

Laserspektroskopische Untersuchungen und
quantenmechanische Berechnungen zum
Mechanismus von nucleophilen
ipso-Substitutionsreaktionen in molekularen
Aggregaten

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Peter A. Günther

aus Goldbach

November 1998

1. Gutachter: Prof. Dr. Baumgärtel
2. Gutachter: Prof. Dr. Illenberger

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1998

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	5
2	Molekulare Aggregate	9
2.1	Intermolekulare Wechselwirkungen	10
2.2	Relaxationsprozesse	13
2.2.1	Die van der Waals-Fragmentation	14
2.2.2	Elektronentransfer-Reaktionen	14
2.2.3	Protonentransfer-Reaktionen	15
2.2.4	Chemische Reaktionen	16
3	Experimentelle Methoden	17
3.1	Erzeugung von van der Waals-Clustern im Molekularstrahl	17
3.2	Resonante 2-Photonen Ionisation	21
3.3	Die Apparatur	22
3.3.1	Die Lichtquelle	23
3.3.2	Aufbau	24
3.3.3	Probenzuführung	24
3.3.4	Das Massenspektrometer	25
4	Theoretische Grundlagen der <i>ab initio</i>-Quantenchemie	27
4.1	Was versucht die <i>ab initio</i> -Quantenchemie?	28
4.2	Hartree-Fock Methoden	30
4.2.1	Grundlagen des HF-Verfahrens	31
4.2.2	Ritz-Theorem und Variationsprinzip	32
4.2.3	Lineare Variation	33

4.2.4	Die Hartree-Fock Gleichung	34
4.2.5	Die Anwendung von self-consistent fields (SCF)	36
4.3	Die Bedeutung der Basisfunktionen	37
4.4	Die Korrelationsenergie	38
4.4.1	<i>Møller-Plesset</i> Störungstheorie	39
4.4.2	Konfigurationswechselwirkung	39
4.5	<i>Ab initio</i> -Berechnungen von van der Waals Clustern	40
5	Aromatische Substitutionsreaktionen	43
5.1	Elektrophile Substitutionen	43
5.2	Nucleophile Substitutionen	45
5.2.1	Additions-Eliminations-Mechanismus	45
5.2.2	Eliminations-Additions-Mechanismus	46
5.2.3	Substitutionsreaktionen in van der Waals-Clustern	46
6	Ergebnisse	49
6.1	Meta-Difluorbenzol	50
6.1.1	Geometrien der meta-Difluorbenzol·NH ₃ - und meta-Difluorbenzol·(NH ₃) ₂ -Cluster	50
6.1.2	Spektroskopische Ergebnisse von meta-Difluorbenzol	59
6.1.3	Diskussion	67
6.2	Ortho-Difluorbenzol	73
6.2.1	Geometrien der ortho-Difluorbenzol·(NH ₃) ₂ -Cluster	73
6.2.2	Spektroskopische Ergebnisse von ortho-Difluorbenzol	78
6.2.3	Diskussion	84
6.3	Para-Difluorbenzol	86
6.3.1	Geometrien der para-Difluorbenzol·(NH ₃) ₂ -Cluster	86
6.3.2	Spektroskopische Ergebnisse von para-Difluorbenzol	89
6.3.3	Diskussion	97
6.4	Chlorfluorbenzole	100
6.4.1	Meta-Chlorfluorbenzol	100
6.4.2	Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Reaktionsverhalten der Difluorbenzole und der Chlorfluorbenzole	107
6.4.3	Reaktionsmechanismus	111

7 Zusammenfassung	115
A Abkürzungsverzeichnis	119
B Berechnete Strukturparameter des neutralen Clusters <u>6</u>	121
C Berechnete Strukturparameter des kationischen Clusters <u>9</u>	123
D Detaillierte Darstellung des Versuchsaufbaus	125
Literaturverzeichnis	127

Kurzfassung der Ergebnisse

In dieser Arbeit werden experimentelle Untersuchungen von nucleophilen Substitutionsreaktionen und quantenchemische Strukturbestimmungen von molekularen Aggregaten vorgestellt. Ziel ist es, detaillierte Informationen sowohl über die Größe, als auch über die Struktur von Clustern zu erhalten, in denen nucleophile Substitutionsreaktionen ablaufen.

Der erste Teil beschreibt die Experimente, die an gemischten van der Waals-Aggregaten durchgeführt werden. Dazu werden in einem Überschallexpansion Cluster der Difluorbenzole und Ammoniak erzeugt und mit Hilfe der resonanten Zweiphotonenanregung ionisiert. Die entstehenden Kationen werden in einem Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen. Anhand der beobachteten charakteristischen Spektren können auftretende Solvatationseffekte und Größenselektivitäten nachgewiesen werden.

Als weitere Aufgabe dieser Arbeit sollen ab initio-Berechnungen zur Strukturbestimmung der van der Waals-Cluster durchgeführt werden. Mit den daraus erhaltenen geometrischen Strukturen sollen erstmals auch Aussagen zur Speziesselektivität dieser Substitutionsreaktionen abgeleitet werden. Durch den Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Resultaten der quantenchemischen Berechnungen, werden neue Erkenntnisse zum Reaktionsverhalten und Reaktionsmechanismus der Clustersysteme erwartet.

Aus den experimentellen Ergebnissen läßt sich klar erkennen, daß die Substituentenstellung der Fluoratome am Aromaten keine Unterschiede im Reaktionsverhalten der ionisierten Cluster bewirken. Für alle drei Difluorbenzole werden sowohl das Fluoranilin-Kation, als auch das Ammoniakdimer-Kation als Reaktionsprodukte eines gemeinsamen Precursors $1,n\text{-Difluorbenzol}\cdot(\text{NH}_3)_2^+$ nachgewiesen. Aus den quantenchemischen Geometrieoptimierungen der untersuchten Clustersysteme werden verschiedene stabile Aggregat-Isomere und deren Bindungsenergien erhalten.

ABSTRACT

This work presents experimental investigations of nucleophilic substitution reactions and quantummechanical structure optimizations of molecular aggregates. This studies are performed to reveal detailed informations for the size and species selectivity of nucleophilic substitutions.

The first part deals with experiments on mixed van der Waals aggregates. In a supersonic jet clusters of difluorobenzene and ammonia are prepared and ionized via resonant two-photon absorption (R2PI). In a time-of-flight mass spectrometer the produced cations are detected. By this method the influence of solvation and size dependence is characterized.

The second part deals with ab initio HF calculations on 1,n-difluorobenzene·NH₃ and 1,n-difluorobenzene·(NH₃)₂ and the corresponding cations. Structures of the van der Waals clusters were fully minimized for inter- and intramolecular degrees of freedom. The results of these calculations are expected to deliver new aspects of the role of isomers of clusters in nucleophilic substitution reactions. We evaluated different stable cluster isomers which could be responsible for the substitution reaction.

The most important results of the substitution reactions in ionized difluorobenzene/ammonia clusters may be summarized as follows: The reactivity does not depend on the position of the two fluoro-substituents at the aromatic ring. With all of the three difluorobenzenes a fluoroaniline cation and a ammonia dimer cation are observed as the products of the same precursor 1,n-difluorobenzene·(NH₃)₂⁺.

Mit pauschaler Genehmigung des Vorsitzenden des Fachbereichsrates des Fachbereichs Chemie vom 30.4.1976 wurden einige Teilergebnisse dieser Arbeit vorzeitig veröffentlicht, bzw. zur Veröffentlichung eingereicht:

Role of Isomers of Aggregates of 1,3-Difluorobenzene and Ammonia in Nucleophilic Substitution Reactions, P. A. Günther and H. Baumgärtel, Poster, vorgestellt auf der Tagung „Cluster - Surface Interactions“ in Cargese (Corsica), Mai 1998.

About the Mechanism of Nucleophilic Ipso Substitution Reactions in molecular Aggregates of Aromatic Cations, P. A. Günther, S. Ring and H. Baumgärtel, eingereicht 1998.

Lebenslauf

Name	Peter Anton Günther
Geburtsdatum	25.07.1967
Geburtsort	Goldbach
Familienstand	verheiratet, 1 Kind
1974 - 1978	Besuch der Grundschule in Goldbach
1978 - 1987	Besuch des Kronberg-Gymnasiums in Aschaffenburg
1987	Erlangung der allgemeinen Hochschulreife
1987 - 1989	Zivildienst
1989 - 1990	Studium der Chemie an Universität Freiburg i. Br.
1990 - 1995	Studium der Chemie an Universität Würzburg
1994 - 1995	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg bei Prof. Kiefer Thema: „Raman- und Kontinuums-Resonanz-Raman- Streuung an matrixisolierten Molekülen“
1995	Chemie-Diplom
November 1995	Beginn der Doktorarbeit bei Prof. H. Baumgärtel an der FU Berlin Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der FU Berlin

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Helmut Baumgärtel für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, seine jederzeit gewährte Unterstützung, viele anregende Diskussionen und sein stetes Interesse am Gelingen dieser Arbeit.

Allen Mitgliedern des Instituts danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und ihre Bereitschaft zu sachkundiger Hilfe. Herrn Biller sei gedankt für die stets schnelle und unkomplizierte Hilfe bei allen apparativen und organisatorischen Problemen.

Herrn Dr. Sven Ring gilt mein herzlicher Dank für die Einführung in die experimentellen Methoden an der von Ihm aufgebauten Molekularstrahl-Apparatur.

Herrn Dr. K.-M. Weitzel sei für seine Diskussionsbereitschaft bei allen auftauchenden Fragen gedankt.

Die Bewältigung der \LaTeX , *molecular modeling*- und Netzwerkangelegenheiten sind den zahlreichen Hilfestellung von Dr. Holger Busse und Dr. Markus Oppel zu verdanken.

Dr. Constanze Donner, Steffi Kirste, Clausi Schröter, Petra Tegeder, Judith Langer, Frank Brüning und Dr. Fritz Weik und natürlich meinem „Business“- Partner Oli Valet sei für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre besonders gedankt.

Dr. Markus Lankers und nochmals Frau Dr. Constanze Donner danke ich für die Korrektur der schriftlichen Arbeit und vielen erfreulichen Diskussionen.

Besonders herzlich zu Dank verpflichtet bin ich meiner Frau Kristin Günther. Sie hielt mir immer den Rücken frei und ermöglichte somit erst das Gelingen dieser Arbeit.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des SFB 337 durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft möchte ich mich ebenfalls bedanken.