

die Beziehungen zwischen der Gesamt-Transportgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der individuellen mechanistischen Schritte berechnet werden können.

Dieses Konzept wurde auf kinetische und mechanistische Studien an einigen technisch wichtigen heterogen katalysierten Reaktionen angewendet.

Wir untersuchten die Dehydrierung von Isobutan und n-Butan (an) zu Isobuten bzw. Buten (en) an Chromoxid/Aluminiumoxid-Katalysatoren in einem Differentialdurchflußreaktor. Die Geschwindigkeit des unidirektionalen Übergangs von Kohlenstoffatomen wurde an  $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindungen gemessen. In beiden Fällen ließ sich die Geschwindigkeit in folgender Form angeben:

$$v = v_+ \left( 1 - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{en}}}{p_{\text{an}} K} \right)$$

$v_+$  ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion, bezogen auf den Kohlenstofftransfer,  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{an}}$  und  $p_{\text{en}}$  sind Partialdrucke,  $K$  ist die Gleichgewichtskonstante. Bei der Dehydrierung von Isobutan kann  $v_+$  als einfacher Quotient vom Langmuir-Hinshelwood-Typ angegeben werden; bei n-Butan ist dafür ein komplizierterer Ausdruck erforderlich. Eine mechanistische Interpretation dieser Werte ergibt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (oder Schritte) der Reaktion sich im Kohlenstoffskelett der beteiligten Spezies abspielt.

Die Oxidation von  $\text{SO}_2$  wurde in einem Umlaufreaktor über einem Vanadiumpentoxid-Katalysator mit  $^{35}\text{S}$  als Markierung untersucht. Es gelang nicht, das Ergebnis analog den Ergebnissen bei den Butanen auszudrücken. Offenbar sind bei niedrigen  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen Reaktionen des Schwefels geschwindigkeitsbestimmend, während bei höheren Konzentrationen die Adsorption von Sauerstoff an Bedeutung gewinnt.

Die beschriebene Technik sollte bei Versuchen zur Entwicklung von Katalysatoren und bei reaktionskinetischen Untersuchungen nützlich sein.

[GDCh-Ortsverband Nord-Württemberg, am 9. Juli 1970 in Stuttgart] [VB 256]

[\*] Prof. Dr. J. Happel  
School of Engineering and Science,  
Department of Chemical Engineering  
New York University  
Bronx, N. Y. 10453 (USA)

## Genaue MO-Berechnungen der chemischen Reaktivität

Von Michael J. S. Dewar[\*]

Während die Struktur von Molekülen experimentell bestimmt werden kann, gibt es keine Möglichkeit, bei einer chemischen Reaktion die Zwischenstufen direkt zu beobachten. Ein Verfahren, mit dem sie sich theoretisch erfassen lassen, wäre daher ein nützliches Hilfsmittel des Chemikers bei Studien über Reaktionsmechanismen und chemische Reaktivität.

Um praktischen Wert zu haben, müssen solche Rechnungen sowohl genau als auch zuverlässig sein. Da die quantenmechanischen Ansätze bisher nur Näherungswerte liefern, müssen diese zunächst an experimentellen Werten geprüft werden, z.B. bei Systemen wie normalen Molekülen, bei denen Experimentalwerte verfügbar sind. Solange die berechneten Eigenschaften nicht mit „chemischer“ Genauigkeit (d.h. Fehlern in der Größenordnung: Dissoziations-

energien  $\pm 1$  kcal/mol; Bindungslängen  $\pm 0.01$  Å; Bindungswinkel  $\pm 1^\circ$ ; Valenzkraftkonstanten  $\pm 10\%$ ) wiedergegeben werden können, sind entsprechende Berechnungen von Potentialoberflächen und Reaktionswegen sinnlos. Es ist auch nötig, daß sich die Rechnungen für Systeme durchführen lassen, die groß genug sind, um chemisch interessant zu sein. Da in solchen Fällen mehrere tausend Punkte auf der Potentialoberfläche berechnet werden müssen, um den Reaktionsverlauf festzulegen, darf jede Einzelrechnung nur Sekunden statt Stunden oder auch Minuten dauern, weil sonst die Kosten der Rechnung in keinem akzeptablen Verhältnis zu ihrem chemischen Wert stehen.

Bis vor kurzem genügte keines der verfügbaren Verfahren (ab-initio-SCF-, CNDO/2-, erweiterte Hückel-Methode) diesen Erfordernissen; die Fehler speziell bei den Dissoziationsenergien lagen in der Größenordnung von 1000 kcal/mol. Ab-initio-Rechnungen zumal sind wegen des hohen Zeitaufwandes praktisch nicht durchzuführen; man geht deshalb gewöhnlich von einer angenommenen Molekülgeometrie aus — eine untragbare Vereinfachung, die grobe Fehler bewirkt.

Wir haben nun eine halbempirische SCF-MO-Methode (MINDO/2) entwickelt, welche die geforderten Bedingungen schon recht gut erfüllt und für eine Reihe einfacher chemischer Vorgänge ermutigende Resultate ergeben hat, z.B. Rotationsbarrieren bei Äthylen und Kumulen, Valenztautomerie bei Cyclobutadien und Diphenylcyclobutadien, Inversion von wannenförmigem Cyclooctatetraen zu einer anderen Wannenform sowie Bindungswechsel in diesem Molekül; Übergang des Cyclohexans von der Sessel- in die Wannenform, Wasserstoffabspaltung aus Methan durch Methylradikale, Einschlebung von Kohlenstoffatomen in Olefine unter Bildung von Allenen. Im letztgenannten Fall erklären unsere Rechnungen die Tatsache, daß angeregte Kohlenstoffatome ( $^1\text{S}$ ) nötig zu sein scheinen, sowie den Befund, daß sich das intermediäre Cyclopropyl-Carben nicht umlagert, wenn es auf anderm Weg erzeugt wird.

Das ausgereifteste Anwendungsbeispiel ist bis jetzt die Berechnung der Cope-Umlagerung des Biallyls, bei der wir nicht nur richtig voraussagen konnten, daß der Übergangszustand mit „Sesselform“ stabiler ist als mit „Wannenform“, sondern auch die Energiedifferenz richtig errechnen konnten (ber. 6.6 kcal/mol, gef. 5.7 kcal/mol). Auch unsere Berechnungen der Energiedifferenz zwischen Konformeren im sesselförmigen Übergangszustand mit äquatorialem axialem Methylsubstituenten waren richtig (ber. 2.0 kcal/mol, gef. 1.5 kcal/mol). Ferner bestätigten wir, daß die Energiedifferenz zwischen den Übergangszuständen in Sessel- oder Wannenform allein von einer antibindenden 2,5-Wechselwirkung in der Wannenform herrührt. Diese Rechnung gab nicht nur die Ergebnisse von zwei eingehenden experimentellen Untersuchungen wieder, sondern lieferte auch zusätzliche Einsichten in den Mechanismus, und das bei viel geringeren Kosten (ein Monat Arbeitszeit für eine Person + 5 Stunden Computerzeit (CDC 6600), d.h. weniger als 20000 DM).

Unsere gegenwärtige Prozedur ist zwar noch keinesfalls perfekt, doch sind die Entwicklungsarbeiten auch noch nicht abgeschlossen. Diese Art des Vorgehens scheint derzeit am aussichtsreichsten zu sein und wird wahrscheinlich bald ein wertvolles Werkzeug für die Chemie werden.

[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 12. Juni 1970 in Freiburg] [VB 255]

[\*] Prof. Dr. M. J. S. Dewar  
Department of Chemistry  
The University of Texas at Austin  
Austin, Texas 78712 (USA)