

Der Autor dankt Herrn Dr. MAX WOLFSBERG, Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory, für die freundliche Überlassung von Maschinenprogrammen sowie für viele wertvolle und interessante Diskussionen. Er dankt ferner dem Computer Center der „Columbia University in the City of New York“ für die Gewährung von Maschinenzeit.