

Kapitel 5

Aromatische

Substitutionsreaktionen

In der organischen Chemie ist der Reaktionstyp der Substitutionsreaktionen sehr zahlreich und weitverbreitet. Dabei ist bekannt, daß die Wahl des Lösungsmittels (*Solvathülle*) den Reaktionsmechanismus und die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich beeinflussen können. Mit Gasphasenexperimenten lassen sich Substitutionsreaktionen der isolierten Reaktionspartner durchführen, deren Geschwindigkeitsraten um 10 bis 15 Größenordnungen über denen der entsprechenden Reaktionen in Lösungen liegen [96]. Durch spektroskopische Untersuchungen von van der Waals-Clustern, die als Bindeglied zwischen Lösung und Gasphase betrachtet werden können, ergibt sich die Möglichkeit Solvatationseinflüsse auf einzelne Reaktionen gezielt zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit sollen nun mit Hilfe der Molekularstrahltechnik Substitutionsreaktionen unter definierten Mikrosolvatationsbedingungen durchgeführt werden.

Bei aromatischen Substitutionen werden prinzipiell zwei Reaktionstypen unterschieden je nachdem, ob die den Aromaten angreifende Spezies ein elektrophiles Teilchen (Lewis-Säure) oder ein nucleophiles Teilchen (Lewis-Base) ist.

5.1 Elektrophile Substitutionen

In der kondensierten Phase sind eine Vielzahl von Reaktionen mit verschiedenen elektrophilen Teilchen, die einen aromatischen Ring angreifen, bekannt. Unter-

suchungen von Olah [97] und Ridd [98] stützen die These, daß der eigentlichen Substitutionsreaktion ein π -Komplex vorgelagert ist. Eine allgemeine Darstellung des Reaktionsmechanismus wird in Abb. 5.1 gezeigt.

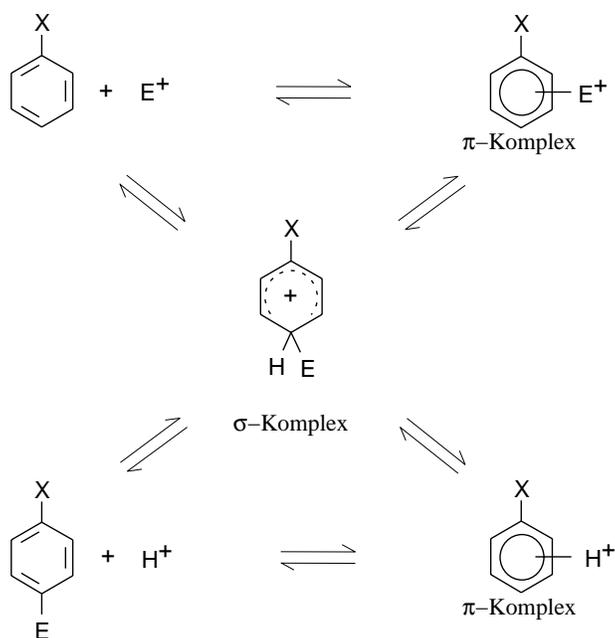


Abbildung 5.1: Reaktionsschema der elektrophilen aromatischen Substitution [99].

Als erster Schritt erfolgt eine Komplexierung des Elektrophils durch die π -Elektronen des Aromaten. Dieser sogenannte π -Komplex kann - muß aber nicht - direkt am Substitutionsmechanismus beteiligt sein. Die π -Komplexbildung erfolgt in der Regel schnell, reversibel und meist mit kleinen Gleichgewichtskonstanten [99]. Bei diesem Donor-Akzeptor-Komplex wird von den π -Elektronen des aromatischen Ringes Elektronendichte auf das Elektrophil übertragen. Damit die Substitution erfolgen kann, muß zunächst ein σ -Komplex (auch *Wheland-Komplex* [100, 101] oder besser Arenium-Ion genannt [102]) gebildet werden. Mit σ -Komplex wird hier ein Intermediat beschrieben, in dem ein C-Atom sowohl mit dem Elektrophil, als auch mit der Abgangsgruppe jeweils eine Bindung eingeht. Dieses Zwischenprodukt ist ein Cyclohexadienyl-Kation, welches elektronisch equivalent mit einem Pentadienylkation ist.

5.2 Nucleophile Substitutionen

Die Hauptmechanismen der nucleophilen Substitutionen an gesättigten Verbindungen sind bei der Substitution von aromatischen Ringen nicht anzutreffen. Aufgrund der Geometrie des Benzolrings ist ein Rückseitenangriff vom S_N2 -Typ nicht möglich. Auch ein S_N1 -Mechanismus ist auszuschließen, da hierbei ein energetisch sehr ungünstiges Phenylkation entstehen müßte. Das gebildete Carbokation wäre in einem sp^2 -Orbital lokalisiert das orthogonal zum π -System steht und dadurch keine Stabilisierung erfahren kann.

Dennoch sind mehrere Mechanismen, die eine nucleophile aromatische Substitution zur Folge haben bekannt. Unter ihnen befinden sich Substitutionen mit Aryldiazoniumionen als Synthese-Intermediaten [103], die in der Regel durch die Umsetzung von Anilin mit Salpetriger Säure präpariert werden [104]. Auch werden seit langem nucleophile aromatische Substitutionen mit organometallischen Übergangszuständen beschrieben. So sind zum Beispiel Kupfer(I)-katalysierte Umsetzungen von halogenierten Aromaten mit verschiedenen Nucleophilen bekannt [105]. Desweiteren existieren radikalische aromatische Substitutionsreaktionen. Als Beispiel hierfür kann die Synthese von Biarylen aufgeführt werden [106].

Für die vorliegende Arbeit von größerem Interesse sind der Additions-Eliminations-Mechanismus und der Eliminations-Additions-Mechanismus, die im folgenden näher beschrieben werden.

5.2.1 Additions-Eliminations-Mechanismus

In der Lösungsschemie erfolgt eine nucleophile Substitution am Aromaten nur bei Anwesenheit stark elektronenziehender Substituenten in ortho- und/oder para-Stellung zur Abgangsgruppe. Sie wirken derart, daß sie die Elektronendichte des Benzolrings herabsetzen und damit den Angriff des Nucleophils erleichtern. Das intermediäre Pentadienyl-Anion wird dabei durch Resonanz zu stabilisiert. Beim Additions-Eliminations-Mechanismus erfolgt der Angriff des Nucleophils in ein unbesetztes π^* -Orbital. Dadurch wird eine Bindung an den aromatischen Ring ohne Abspaltung eines Substituenten ermöglicht (siehe Abb. 5.2).

Erfolgt der Angriff in ipso-Stellung zu einer potentiellen Abgangsgruppe kann

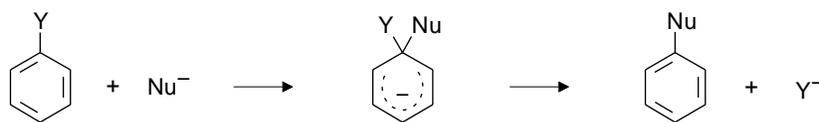


Abbildung 5.2: Reaktionsmechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution [99].

in einem zweiten Schritt die Abgangsgruppe abgespalten werden. In nucleophilen aromatischen Substitutionen stellt die Bildung des Additions-Intermediates den geschwindigkeitesbestimmenden Schritt dar; der Bindungsbruch zur Abgangsgruppe beeinflusst die Geschwindigkeit in der Regel nicht.

5.2.2 Eliminations-Additions-Mechanismus

Bei der Behandlung mit sehr starken Basen (z.B. Natriumamid, NaNH_2) reagieren Halogenbenzolen nach einem Eliminations-Additions-Mechanismus (auch *Arin*- Mechanismus genannt). Durch schrittweise Dehydrohalogenierung über ein intermediäres Phenyl-Anion entsteht ein stark gespanntes, hochreaktives Arin (1,2-Dehydrobenzol).

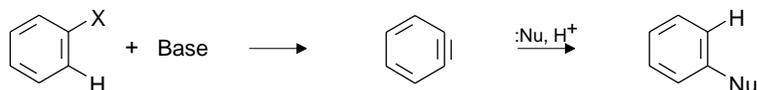


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Arin-Mechanismus [99].

Das als Intermediat auftretende Arin konnte in einer inerten Matrix bei sehr tiefen Temperaturen spektroskopisch beobachtet werden [107].

5.2.3 Substitutionsreaktionen in van der Waals-Clustern

Klassische Nucleophile Substitutionsreaktionen an aliphatischen Verbindungen der Form



wurden in negativen molekularen Aggregaten erst vor kurzem von Lehmann an Halogenmethanen in binären *van der Waals*-Clustern untersucht [108, 109]. Hier-

bei wurden, nach selektiver dissoziativer Elektronenanlagerung monochromatischer Elektronen in einer Komponente des Clusters, das Nucleophil X^- und mit der zweiten Komponente RY als Substratmolekül zur Reaktion gebracht. Voraussetzung ist, daß in der zweiten Komponente keine Elektronenanlagerung stattfindet.

Ziel dieser Arbeit ist es dagegen, Substitutionsreaktionen von Solvatmolekülen an Radikalkationen aromatischer Moleküle zu untersuchen. Diese Radikalkationen wurden bereits in der kondensierten Phase als Zwischenprodukte beobachtet. Radikalische Aromaten können dabei aus photochemischer Aktivierung, Elektrooxidationen oder durch Elektronentransfer durch stark oxidierende Reagentien, wie z.B. NO_2 resultieren [7]. Der Elektronentransfer-Mechanismus in vielen organischen photochemischen Reaktionen ist eng verwandt mit dem der Ionen-Molekül-Reaktionen in Clustern [17]. Entgegen anfänglicher Hypothesen, daß Radikalkationen eine hohe Stabilität gegenüber dem Angriff nucleophiler Reagenzien besitzen, konnten immer mehr Beispiele für die Reaktionen von Radikalkationen mit Nucleophilen gefunden werden [110]. Aufgrund dieser Reaktionen wurden theoretische Analyse der energetischen und dynamischen Reaktionsbedingungen von Shaik und Pross vorgenommen [111].

Van der Waals-Cluster dienen bei diesen Untersuchungen als Modell für den Übergang von der Gasphase zur kondensierten Phase [112, 113]. Molekulare Aggregate können als mikroskopische Modelle betrachtet werden bei denen ein Reagenz in definierter Weise von Solvatmolekülen umgeben werden [13]. Dies ist von besonderer Bedeutung, da Solvatationseffekte in der flüssigen Phase die Reaktivität der Teilchen entscheidend beeinflussen [96]. Andererseits werden Untersuchungen in Lösung, z.B. durch mehrerer beteiligter ET-Prozessen und geringer Ausbeuten, erheblich erschwert [7]. Selbst in kleinen und einfachen „solute-solvent“-Systemen konkurrieren i.d.R. mehrere Prozesse miteinander; hierbei bestimmen die Solvations-Parameter entscheidend das Verzweigungsverhältnis [15].

In den meisten Clustern wird der Hauptreaktionspfad durch die Evaporation eines oder mehrerer Moleküle des ursprünglichen Clusters beschrieben [16, 17]. Die Evaporation hängt hierbei entscheidend von der durch die Laseranregung zugeführten Überschussenergie ab. Daneben treten aber auch verschiedene Reaktionskanäle auf; u.a. konnte gezeigt werden, daß bei bimolekularen S_N -Reaktionen

eine neue Bindung aufgebaut wird, während ein Atom oder ein Molekül abgespalten werden [16, 17].

Die erste nucleophile Substitutionsreaktion an aromatischen Radikalkationen im Molekularstrahl wurde am System Fluorbenzol/Methanol von Brutschy *et al.* erstmals gefunden. Hierbei konnte mittels resonanter Zwei-Photonenionisation (R2PI) eine nucleophile Austauschreaktion induziert und ein Anisolkation als Reaktionsprodukt beobachtet werden [114]. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden weitere Substitutionsreaktionen an den Systemen Fluorbenzol/ CD_3D [10], Fluorbenzol/ NH_3 , Chlorbenzol/ NH_3 [11, 16, 115] und disubstituierte Fluorchlorbenzole/ NH_3 [15, 20] untersucht. Es zeigte sich, daß zwischen den Reaktionskanälen der (1:1)- und der (1:2)-Aggregate, sowie zwischen der Halogenabspaltung von Fluor und Chlor unterschieden werden kann. Die Untersuchungen an Fluorbenzol, Chlorbenzol und den Chlorfluorbenzolen zeigten in Übereinstimmung mit Gasphasenexperimenten [7, 116], daß eine Substitution von Fluor nur in (1:2)- oder höheren Aggregaten unter Abspaltung von HF, die Substitution von Chlor bereits im (1:1)-Aggregat unter Abspaltung eines Chlorradikals beobachtet werden kann. Eine Erklärung dieser beobachteten Reaktionen anhand mechanistischer Überlegungen erwies sich aufgrund der fehlenden Informationen zu den Aggregatstrukturen als sehr schwierig.