

**FT-ICR massenspektrometrische Untersuchungen:
Gasphasen-Reaktivität ionisierter Halogenalkene
gegenüber Nukleophilen**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Fakultät für Chemie
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Michael Büchner

Bielefeld 2000

F ür A ndrea
und Sarah

1. Berichterstatter:	Prof. em. Dr. H.-Fr. Grützmaker
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Schoeller
Tag der Abgabe:	19. September 2000
Tag der mündlichen Prüfung:	27. Oktober 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1996 bis September 2000 unter der Leitung von Herrn Prof. em. Dr. H.-Fr. Grützmaker an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld durchgeführt.

Meinem akademischen Lehrer Herrn **Prof. em. Dr. H.-Fr. Grützmaker** danke ich herzlich für die Überlassung des Themas, die zahlreichen hilfreichen Diskussionen und Denkanstöße sowie das Interesse, das er dieser Arbeit stets entgegen gebracht hat.

Herrn M. Terrey danke ich für die technische Hilfe bei dem Umgang mit den Massenspektrometern. Herrn Dr. U. Neuert danke ich für die Lösung von EDV-Problemen. Herrn G. Lipinski und Herrn P. Meester danke ich für die Aufnahmen der NMR-Spektren.

Bei Herrn Prof. Dr. H. Zipse von der Ludwig-Maximilian Universität München bedanke ich mich sehr herzlich für die freundliche Aufnahme während meines Gastaufenthaltes sowie der gemeinsamen Durchführung zahlreicher quantenchemischen Berechnungen.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Organische Chemie I danke ich für die gute Zusammenarbeit und die freundliche Arbeitsatmosphäre. Überdies gilt mein Dank Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Kuck für seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Meinen Eltern danke ich, die mir das Studium ermöglicht haben.

„**A**tter og fram, der er lige langt;
ud og ind, det er lige trangt.“

H. Ibsen: Peer Gynt, 2. Akt

„**V**orwärts und rückwärts ist gleich weit,
außen oder innen ist gleich nah.“

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Zielsetzung und Arbeitsplanung	3
2. Grundlagen zu massenspektrometrischen Untersuchungen von Ion/Molekül-Reaktionen	6
2.1 Unimolekulare Zerfallsprozesse	6
2.2 Bimolekulare Ion/Molekül-Reaktionen	10
2.3 Grundlagen der FT-ICR-Massenspektrometrie	16
2.4 Grundlagen zur Auswertung der Kinetiken von Ion/Molekül-Reaktionen	24
2.5 Gasphasentitrationsen	29
3. Grundlagen theoretischer Methoden zur Berechnung von Molekülen	31
3.1 Einleitung	31
3.2 Dichtefunktional-Theorie	32
3.3 Berechnung der Bildungsenthalpien aus <i>ab initio</i> Rechnungen	35
4. Reaktionen von 2-Halogenpropen-, 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen- und Brombuten-Radikalkationen mit Ammoniak	38
4.1 Einleitung	38
4.2 Abschätzung der Reaktionsenthalpien der Reaktionen von 2-Halogenpropen- und 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkationen mit Ammoniak	39
4.3 Reaktionen von 2-Halogenpropen-Radikalkationen mit Ammoniak	42
4.4 Reaktionen von 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkationen mit Ammoniak	52
4.5 Berechnung der Reaktionsenthalpien der Reaktionen von 2-Halogenpropen- und 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkationen mit NH ₃	58
4.6 Reaktionen von Brombuten-Radikalkationen mit Ammoniak	67

5. Reaktionen von Bromalken-Radikalkationen mit aliphatischen Aminen	78
5.1 Einleitung	78
5.2 Reaktionen von 2-Bromalken-Radikalkationen mit Methylamin	80
5.3 Reaktionen von 2-Bromalken-Radikalkationen mit Ethylamin	89
5.4 Reaktionen von 2-Bromalken-Radikalkationen mit Dimethylamin	95
5.5 Zusammenfassende Diskussion	98
6. Reaktionen von 2-Halogenpropen-, 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen- und Brombuten-Radikalkationen mit aliphatischen Alkoholen	99
6.1 Einleitung	99
6.2 Reaktionen von 2-Halogenpropen-Radikalkationen mit aliphatischen Alkoholen	103
6.3 Reaktionen von 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkationen mit aliphatischen Alkoholen	114
6.4 Berechnung der Reaktionsenthalpien der Reaktionen von 2-Halogenpropen und 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkationen mit Methanol	119
6.5 Reaktionen von Brombuten-Radikalkationen mit Methanol	131
7. Reaktionen von 2-Chlorethen- und 2-Brompropen-Radikalkationen mit Methylmercaptan	139
8. Reaktionen von Halogenethen- und 2-Halogenpropen-Radikalkationen mit <i>tert.</i>-Butylmethylether und Trimethylsilylmethylether	143
8.1 Einleitung	143
8.2 Reaktionen der Halogenethen- und 2-Halogenpropen -Radikalkationen mit <i>tert.</i> -Butylmethylether	144
8.3 Reaktionen der Halogenethen- und 2-Halogenpropen -Radikalkationen mit Trimethylsilylmethylether	149

9. Untersuchung von Ion/Molekül-Reaktionen von Ionen aus <i>tert.</i>-Butylmethylether und Trimethylsilylmethylether	154
9.1 Einleitung	154
9.2 Massenspektren und MIKE-Spektren von MTBE und MTSE	155
9.3 Reaktionen von $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{OCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+-\text{OCH}_3$	161
9.4 Reaktionen von protoniertem MTBE und MTSE	170
9.5 Zusammenfassende Diskussion	179
10. Zusammenfassung	180
11. Experimenteller Teil	183
11.1 Massenspektrometrie	183
11.2 MIKE-Massenspektrometrie	183
11.3 CA-Massenspektrometrie	183
11.4 FT-ICR-Massenspektrometrie	184
11.5 <i>Ab initio</i> Berechnungen	186
11.6 Synthesevorschriften	187
12. Anhang	188
12.1 Isodesmische Reaktionen zur Abschätzung der Reaktionsenthalpien der Reaktionen von $\mathbf{1}^+$, $\mathbf{2}^+$, $\mathbf{3}^+$, $\mathbf{4}^+$ und $\mathbf{5}^+$ mit NH_3 oder CH_3OH	188
12.2 <i>Ab initio</i> Rechnungen der Reaktionen von $\mathbf{1}^+$, $\mathbf{2}^+$, $\mathbf{4}^+$, $\mathbf{5}^+$, $\mathbf{7}^+$, $\mathbf{8}^+$ und $\mathbf{9}^+$ mit NH_3 bzw. CH_3OH	195
12.3 Isodesmische Reaktionen zur Abschätzung der Reaktionsenthalpien der Reaktionen von $\mathbf{1}^+$, $\mathbf{2}^+$, $\mathbf{4}^+$, $\mathbf{5}^+$, $\mathbf{7}^+$, $\mathbf{8}^+$ und $\mathbf{9}^+$ mit CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ oder CH_3SH	279
12.4 Isodesmische Reaktionen zur Abschätzung vertikaler Ionisierungsenergien	284
13. Literaturverzeichnis	288

1. Einleitung

Radikalkationen sind wichtige Intermediate bei zahlreichen chemischen und biologischen Prozessen^[1-10]. Beispiele hierfür sind die Photosynthese^[1], Polymerreaktionen^[11], die Chemie im interstellaren Raum^[12] und organische Synthesen wie beispielsweise durch Elektronentransfer induzierte anti-Markownikow-Additionen^[13], Radikalkationen Diels-Alder Reaktionen^[9] und nukleophile Substitutionsreaktionen^[14]. Radikalkationen lassen sich radiochemisch^[15], elektrochemisch^[16], photochemisch^[17] oder chemisch erzeugen.

Organische Radikalkationen besitzen aufgrund ihres ungepaarten Elektrons im allgemeinen eine hohe Reaktivität, so daß sie in Lösung eine geringe Lebensdauer aufweisen und selten direkt isoliert werden können.^[18] Daher sind zahlreiche spektroskopische und spektrometrische Methoden entwickelt und angewendet worden, um strukturelle Eigenschaften von Radikalkationen in der Gasphase und kondensierter Phase abzuleiten.^[19]

Organische Radikalanionen weisen ebenfalls ein ungepaartes Elektron auf und sind folglich sehr reaktiv. Auch diese Spezies weisen eine geringe Lebensdauer auf. Alkylhalogen-Radikalanionen dissoziieren beispielsweise leicht in das entsprechende Alkyl-Radikal und das Halogen-Anion.^[20] Weiterhin sind Radikalanionen gute Oxidationsmittel und reagieren leicht durch Deprotonierung mit geeigneten Substraten.

Charakteristische unimolekulare Reaktionen organischer Radikalkationen sind beispielsweise Fragmentierungen, cis-/trans-Isomerisierungen, Umlagerungen und Cycloreversionen. Beispiele für bimolekulare Reaktionen sind Dimerisierungen, „spin labeling“, nukleophile Anlagerungen, Disproportionierungsreaktionen, Elektronentransfer, Atom- bzw. Gruppentransferreaktionen und Kopplungen. Eine gute Übersicht mit zahlreichen Beispielen befindet sich in einem Übersichtsartikel von Roth.^[19] Ein weiterer Aspekt der Reaktivität von Radikalkationen sind Einelektronentransfer-Prozesse bei der Donor-Akzeptor Photochemie.^[20-23]

Eine bedeutende Rolle in der Chemie nehmen nukleophile Substitutionsreaktionen an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen ein und sind Gegenstand intensiver Forschung.^[24] Ohne aktivierende Substituenten verhalten sich Halogenalkene gegenüber einem nukleophilen Angriff wenig reaktiv. Die Abspaltung eines Halogens entsprechend eines S_N1 -Reaktionsmechanismus^[25], wobei intermediär ein vinylnisches Carbenium-Ion entsteht, ist sehr langsam^[26-28]. Das liegt darin begründet, daß Vinyl-Kationen eine geringe Bildungstendenz aufweisen, denn sie sind thermodynamisch wenig stabil.^[29] Besitzen Halogenalkene eine

Nachbargruppe^[25], die das Alkenyl-Kation stabilisiert oder gute Abgangsgruppen wie beispielsweise ein Sulfonylsubstituent^[28], so lassen sich Alkenyl-Kationen in Lösung glatt erzeugen. Der zweite mögliche Weg einer nukleophilen Substitution ist eine einstufige Reaktion analog zum klassischen S_N2-Mechanismus^[30]. Dieser Reaktionsmechanismus erfordert jedoch im allgemeinen eine hohe Aktivierungsbarriere.^[31,32] Der dritte und grundsätzlich andere Weg ist ein zweistufiger Reaktionsverlauf über das ionisierte Halogenalkan nach einem Addition-/Eliminierungs-Mechanismus (A_d-E).

Insbesondere ungesättigte organische Radikalkationen weisen eine hohe Reaktivität gegenüber elektronenreichen Donor-Molekülen auf. Dabei entstehen zahlreiche Produkte nicht nur durch Substitution, sondern auch durch Addition und/oder Fragmentierungsreaktionen.^[33] Aufgrund der geringen Lebensdauer von organischen Radikalkationen in der kondensierten Phase ist es experimentell schwierig, Informationen über Einzelheiten des Reaktionsmechanismus zu bekommen. Dabei ist insbesondere von Interesse, welche strukturellen Faktoren die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante bestimmen. Dagegen lassen sich reaktive Radikalkationen in der Gasphase leicht mit geeigneten massenspektrometrischen Methoden untersuchen, wobei viele Details des Reaktionsmechanismus aus der Untersuchung der Ion-/Molekül Reaktionen in der Gasphase gewonnen werden können. Ein wesentlicher Aspekt dabei ist, daß es in der verdünnten Gasphase keine Lösungsmittelleffekte bei der Ion/Molekül-Reaktionen gibt.^[34-35]

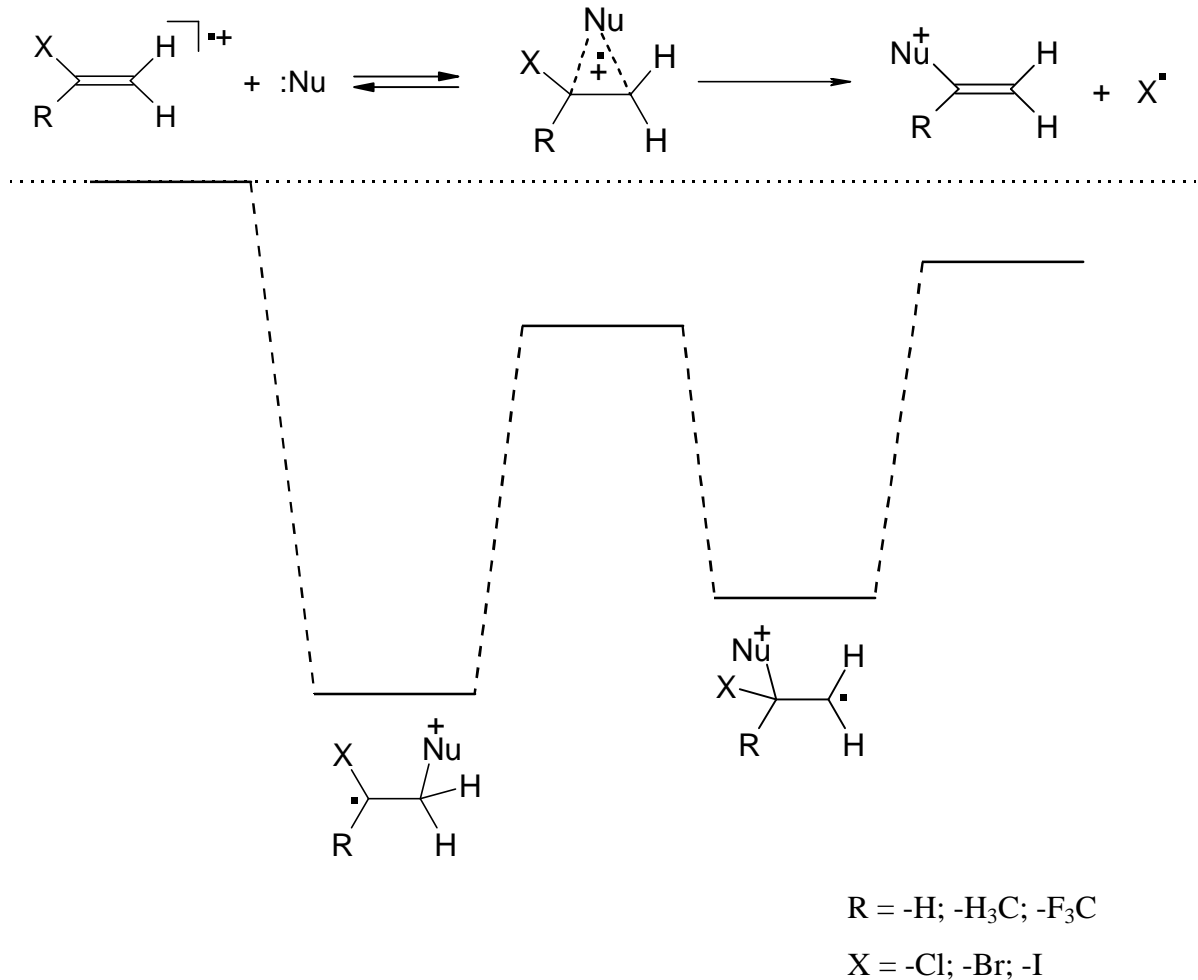
Unimolekulare Fragmentierungen von Radikalkationen in der Gasphase lassen sich im Massenspektrometer glatt untersuchen.^[34-35] Eine gute Methode zur Untersuchung von bimolekularen Reaktionen in der Gasphase ist die Fourier-Transformations-Ionencyclotronresonanz-(FT-ICR)-Massenspektrometrie.^[36-40] Bei dieser Methode können aber im allgemeinen keine Addukte detektiert werden, sondern lediglich Produkte von Folgeprozessen, die als Monitorreaktion dienen. Solche Addukte reagieren daher entweder unimolekular zurück zu den Edukten oder dissoziieren schnell zu den Produkten.

Mit Hilfe der FT-ICR-Massenspektrometrie wurde bereits eine umfangreiche Studie von Gasphasenreaktionen ionisierter mono- und dihalogener Aromaten mit Ammoniak und aliphatischen Aminen durchgeführt.^[41-43] Weitere Studien der Ion/Molekül-Reaktionen wurden an Mono- und Dihalogenethen-Radikalkationen mit Ammoniak, aliphatischen Aminen und aliphatischen Alkoholen als neutrale Reaktionspartner durchgeführt.^[44-50]

1.1 Zielsetzung und Arbeitsplanung

Für die Substitution eines Halogen-Atoms in den Radikalkationen von Halogenarenen und Halogenethenen durch das Nukleophil ergibt sich, daß diese Reaktion über einen Additions-Eliminierungsmechanismus verläuft. Dabei ist im Fall der Aren-Radikalkationen der erste Additionsschritt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dieses kann man mit dem „configuration mixing“ Model für polare organische Reaktionen von Shaik und Pross erklären.^[51-53] Weitere Studien ergaben jedoch, daß der Mechanismus der aromatischen nukleophilen Substitution komplizierter ist und Umlagerungsschritte zwischen Addition und Eliminierung beinhaltet. Im Gegensatz zu den Reaktionen der Radikalkationen von halogenierten Aromaten wird für die Substitution von olefinischen Radikalkationen bezüglich der Addition des Nukleophils gezeigt, daß dieses nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.^[44,45,46,47,49,50]

Bei der Addition des Nukleophils an die ionisierte Doppelbindung, die unsymmetrisch substituiert ist, sind zwei Additionsprodukte möglich. Die Addition erfolgt dabei bezüglich des Halogensubstituenten entweder am β -Kohlenstoffatom unter Bildung eines stabilen α -Halogenkohlenstoff-Atoms oder am α -Kohlenstoff-Atom unter Bildung eines instabileren β -Halogenkohlenstoff-Radikals. In Analogie zur bekannten Markownikow-Regel für die Addition an die C-C-Doppelbindung werden im folgenden diese Addukte als Markownikow- und anti-Markownikow-Addukt bezeichnet (Schema 1.1). Beide Additionsprodukte sind β -distonische Ionen. Nur bei dem anti-Markownikow-Addukt kann aber eine Dissoziation der Halogen-Kohlenstoffbindung stattfinden, wobei das positiv geladene Endprodukt der Substitutionsreaktion entsteht.



Schema 1.1: Additions-Eliminierungs-Mechanismus

Das anti-Markownikow-Addukt kann aus einer Umlagerung aus dem Markownikow-Addukt entstehen. Diese Umlagerung erfordert nach den Berechnungen eine Energiebarriere, die für die Effektivität der Gesamtreaktion von Bedeutung sein könnte.^[45,47] Eine andere Möglichkeit der Umwandlung vom Markownikow-Addukt und anti-Markownikow-Addukt ist die Rückdissoziation in die Edukte und erneute Addition mit anderer Regiochemie.

Bei der Addition des Nucleophils zum Markownikow-Addukt entsteht ein hoch angeregtes β -distanisches Ion. Die Überschussenergie im Addukt-Ion führt entweder zur Rückdissoziation oder zur Weiterreaktion und kann der Grund für mehrere Reaktionswege der ungesättigten organischen Radikalkationen mit elektronenreichen Reaktanden sein.

Eine der konkurrierenden Reaktionen kann die Deprotonierung der Halogenalken-Radikalkationen durch das basische Nucleophil sein. Für starke Basen wie Ammoniak und aliphatische Amine wurde gezeigt, daß die Deprotonierung von Halogenalken-Radikal-

kationen exotherm ist.^[45,47,50] Dennoch kann sie nicht immer erfolgreich mit der entropisch anspruchsvolleren Substitution konkurrieren. Deshalb ist es für ein Verständnis der Reaktionen von ungesättigten Radikalkationen wichtig, dieses Reaktionsverhalten an weiteren Beispielen zu studieren.

Bei der Reaktion der Halogenethen-Radikalkationen mit aliphatischen Alkoholen wie Methanol oder Ethanol findet formal eine Hydridübertragung vom Alkohol auf das Alken-Radikalkation als eine weitere Konkurrenzreaktion zur Substitution statt. Die Hydrid-Abspaltung erfolgt vom α -C-Atom des Alkohols, wobei ein O-protonierter Aldehyd und ein Chlorethyl-Radikal entsteht.^[45] Auch hier ist es von Interesse, weitere Beispiele für dieses Reaktionsverhalten zu untersuchen.

Aufgrund der bisher beobachteten außerordentlichen Reaktionsunterschiede der Halogenethen-Radikalkationen mit N- und O-Nukleophilen sind weitere experimentelle Ergebnisse notwendig. Insbesondere die Regioselektivität der Addition von Nukleophilen sowie die Konkurrenz zwischen Substitution und Deprotonierung durch basische Nukleophile oder Hydridtransfer gilt es sorgfältig zu prüfen. Daher wurden die vorangegangenen Untersuchungen von Ion/Molekül-Reaktionen der Halogenethene auf die Untersuchungen der Reaktionssysteme 2-Halogenpropen- und 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkation mit den neutralen Reaktionspartnern Methanol, Ethanol, aliphatische Amine, Methylmercaptan und die beiden sterisch anspruchsvollen Ether *tert.*-Butylmethylether und Trimethylsilylmethylether ausgedehnt. Weiterhin wurde die Reaktivität von Radikalkationen der Brombutene, 2-Brombut-2-en, 1-Brombut-2-en und 4-Brombut-1-en gegenüber den neutralen Partnern Ammoniak, aliphatische Amine und aliphatische Alkohole untersucht.

Ergänzend zum Verständnis des Reaktionsmechanismus sollen detaillierte quantenchemische Studien am System 2-Chlorpropen-Radikalkation und den Nukleophilen Ammoniak und Methanol durchgeführt werden, die auch Aufschluß über reaktive Zwischenstufen geben können. Weiterhin sollen auch die Reaktionsenergieprofile von ionisiertem 2-Brompropen, 2-Chlor-3,3,3-trifluorpropen und 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen mit Ammoniak bzw. Methanol und 2-Brombut-2-en, 1-Brombut-2-en und 4-Brombut-1-en mit Ammoniak berechnet werden.

2. Grundlagen zu massenspektrometrischen Untersuchungen von Ion/Molekül-Reaktionen

2.1 Unimolekulare Zerfallsprozesse

Die Chemie von geladenen Teilchen in der Gasphase läßt sich gut mit Hilfe der Massenspektrometrie untersuchen. Da der Druck in einem Massenspektrometer in der Regel sehr gering ist ($\sim 10^{-7}$ mbar), erfolgen praktisch alle Prozesse zwischen zwei Stößen eines Ions. Die einzige Möglichkeit zum Verlust von Energie aus dem Molekül ist dann die Abgabe von Strahlung. Die Geschwindigkeitskonstante der spontanen Emission hängt ausschließlich von der Anzahl der Freiheitsgrade und der inneren Energie ab. Diese Geschwindigkeitskonstante ist unter massenspektrometrischen Bedingungen gegenüber der unimolekularen Fragmentierung oder dem Zerfall metastabiler Ionen für die meisten Fälle gering (10^{-4} - 10^{-7} s) und kann daher in der Regel vernachlässigt werden. Die zerfallenden Ionen verhalten sich daher adiabatisch.

Ein großer Anteil der inneren Energie stammt aus dem Ionisierungsprozeß durch Elektronenionisierung (EI) bzw. Chemische Ionisierung (CI) oder aber durch Stoß der im Massenspektrometer beschleunigten Ionen mit einem Inertgas (Collision induced activation). Aufgrund der Überschußenergie werden Folgeprozesse ermöglicht. Pionierarbeiten zur theoretische Beschreibung unimolekularer Reaktionen sind von Lindemann und Hinshelwood durchgeführt worden.^[54] Bei dem dabei entwickelten Modell wird angenommen, daß ein Molekül oder Ion A durch Stoß mit einem Molekül B über einen angeregten Zustand A* (Gleichung 2.1a) in einen aktiviertem Komplex A[‡] überführt wird. Der aktivierte Komplex A[‡] reagiert anschließend unimolekular zum Produkt P (Schema 2.1b). Bei diesem Modell handelt es sich genau genommen nicht um einen unimolekularen Prozeß, sondern um einen zweistufigen Mechanismus, der einen bimolekularen Aktivierungsprozeß und eine unimolekulare chemische Reaktion beinhaltet.



Dieses Modell ist mehrfach weiterentwickelt worden. Die RRKM-Theorie^[55,56] von Rice, Ramsberger, Kassen und Marcus wurde für neutrale Teilchen entwickelt, während die Quasi-

Equilibrium-Theorie (QET)^[57-61] für ionische Teilchen hergeleitet wurde. Die QET und die RRKM-Theorie sind Spezialfälle der moderneren Phase-Space-Theorie.^[62-66] Diese Theorien basieren alle auf ähnlichen Konzepten, verwenden jedoch unterschiedliche Wege zur Herleitung der unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten eines solchen unimolekularen Zerfalls. In Abbildung 2.1 ist das Modell eines Reaktionsenergieprofils für den unimolekularen Zerfall dargestellt.

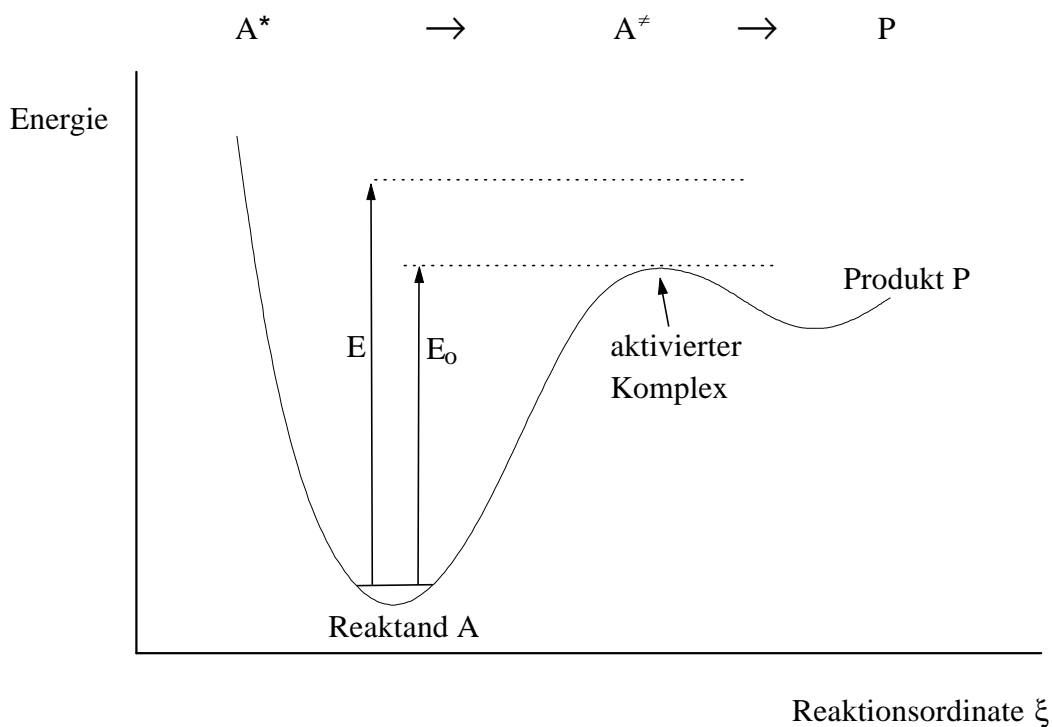


Abbildung 2.1: Modell eines Reaktionsenergieprofil
für den unimolekularen Zerfall eines Ions

Modernere Theorien zur Berechnung der unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten basieren oftmals auf Annahmen der QET. Daher wird die QET hier näher erläutert. Die QET geht von drei grundlegenden Annahmen aus. 1.) Die Anregungsenergie E eines gebildeten Ions A wird statistisch gleichmäßig über alle inneren Freiheitsgrade des Ions verteilt. 2.) Ein unimolekularer Zerfall eines angeregten Ions A^* zum Produkt P erfolgt über einen aktivierten Komplex A^\ddagger (Schema 2.1a und 2.1b). 3.) Im Vergleich zur Anregung des Ions ($\sim 10^{-16}$ s) ist der Zerfall des angeregten Ions langsam ($\sim 10^{-14}$ s). Dieses bedeutet, daß viele Schwingungen im Ion erfolgen können, bevor Bindungsbruch stattfindet. Die unimolekulare Geschwindig-

keitskonstante ist aus diesem Grund unabhängig von der Bildungsmethode des angeregten Ions und somit unabhängig von der Herkunft der Anregungsenergie.

In der verdünnten Gasphase eines Massenspektrometers sind die Ionen adiabatische Systeme. Daher stellt sich ein Quasi-Gleichgewicht zwischen dem aktivierten und dem angeregten Komplex aufgrund der Verteilung der Überschußenergie auf alle Freiheitsgrade ein. Die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante hängt dann von der Anregungsenergie E ab. In Gleichung 2.1 ist diese Abhängigkeit der unimolekularen Geschwindigkeitskonstante von der inneren Energie E , der Aktivierungsenergie E_0 , der Zustandssumme des aktivierten Komplexes $Q^{\ddagger}_{(E-E_0)}$, der Zustandsdichte im angeregten Ion mit der inneren Energie ($\rho_{(E)}$) und dem Symmetriefaktor des Übergangszustandes gegeben.

$$k_{(E)} = \frac{\mathbf{s}}{h} \cdot \frac{Q^{\ddagger}_{(E-E_0)}}{\mathbf{r}_{(E)}} \quad (2.1)$$

- h = Plancksches Wirkungsquantum = $6,626176 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{s}$ ^[67]
- σ = Symmetriefaktor des Übergangszustandes
- E = Innere Anregungsenergie des Ions
- E_0 = Aktivierungsenergie des Zerfalls
- $E-E_0$ = Überschußenergie des aktivierten Komplexes
- $Q^{\ddagger}_{(E-E_0)}$ = Zustandssumme des aktivierten Komplexes
- $\rho_{(E)}$ = Zustandsdichte im angeregten Ion mit der inneren Energie E

Für die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante $k_{(E)}$ gilt dann $k_{(E)} = 0$, wenn die innere Anregungsenergie E des Ions kleiner ist als die Aktivierungsenergie E_0 . Für den Fall $E = E_0$ ist die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante $k_{(E)}$ der minimalste Wert ($k_{(\text{min.})}$). Der Übergangszustand A^{\ddagger} ist in diesem Fall im Grundzustand, wobei $Q^{\ddagger}_{(E-E_0)} = 1$ ist. Die Gleichung (2.1) vereinfacht sich dann zur Gleichung (2.2):

$$k_{\text{min.}} = \frac{\mathbf{s}}{h} \cdot \frac{1}{\mathbf{r}_{(E)}} \quad (2.2)$$

Für eine exaktere Berechnung der unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten werden Angaben zur Konfiguration und Konformation des Molekül-Ions und des Übergangszustands benötigt. Diese erhält man aus den Frequenzen der verschiedenen Rotationszustände, Schwingungszustände, dem Symmetriefaktor und der Aktivierungsenergie. Weiterhin ist die Zustandsdichtefunktion von Bedeutung. Die statistische Thermodynamik liefert eine einfache Näherung, wobei die Anzahl der Schwingungszustände des Systems mit der inneren Energie E von N identischen Oszillatoren eingeht. Man erhält aus Gleichung (2.1) demnach die vereinfachte Gleichung (2.3):

$$k_{(E)} = \mathbf{n} \cdot \left(\frac{(E - E_0)}{E} \right)^{(N-1)} \quad (2.3)$$

ν = Frequenzfaktor

N = Anzahl der Schwingungszustände

Nach dieser Beziehung ist die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante $k_{(E)}$ abhängig von der Anregungsenergie E und den Schwingungseigenschaften eines Moleküls. Der Frequenzfaktor ν ist ein Maß dafür, ob ein fester oder ein lockerer Übergangszustand vorliegt.^[68]

Die QET ist die Grundlage der Phase-Space-Theorie^[62-66]. Bei der QET wird die Erhaltung des Drehimpulses bei einer Ion/Molekül-Reaktion nicht vollständig berücksichtigt. Bei einer bimolekularen Reaktion nimmt man an, daß zunächst die einzelnen Teilchen umeinander und anschließend der Ion/Molekül-Komplex als Ganzes rotiert. Ein System aus N Teilchen kann durch einen $6N$ -dimensionalen Phasenraum dargestellt werden, der aus $3N$ Orts- und $3N$ Impulskoordinaten eines angeregten Teilchens zusammengesetzt ist. Anhand der Phase-Space-Theorie wird ein unimolekularer Zerfall durch eine zufällige Bewegung (random walk) auf einer Äquipotentialfläche im Phasenraum beschrieben. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit führt diese zufällige Bewegung das Reaktionssystem in Bereiche des Phasenraums, die dem Übergangszustand entsprechen. Der Übergangszustand nimmt im Phasenraum immer einen kleinen Bereich ein, so daß eine geringere Wahrscheinlichkeit besteht, über den betreffenden Reaktionskanal weiterzureagieren. Diese Stelle im Phasenraum wird auch anschaulich als Flaschenhals (*bottle neck*) bezeichnet.

2.2 Bimolekulare Ion/Molekül-Reaktionen

Bei der Mehrzahl von bimolekularen Reaktionen finden zwei wesentliche Prozesse statt. Zunächst wird ein langlebiger Stoßkomplex aus beiden Stoßpartnern formiert. Die Reaktion beider Stoßpartner kann anschließend im Stoßkomplex erfolgen. Beide Prozesse können als voneinander unabhängig behandelt werden. Der Impuls und der Drehimpuls müssen jedoch immer erhalten bleiben.^[69,70] Im Gegensatz zu den unimolekularen Reaktionen stammt die Überschussenergie bei bimolekularen Reaktionen thermischer Teilchen aus elektrostatischen Kräften bei der Bildung des Stoßkomplexes. Diese Energie steht als innere Energie für Folgereaktionen zur Verfügung. Als Folgeprozesse kann der Stoßkomplex entweder zu den Edukten zurückdissoziieren oder zu den Produkten weiterreagieren.

Für die Berechnung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten sind mehrere Modelle entwickelt worden. Einige Beispiele dafür sind die Langevin-Theorie^[62-66,69-71], die „Locked-Dipole“-Näherung^[72,73], die Average-Dipole-Orientierung-Theorie^[74], eine Theorie zur klassischen Berechnung von Trajektorien^[75] und quantenmechanische Berechnungen.^[76]

Bei der Langevin-Theorie werden als Anziehungskräfte zwischen den Ionen und den neutralen Partnern ausschließlich Ion-induzierte Dipol-Wechselwirkungen berücksichtigt. Für Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment ist diese Theorie daher nicht geeignet. Ion/Dipol-Wechselwirkungen werden jedoch in die „Locked-Dipole“-Näherung einbezogen.^[72,73] Man macht bei dieser Näherung jedoch die Annahme, daß sich der Dipol stationär zum Ion ausrichtet. Dieses Modell ergibt allgemein zu hohe berechnete Stoßgeschwindigkeitskonstanten. Die ADO-Theorie^[74] ist eine Weiterentwicklung der Langevin-Theorie und der „Locked-Dipole“-Näherung. Bei dieser Theorie wird das Molekül als starrer linearer Rotator und das Ion als Punktladung betrachtet. Für diese Theorie wird das Wechselwirkungspotential $V_{(r)}$ für die Anziehung zwischen Ion- und Dipol-Molekül durch Gleichung (2.4) beschrieben.^[77]

$$V_{(r)} = \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{q}^2}{2 \cdot r^4} - \frac{\boldsymbol{\mu}_D \cdot \mathbf{q}}{r^2} \cdot \cos \alpha + \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{v}^2 \cdot b^2}{2 \cdot r^2} \quad (2.4)$$

- r = Abstand zwischen Molekül und Ion
- q = Ladung des Ions
- α = mittlere Polarisierbarkeit des Moleküls
- μ_D = Dipolmoment des Moleküls

- θ = Winkel zwischen Dipolachse und Verbindungslinie des
 Massenschwerpunktes von Ion und Molekül
 μ = reduzierte Masse des Systems
 v = mittlere Stoßgeschwindigkeit
 b = Stoßparameter

Der letzte Term in dieser Gleichung (2.4) beschreibt eine Zentrifugalkraft, die aus der Rotation der Teilchen umeinander resultiert. Su und Bowers haben mit Hilfe dieser Theorie eine empirische Gleichung zur Berechnung der Stoßgeschwindigkeitskonstanten entwickelt.^[77]

$$k_{\text{ado}} = \frac{2 \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}}{\sqrt{m}} \cdot \left(\sqrt{a} + c \cdot m_b \cdot \sqrt{\frac{2}{\mathbf{p} \cdot k_B \cdot T}} \right) \quad (2.5)$$

$$k_B = \text{Boltzmann-Konstante} = 1,38066221 \cdot 10^{-23} \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \quad [67]$$

$$c = \text{dipole locking Konstante}$$

Die in Gleichung (2.5) verwendete Konstante c wird als *dipole locking Konstante* bezeichnet. Bei einer Temperatur von 298 K kann c durch folgendes Polynom angenähert werden.^[77,78]

$$c = 0,093 + 1,069 \cdot x - 1,825 \cdot x^2 + 1,742 \cdot x^3 - 0,828 \cdot x^4 + 0,152 \cdot x^5 ; \text{ mit } x = \left(\frac{m_b}{\sqrt{a}} \right)$$

Da die berechneten Stoßgeschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der ADO-Theorie oftmals um bis zu 20 % zu niedrig berechnet werden^[79], wurde diese Theorie weiterentwickelt. Beispiel dafür sind die AADO-Theorie^[80], die Perturbed Rotational State Näherung^[81], das Statistical Adiabatic Channel Modell^[82] und weitere verschiedene Übergangszustandstheorien.^[83] Eine weitere wichtige Weiterentwicklung ist die klassische Berechnung von Trajektorien der Reaktionspartner.^[75] Dafür haben Su und Chesnavich eine empirische Beziehung entwickelt, mit der sich der Quotient K_{cpt} aus der Geschwindigkeitskonstanten k_{cpt} und der Langevin-Geschwindigkeitskonstanten k_L berechnen läßt:^[84]

$$K_{\text{cpt}} = \frac{k_{\text{cpt}}}{k_L} = \begin{cases} 0,4767 \cdot x + 0,6200 & ; \text{für } x \geq 2 \\ \frac{(x + 0,509)^2}{10,526} + 0,9754 & ; \text{für } x \leq 2 \end{cases} \quad (2.6)$$

$$x = \sqrt{\frac{m_D}{2 \cdot a \cdot k_B \cdot T}}$$

Die Stoßgeschwindigkeitskonstanten k_{cpt} erhält man durch einfaches Multiplizieren des Quotienten K_{cpt} mit der Langevin-Geschwindigkeitskonstanten k_L . k_L erhält man, wenn man in Gleichung (2.5) $c = 0$ setzt. Für den Fall, daß ein Molekül kein permanentes Dipolmoment aufweist gilt: $k_L = k_{\text{ado}} = k_{\text{cpt}}$

Experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bimolekularer Reaktionen sind oftmals kleiner als die berechneten Stoßgeschwindigkeitskonstanten, $k_{\text{Stoß}}$. Dieses wird durch die Effektivität einer Reaktion beschrieben. Die Effektivität ist definiert als Quotient aus experimentell bestimmter bimolekularer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{Reaktion} und theoretisch berechneter bimolekularer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Stoß}}$.

$$\text{Eff. (\%)} = \frac{k_{\text{Reaktion}}}{k_{\text{Stoß}}} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

Der Einfluß kinetischer Energie der Ionen bei Reaktionen von Radikalkationen mit dem neutralen Stoßpartnern ist ein besonderes Problem. Dabei beobachtet man häufig eine Abnahme der experimentell ermittelten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten mit steigender kinetischer Energie. Dieser Befund kann nach Su und Chesnavich theoretisch verstanden werden.^[85]

Reaktionen, bei denen jeder Stoß von Ion und Neutralem zur Reaktion führt, weisen eine Effektivität von 100 % auf. Solche Reaktionen werden als stoßkontrolliert bezeichnet.

Die Ursache für kleinere Effektivitäten als 100 % trotz exothermer Reaktion kann durch das Braumansche *multiple well* Reaktionsenergieprofil-Modell beschrieben werden.^[86-88] In Abbildung 2.2 ist das Reaktionsenergieprofil einer exothermen bimolekularen Reaktion mit „negativer“ Temperaturabhängigkeit und geringer Effektivität gezeigt. Die interne Energiebarriere $\Delta E'_0$ stellt die Aktivierungsbarriere einer chemischen Reaktion dar. Dieses ist

eine Folge der kritischen Konfiguration während der Bindungsumgruppierung. Die Edukte A und B⁺ können eine Anregungsenergie E* besitzen, wie zum Beispiel thermische Energie. Aus den Edukten A und B⁺ bildet sich der Stoßkomplex *AB⁺. Dieser Komplex ist durch elektrostatische Aktivierung hoch angeregt. Da jedoch die innere Energie nicht abgegeben werden kann (abgeschlossenes System), bestehen außer der Energieabstrahlung nur zwei Möglichkeiten für Folgeprozesse: Die Rückdissoziation zu den Edukten oder die Weiterreaktion zum Produktkomplex *CD⁺:

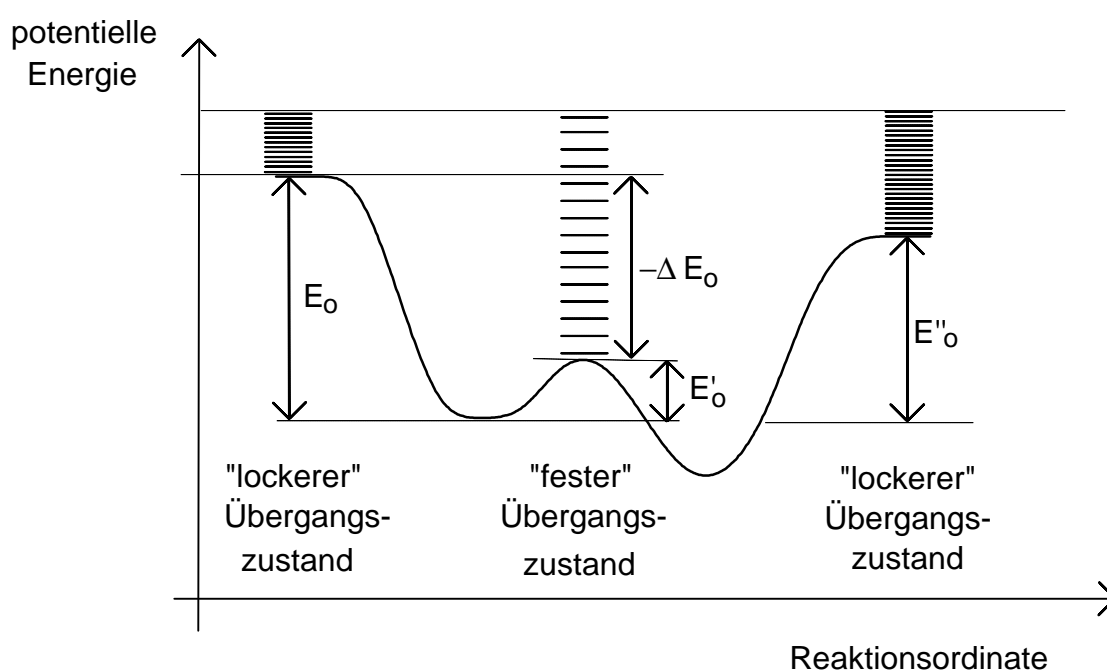
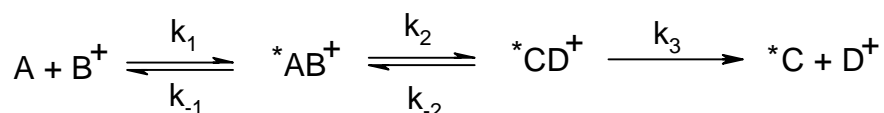


Abbildung 2.2: "multiple-well"-Potentialkurve einer Ionen-Molekül-Reaktion

Nach der Theorie unimolekularer Reaktionen kann die Rückreaktion trotz exothermer Vorwärtsreaktionen dominieren, da die Zustandsdichte des aktivierten Komplexes in Vorwärtsrichtung kleiner ist als für die Rückreaktion. Dieses ist ein entropischer Effekt. Demnach sinkt die Effektivität einer Ion/Molekül-Reaktion mit steigender Aktivierungsenergie E* der Reaktanden. Dieses erklärt die negative Temperaturabhängigkeit der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_{Reaktion} .

Bei Annahme eines stationären Zustandes ist die Geschwindigkeitskonstante durch folgenden Ausdruck gegeben (2.8):

$$\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{(k_{-1} + k_2) \cdot k_3 + k_{-2} \cdot k_{-1}} \quad (2.8)$$

Bei exothermen Reaktionen zerfällt jeder Komplex $[CD]^*$ der Produkte zu den freien Produkten $^*C + D^+$, so daß k_3 stets sehr viel größer ist als k_2 , denn an dieser Stelle verläuft die Reaktion über einen „lockeren“ Übergangszustand mit hoher Zustandsdichte. Gleichung (2.8) vereinfacht sich dann zu (2.9):

$$\frac{k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)} \quad (k_3 \gg k_2) \quad (2.9)$$

Eine Rückreaktion von dem Produktkomplex $^*CD^+$ kann nur für thermoneutrale Reaktionen wahrscheinlicher werden, da die Energie der dissoziierten Produkte $^*C + D^+$ genauso hoch ist wie die der Edukte $A + B^+$.

Ein Spezialfall für bimolekulare Reaktionen sind Elektronentransferreaktionen. Elektronentransferreaktionen in der Gasphase wurden bereits seit langer Zeit intensiv untersucht. Die ersten Untersuchungen konzentrierten sich auf kleine Moleküle als Reaktionspartner. Dabei wird die Reaktion hauptsächlich durch Franck-Condon-Faktoren und Energiedefekten bestimmt.^[89-96] Bei thermischer Energie des Reaktionssystems wird die Resonanz-Bedingung^[90,94,95] allgemein wichtig, da die durch die Franck-Condon-Faktoren bestimmte Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten aufgrund der Wechselwirkung der sich langsam bewegenden Teilchen sicherlich gestört ist.^[97-100] Durch die Wechselwirkung wird eine Polarisation und Deformation der neutralen Moleküle bewirkt.^[92,101,102] Die lange Lebensdauer des Kollisionskomplexes erlaubt den Reaktionspartnern, zahlreiche Geometrien einzunehmen, so daß Franck-Condon-Faktoren bei kleiner Stoßenergie für den Elektronentransfer eine geringe Bedeutung haben.^[103-107] Elektronentransferreaktionen mit günstigen Franck-Condon-Faktoren und geringen Energiedefekten erfolgen allgemein schnell. Für den Fall, daß die Effektivität einer Elektronentransferreaktionen deutlich größer als 100 % ist, erfolgt diese häufig nach einem Elektronensprungmechanismus über weite Entfernungen (*long distance electron jump*). Ein solcher Elektronensprungmechanismus wurde jedoch lediglich für wenige Reaktionssysteme nachgewiesen, wobei gewöhnlich kleine Kationen und kleine neutrale Moleküle beteiligt sind.

Während die meisten exothermen Elektronentransferreaktionen in der Gasphase stoßkontrolliert erfolgen, gibt es Beispiele, bei denen hohe Aktivierungsbarrieren die Reaktion signifikant verlangsamen.^[110-116] Hohe Aktivierungsbarrieren kommen durch große Geometrieänderungen der Partner beim Elektronentransfer zustande.

Die in dieser Arbeit beobachteten Elektronentransferreaktionen (Kapitel 5, 7 und 8) weisen eine Effektivität von $\leq 109\%$ auf und stimmen somit gut mit veröffentlichten Ergebnissen überein.^[108,109] Da die Spin-Multiplizität der hier untersuchten radikalkationischen Reaktionssysteme erhalten bleibt und die Effektivität des Elektronentransfers glatt mit der Exothermizität steigt, kann angenommen werden, daß eine „double-well“ Potentialenergiefläche ein gutes Modell für die Beschreibung solcher Elektronentransferreaktionen ist. Da die Gleichgewichtsgeometrie des neutralen Moleküls und seines Radikalkations sich unterscheiden, entsteht die Energiebarriere durch die Deformation der Reaktand-Moleküle bei der Bildung des Übergangszustandes. Eine Verlangsamung des Elektronentransfers aufgrund großer Geometrieänderungen wurde mehrfach nachgewiesen.^[110-116] Die Energiebarriere eines Elektronentransfers ist häufig im Rahmen der Marcus-Theorie und dem Modell der Gekreuzten Potentialflächen untersucht worden.^[117-120] Anhand dieser Theorie konnte gezeigt werden, daß die Barriere in einer adiabatischen Elektronentransferreaktion bei Abwesenheit von elektronischen Kopplungen etwa ein Viertel von der vertikalen Störungsenergie der Teilchen beträgt.^[121] Für eine genauere Interpretation der Elektronentransferreaktionen sind RRKM-Rechnungen^[55,56] und theoretische Rechnungen entlang des Reaktionspfades nötig.

2.3 Grundlagen der FT-ICR-Massenspektrometrie

Die Entwicklung der **Fourier-Transformations-Ionencyclotronresonanz (FT-ICR)-Massenspektrometrie** ^[126-126] begann in den sechziger Jahren ^[141,140] und erlangte durch Einführung der Fourier-Technik durch Comisarow und Marshall ^[129-132] den Durchbruch. Aufgrund der Fourier-Methode wird im Vergleich zu konventionellen Massenspektrometern ein wesentlich verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) erreicht. Weiterhin erhält man ein extrem hohes Massenaufklärungsvermögen von bis zu 10^8 und eine hohe Nachweisempfindlichkeit. Die FT-ICR-Massenspektrometrie ist eine ausgezeichnete Methode zur Untersuchung von Ion-/Molekül-Reaktionen, weil Massenspektren mit großem Massenbereich innerhalb von Millisekunden aufgenommen werden können. In Abbildung 2.3 ist der schematische Aufbau eines FT-ICR-Massenspektrometers dargestellt.

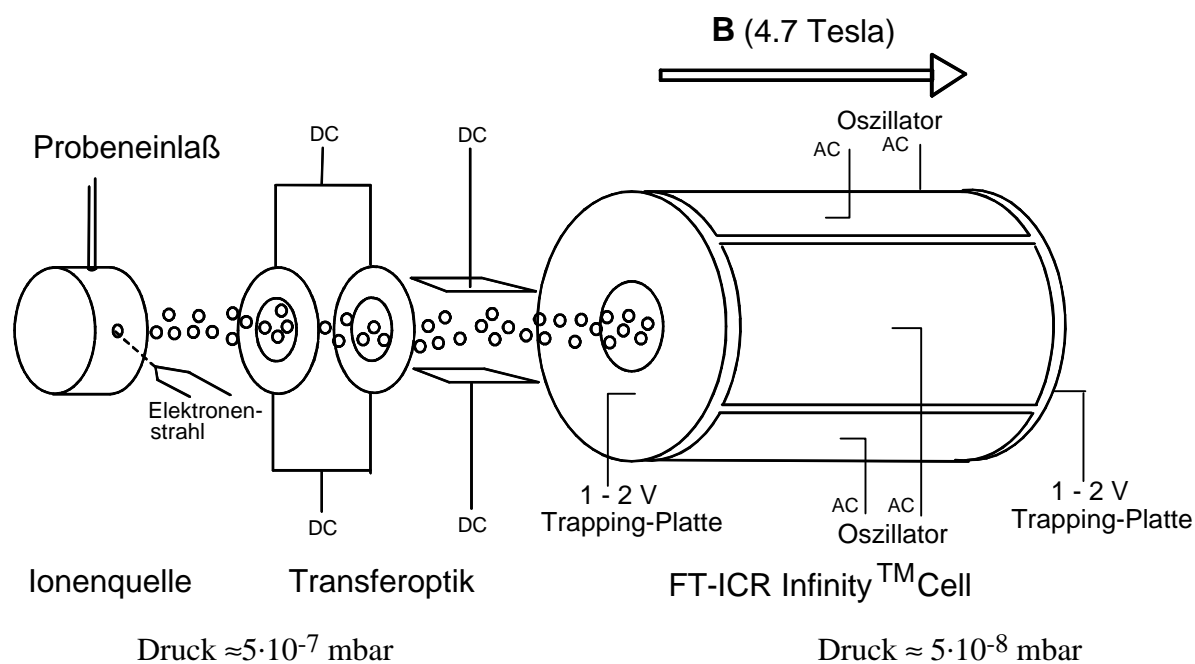


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau eines FT-ICR-Spektrometers

Die Erzeugung der Ionen kann intern innerhalb der FT-ICR-Zelle oder extern in einer gesonderten Ionenquelle erfolgen. Für die interne Ionisierung werden von der Glühkathode, die sich in der FT-ICR-Zelle befindet, Elektronen erzeugt und parallel der Feldlinien des Magnetfeldes in Richtung Zellenmitte gepulst. Dort ionisieren die Elektronen das Gas in der FT-ICR-Zelle durch Elektronenionisierung (EI). ^[133] Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit der chemischen Ionisierung (CI). ^[134,135] Der Nachteil der internen Ionisierung ist, daß der Druck

in der FT-ICR-Zelle vergleichsweise hoch sein muß, was zu einer schlechteren Nachweisempfindlichkeit und einem geringeren Auflösungsvermögen führt. Weiterhin besteht die Möglichkeit von unerwünschten Ion/Molekül-Reaktionen, da die durch EI erzeugten Ionen nicht nur mit dem neutralen Reaktionspartner reagieren, sondern auch mit den neutralen Molekülen. Alternativ kann die Ionisierung extern außerhalb des Magnetfeldes durch EI oder CI in einer entsprechenden externen Ionenquelle erfolgen. Mit Hilfe einer Transferoptik werden die Ionen in die FT-ICR-Zelle geleitet.^[136] Dabei kann schon ein Anteil von unerwünschten Ionen diskriminiert werden. Ein entsprechender hoher Druck in der FT-ICR-Zelle ist nicht nötig. Diese Art der Ionisierung eignet sich daher besonders gut zur Untersuchung von Ion/Molekül-Reaktionen.

In einem homogenen magnetischen Feld führt ein Ion eine Kreisbewegung mit konstanter Winkelgeschwindigkeit senkrecht zu den Feldlinien des Magnetfeldes aus.^[137] Die durch die Kreisbewegung hervorgerufene Zentrifugalkraft steht im Gleichgewicht mit der Lorentzkraft (Abbildung 2.4).

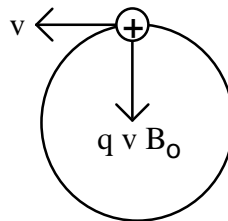


Abbildung 2.4: Kreisbewegung eines Ions in xy-Richtung. Die Lorentzkraft steht senkrecht (z-Achse) zur Bewegungsrichtung des Ions

Daraus ergibt sich Gleichung (2.10).

$$\vec{F} = m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = q \cdot \vec{E} + q \cdot \vec{v} \times \vec{B} \quad (2.10)$$

q = Ladung [C]

m = Masse [kg]

v = Geschwindigkeit der Ionen [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

E = Feldstärke [$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{C}^{-1}$]

Diese Differentialgleichung läßt sich unter Vernachlässigung des elektrischen Feldes leicht lösen. Man erhält die Fundamentalgleichung der FT-ICR-Spektrometrie:

$$\mathbf{n}_c = \frac{q \cdot B_o}{m} = \frac{\mathbf{w}_c}{2 \cdot \mathbf{p}} \quad (2.11)$$

$\nu_c =$ Cyclotronfrequenz

$\omega_c = 2\pi\nu_c =$ Cyclotronkreisfrequenz

Aus dieser Gleichung wird ersichtlich, daß alle Ionen mit gleichem Verhältnis von Masse zu Ladung dieselbe Cyclotronfrequenz ν_c aufweisen.

Radiofrequenzen lassen sich sehr genau bestimmen. Daher ist das theoretische Auflösungsvermögen bei der FT-ICR-Spektrometrie sehr groß. Differenziert man Gleichung (2.11) nach der Masse m , so erhält man mit Hilfe von (2.12b) einen Zusammenhang zwischen der Frequenz, der Masse m und dem Massenaufklärungsvermögen A ^[138]:

$$A = \frac{dn}{dm} = -\frac{q \cdot B_o}{m^2} = -\frac{\mathbf{w}_c}{2 \cdot \mathbf{p} \cdot m} \quad (2.12a)$$

$$\frac{\mathbf{n}}{\Delta \mathbf{n}} = \frac{-m}{\Delta m} = \frac{\mathbf{w}_c}{\Delta \mathbf{w}} \quad (2.12b)$$

In xy-Richtung ist die mittlere Translationsenergie gegeben durch:^[139]

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \mathbf{w}_c \cdot r^2 = \frac{q^2 \cdot B_o^2 \cdot r^2}{2 \cdot m} \quad (2.13)$$

Man erhält die Näherungsgleichung (2.16) nach Einsetzen von Gleichung (2.14) und Näherungsgleichung (2.15) in Gleichung (2.13) und anschließender Umformung:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \langle v_{xy}^2 \rangle \quad (2.14)$$

$$n_{xy}^2 \cong k_B \cdot T \quad (2.15)$$

$$r \cong \frac{1}{q \cdot B_o} \cdot \sqrt{\frac{m \cdot k_B \cdot T}{2}} \quad (2.16)$$

Die Ionen kreisen inkohärent parallel zu den Magnetfeldlinien (z-Achse). Durch einen Radiofrequenzpuls (RF-Puls) werden die Ionen räumlich zu einem Ionenpaket vereinigt. Dieses Ionenpaket bewegt sich anschließend kohärent in Phase auf einem höheren Bahnradius. Für eine zylindrische Zelle gilt nach einem RF-Puls für den Bahnradius Gleichung (2.17):

$$r' = \frac{4 \cdot V_{p-p} \cdot t}{p \cdot B_o \cdot d} \quad (2.17)$$

r' = Radius der erreichten Kreisbahn [m]

t = Anregungszeit [s]

B_o = magnetische Flußdichte [T]

d = Durchmesser der Meßzelle [m]

V_{p-p} = Amplitude des Anregungspulses [V]

Aus Gleichung (2.16) und (2.12) läßt sich die maximale Anregungsdauer t_{\max} (2.18) und die maximale kinetische Energie E_{\max} (2.19) der Ionen berechnen:

$$t_{\max} = \frac{p \cdot d \cdot B_o}{4 \cdot V_{p-p}} \cdot (r_{(t)} - r_{(t=0)}) \quad (2.18)$$

$$E_{\max} = \frac{q^2 \cdot B_o}{2 \cdot m} \cdot \left(r_{(t=0)} + \frac{4 \cdot V_{p-p} \cdot t_{\max}}{p \cdot B_o \cdot d} \right)^2 \quad (2.19)$$

$r(t)$ = Radius der erreichten Kreisbahn zur Zeit t

$r(t=0)$ = Radius der erreichten Kreisbahn zur Zeit $t=0$

Zusätzlich zur Kreisbewegung der Ionen um die z-Achse oszillieren die Ionen auch entlang der z-Richtung, was zum Verlust von Ionen führen kann. Mit Hilfe eines elektrischen Potentials von +1 bis +2 Volt an zwei Elektroden (*trapping plates*) kann dieses vermieden werden. Die *trapping plates* sind um jeweils den halben Durchmesser vom Mittelpunkt der FT-ICR-Zelle in z-Richtung angeordnet.

Eine dritte Bewegung der Ionen resultiert von der massenunabhängigen Präzession der Ionen entlang eines Weges mit konstantem elektrischen Potential.^[137] Diese wird auch als Magnetron-Bewegung bezeichnet und kann jedoch allgemein vernachlässigt werden.

Das kohärent kreisende Ionenpaket induziert an den Empfängerplatten einen Spiegelstrom, der anschließend in eine Spannung umgewandelt wird. Die dabei erzeugte Spannung wird verstärkt, digitalisiert und ist proportional zur Anzahl der Ionen. Man erhält deshalb ein zeitabhängiges Signal (time domain), da die kohärente Bewegung des Ionenpaketes durch Hilfe des Restgases abklingt. Man bezeichnet dieses Signal auch als Transienten. Der Transient $f(t)$ ist die Summe aller Cyclotronfrequenzen (2.20).

$$f(t) \sim \sum_{i=1}^M N_i \cdot \left(-\frac{t}{\tau_i} \right) \cdot \cos(\mathbf{v}_i \cdot t + \mathbf{j}_i) \quad (2.20)$$

N_i = Anzahl der Ionen zur Zeit $t = 0$

M = M verschiedene m/q -Werte

ω_i = Cyclotronfrequenz der Ionen

ϕ_i = Phase der Ionen

τ_i = Dämpfungsfaktor

Mit Hilfe der Fouriertransformation^[137] wird das zeitabhängige Signal in das Frequenzspektrum^[137] umgewandelt. Das Massenspektrum erhält man, indem man die erhaltenen Frequenzen mit Gleichung (2.11) in m/q -Werte umrechnet.

Entscheidende Qualitätsmerkmale in der Massenspektrometrie sind Nachweisempfindlichkeit und Auflösungsvermögen. Bei konventionellen Massenspektrometern hängen beide Größen umgekehrt proportional voneinander ab. Beispielsweise läßt sich durch Verringerung der Spaltbreite des Ionenquellenspalts das Auflösungsvermögen vergrößern, während die Nach-

weisempfindlichkeit verringert wird. Bei der FT-ICR-Spektrometrie können beide Größen durch Verlängerung der Aufnahmezeit des Spektrums erhöht werden. Die maximal mögliche Aufnahmezeit ist aber umgekehrt proportional zum Druck in der FT-ICR-Zelle, da die Relaxationszeit des Signals abnimmt. Ein Grenzfall ist der des geringsten Drucks (zero pressure limit) in der FT-ICR-Zelle, wo keine Stöße während der Aufnahmezeit erfolgen. Für diesen Fall ist das theoretische Auflösungsvermögen A_{theo} gegeben durch Gleichung (2.21) [140]:

$$A_{\text{theo}} = \frac{M}{\Delta M} \cdot 0,192 \cdot \frac{q \cdot B \cdot t}{M} \quad (2.21)$$

Das Auflösungsvermögen wird durch die Halbwertsbreite (Breite bei 50 % der Höhe des Signals) definiert. Gleichung (2.22) beschreibt die Abhängigkeit der Anzahl der Datenpunkte N von der Aufnahmezeit t .

$$f_s = \frac{N}{t} = 2 \cdot f_{\text{max}} \quad (2.22)$$

Dabei ist f_s die Zahl der pro Zeiteinheit aufgenommenen Datenpunkte N und f_{max} die zur kleinsten Masse M_{min} zugehörige Frequenz im Spektrum f_s . Nach dem Nyquist-Theorem^[137] muß f_s doppelt so groß sein wie f_{max} , um alle Frequenzen nach der Fouriertransformation richtig zu erhalten. Gleichung (2.23) ergibt damit einen Zusammenhang zwischen dem theoretischen Auflösungsvermögen, der Anzahl der Datenpunkte N , der Masse M und der kleinsten Masse M_{min} :

$$A_{\text{theo}} = \frac{M}{\Delta M} = 0,414 \cdot \frac{N \cdot M_{\text{min}}}{M} \quad (2.23)$$

Aus dem Nyquist-Theorem ergibt sich für hohe Aufnahmefrequenzen (bis zu 20 MHz) unterhalb der oberen Massengrenze eine starke Begrenzung der maximalen Aufnahmezeit durch die maximale Datengröße (bis zu 128k). Dieses trifft besonders bei hohen magnetischen Flußdichten zu, bei denen die Aufnahmezeit oftmals im Bereich von Millisekunden liegt. Das Problem umgeht man durch den Hochauflösungsmodus, bei dem lediglich kleine Massenfenster benutzt werden. Das Spektrum wird dabei mit einer festen „mixer-Frequenz“ ν_{mix}

überlagert.^[137] Erhalten werden die Frequenzen $\nu^+ = \nu_{\text{mix}} + \nu$ und $\nu^- = \nu_{\text{mix}} - \nu$. Anschließend werden die beiden Frequenzen $\nu_{\text{mix}} \pm \nu$ herausgefiltert, so daß lediglich ν^- übrigbleibt. Dieses Verfahren bewirkt, daß die niedrigeren Frequenzen dann mit einer geringeren Aufnahme-frequenz aufgenommen werden können. Damit sind Aufnahmezeiten von mehreren Sekunden möglich. Die einzige Limitierung ist lediglich die Relaxationszeit des Signals, die von der Höhe des FT-ICR-Zellendrucks abhängig ist.^[141] Folglich ist das theoretische Auflösungsvermögen A_{theo} direkt proportional zur Relaxationszeit τ des Signals:

$$A_{\text{theo}} = \frac{M}{\Delta M} \cdot 0,289 \cdot \frac{q \cdot B \cdot t}{M} \quad (2.24)$$

Standard-Ionen-trapping-Zellen haben einen höheren trapping-Verlust an Ionen entlang der z-Achse der Zelle, der schwer vorherzusagen und zu vermeiden ist. Insbesondere bei komplexeren Breitband-Anregungen macht sich dieser Effekt bemerkbar. Dieser trapping-Verlust ist bei der Infinity-ZelleTM geringer.^[142]

Die wesentliche Eigenschaft einer Infinity-ZelleTM ist die Wirkungsweise einer scheinbar unendlich langen (infiniten) Zelle mit homogenen elektrischen trapping-Feld bei der Anregung. Die Zelle selbst hat jedoch finite Dimensionen. Eine Infinity-ZelleTM bewirkt eine wesentliche Verbesserung bei der Untersuchung von Ion/Molekül-Reaktionen. Eine Infinity-ZelleTM^[142] hat gegenüber einer Standard-Ionen-trapping-Zelle mehrere Vorteile. Einerseits erhält man ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis und zuverlässigere relative Signal-Intensitäten. Andererseits wird das theoretische Auflösungsvermögen der Ionen-Selektion in Multi-Tandem-Massenspektrometrie-Experimenten erhöht.

Die Ionen lassen sich aus der FT-ICR-Zelle entfernen, wenn der Cyclotronradius den Radius der Zelle überschreitet (2.17). Die Ionen werden soweit angeregt, daß sie an die Zellenwand gelangen und dort entladen werden. Die Anregung der Ionen kann in dem für diese Arbeit verwendeten Spektroskop Bruker CMS 47X FT-ICR Spektrometer auf zwei Arten erfolgen. Durch einen rechteckigen RF-Puls einer festen Frequenz kann eine selektive Anregung der Ionen mit gleichem m/z -Verhältnis erfolgen. Diese Anregung ist die sogenannte *single shot ejection*. Ionen können aber auch über einen breiten Massenbereich angeregt werden (*frequency sweep ejection*).^[143] Auf diese Weise ist es möglich, gezielt Ionen zu isolieren, indem unerwünschte Ionen durch *single shot ejection* und *frequency sweep ejection* aus der

Zelle entfernt werden. Dabei ist aber eine sorgfältige Wahl der Anregungsparameter wichtig, so daß keine zusätzliche kinetische Anregung der selektierten Ionen erfolgt.

Ein FT-ICR-Experiment kann mit Hilfe von ProgrammROUTINEN automatisiert werden. Alle Arbeitsschritte in dieser ProgrammROUTINE werden durch kurze *delay-Zeiten* unterbrochen. Durch eine Umkehrung der Potentiale der trapping-Platten am Anfang jeden Experiments werden alle Ionen in der FT-ICR-Zelle entfernt (quench puls). Anschließend werden die Ionen nach der externen Ionisierung in die Zelle fokussiert. Die Selektion der Ionen erfolgt mit der Breitband-Anregung und Anregungen mit fester Frequenz. Am Ende des Experimentes werden die Ionen angeregt und detektiert. Die variable Reaktionszeit befindet sich zwischen den Anregungen mit fester Frequenz und der Anregung vor der Detektion. Die Messungen werden zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses (S/N) mehrfach wiederholt und die Transienten addiert. Dabei verbessert sich das S/N-Verhältnis proportional zur Quadratwurzel der Anzahl der aufgenommenen Spektren.^[137] Die Anzahl der aufzunehmenden Spektren ist jedoch durch die Zeit begrenzt, die der Probe zur Ionisierung zur Verfügung steht. Es läßt sich aber der Fall ausnutzen, daß der Ionennachweis nicht destruktiv erfolgt. Somit lassen sich prinzipiell dieselben Ionen mehrfach in der FT-ICR-Zelle messen.

Der dynamische Bereich eines FT-ICR-Spektrometers ist durch das digitale Auflösungsvermögen des Analog/Digitalkonverters (ADC) limitiert. Für den Breitbandmodus wird ein schneller ADC verwendet, der eine digitale Auflösung von etwa 500 hat. Signale mit geringer Intensität werden daher neben Signalen mit hoher Intensität nicht mehr detektiert. Werden die Signale mit hoher Intensität entfernt, können Signale mit geringer Intensität dennoch detektiert werden. Im Hochauflösungsmodus wird dagegen ein langsamer ADC verwendet, der eine digitale Auflösung von etwa 4000 hat.

Zusätzlich besteht bei Überschußenergie der Ionen die Möglichkeit, daß andere Reaktionswege eröffnet werden, die ansonsten endotherm sind. Um diese überschüssige kinetische Energie abzuführen, werden die Ionen durch Stöße mit einem Inertgas (Stoßdesaktivierung) wie beispielsweise Argon thermalisiert. Zu diesem Zweck wird das Inertgas aus einem Vorratsgefäß in die FT-ICR-Zelle gepulst. Diese Sequenz wird nach den Anregungen einzelner Ionen mit fester Frequenz in die Automationsroutine eingefügt. Nach der Desaktivierung ist wiederum eine Entfernung einzelner Ionen durch RF-Pulse mit fester Frequenz erforderlich, um zwischenzeitlich gebildete Reaktionsprodukte zu entfernen.

2.4 Grundlagen zur Auswertung der Kinetiken von Ion/Molekül-Reaktionen

Für die Berechnung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_{bi} nach dem Braumanschen Modell^[86-88] gilt als Näherung:

$$k_{bi} \approx \frac{k_1 \cdot k_2}{(k_{-1} + k_2)} \quad (2.9)$$

k_1 = Stoßgeschwindigkeitskonstante

k_{-1} = Geschwindigkeitskonstante der Rückdissoziation

k_2 = Geschwindigkeitskonstante des chemischen Prozesse

Mit Hilfe der Theorie nach Su und Chesmavich läßt sich k_1 berechnen.^[84] Die Effektivität Eff.(%) einer Reaktion berechnet sich wie folgt (2.7):

$$\frac{k_{bi}}{k_1} \cdot 100 = \text{Eff.} [\%] \quad (2.7)$$

Setzt man Gleichung (2.9) in Gleichung (2.7) ein, so erhält man für die Effektivität:

$$\text{Eff.} [\%] = \frac{k_{bi}}{k_1} \cdot 100 = \frac{1}{k_1} \cdot \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot 100 = \frac{k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot 100 \quad (2.25)$$

Die Lebensdauer des Stoßkomplexes ist durch k_{-1} begrenzt. Bei einer stoßkontrollierten Reaktion ist $k_2 \gg k_{-1}$, woraus eine Effektivität von 100 % resultiert. Je kleiner k_2 im Vergleich zu k_{-1} wird, desto geringer wird die Effektivität. Sind k_2 und k_{-1} gleich groß, so beträgt die Effektivität 50 %.

Die Geschwindigkeitskonstante der Rückdissoziation k_{-1} hängt unter anderen von der Überschußenergie des Stoßkomplexes ab. Diese stammt aus der attraktiven Wechselwirkung zwischen einem Ion und dem neutralen Stoßpartner, die im wesentlichen durch dessen Dipolmoment und der Polarisierbarkeit bestimmt wird. Erfolgt die chemische Umwandlung innerhalb eines langlebigen Stoßkomplexes, so wird die Reaktion ebenfalls durch die überschüssige Anregungsenergie des Komplexes vorangetrieben.

Zur Bestimmung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_{bi} einer Reaktion im FT-ICR-Spektrometer wird die zeitliche Abnahme der relativen Konzentration des Ions $[A^+]$ verfolgt. Für die Reaktion $A^+ + Nu \rightarrow B^+ + M$ läßt sich folgendes Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz aufstellen:

$$-\frac{d[A^+]}{dt} = k_{bi} \cdot [Nu] \cdot [A^+] \quad (2.26)$$

Die zeitliche Änderung der relativen Konzentration wird in der FT-ICR-Spektrometrie durch relative Intensitätsmessungen bestimmt. Dazu wird die Summe der Intensitäten aller Ionen zu den verschiedenen Reaktionszeiten für jede einzelne Messung auf 100 % normiert. Dabei muß gewährleistet sein, daß es keinen massenabhängigen Verlust von Ionen aus der FT-ICR-Zelle (trapping-Verlust) gibt.

Da die Konzentration des Nukleophils $[Nu]$ in der Gasphase der FT-ICR-Zelle sehr viel größer ist als die Konzentration der Ionen und weiterhin die Konzentration von $[Nu]$ nahezu konstant ist, liegt ein Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung vor. Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{bi} und die Konzentration des Nukleophils $[Nu]$ kann nun zu einer Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} zusammengefaßt werden:

$$-\frac{d[A^+]}{dt} = k_{bi} \cdot [Nu] \cdot [A^+] = k_{exp} \cdot [A^+] \quad (2.27a)$$

$$\text{(mit } k_{exp} = k_{bi} \cdot [Nu]\text{)} \quad (2.27b)$$

Mit der Bedingung $I_{(t)} \sim [A]_{(t)}$ ist die Lösung des Differential (2.27b):

$$\ln\left(\frac{I_o}{I_t}\right) = k_{exp} \cdot t \quad (2.28a)$$

$$\Leftrightarrow I_t = I_o \cdot \exp(-k_{exp} \cdot t) \quad (2.28b)$$

I_o = Intensität der normierten Ionen zur Zeit $t = 0$

I_t = Intensität der normierten Ionen zur Zeit t

Die experimentelle Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung k_{exp} erhält man durch Anpassung des Verlaufs der normierten Intensitäten I_t gegen die Reaktionszeit t an die Funktion (2.28a). Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{bi} erhält man durch Einsetzen der Konzentration $[\text{Nu}]$ aus der Teilchendichte (N/V) über die Druckmessung und das ideale Gasgesetz (2.29).

$$[\text{Nu}] = \left(\frac{N}{V} \right) = \frac{P}{k_B \cdot T} \quad (2.29)$$

$$k_B = \text{Boltzmann-Konstante} = 1,38066221 \cdot 10^{-23} \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} [67]$$

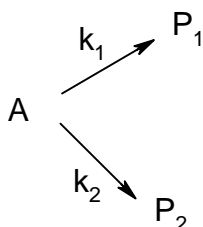
$$T = \text{absolute Temperatur (} = 300 \text{ K)} [42]$$

$$P = \text{Druck}$$

Für die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{bi} gilt nach Einsetzen von $[\text{Nu}]$ (2.27b) in k_{exp} (2.29) nach Umformung:

$$k_{\text{bi}} = \frac{k_{\text{exp}}}{[\text{Nu}]} = \frac{k_{\text{exp}} \cdot k_B \cdot T}{P} \quad (2.30)$$

Für den Fall, daß ein Reaktand A kompetitiv zu den Produkten P_1 mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und zu P_2 mit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 nach erster Ordnung reagiert (Schema 2.2), gelten die Differentialgleichungen (2.31).^[139,144]



Schema 2.2: Zwei parallele Reaktionen erster Ordnung

$$-\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2) \cdot [A]$$

$$-\frac{d[P_1]}{dt} = k_1 \cdot [A] \quad (2.31)$$

$$-\frac{d[P_2]}{dt} = k_2 \cdot [A]$$

Zum Zeitpunkt $t=0$ ist die Anfangskonzentration $[A] = [A]_{(0)}$. Daher ist zur Zeit t die Summe der Konzentrationen von A, P_1 und P_2 gleich $A_{(0)}$ (2.32).

$$[A]_{(0)} = [A] + [P_1] + [P_2] \quad (2.32)$$

$$\text{mit } [P_1]_{(0)} + [P_2]_{(0)} = 0$$

Durch Integration von (2.31) erhält man die Reaktionsgeschwindigkeits-Zeit-Gesetze:

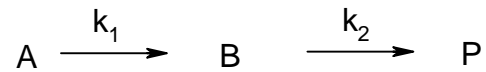
$$[P_1] = \frac{k_1}{(k_1 + k_2)} \cdot [A]_0 \cdot (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \quad (2.33a)$$

$$[P_2] = \frac{k_2}{(k_1 + k_2)} \cdot [A]_0 \cdot (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \quad (2.33b)$$

Aus (2.33a) und (2.33b) ergibt sich das Verzweungsverhältnis der Produkte (2.34), das zu jedem Zeitpunkt t gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten ist.

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (2.34)$$

Als nächstes werden Reaktionen betrachtet, bei denen der Reaktand A zum Zwischenprodukt B mit der Geschwindigkeitskonstante k_1 und B konsekutiv zum Produkt P mit der Geschwindigkeitskonstante k_2 jeweils nach einem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz erster Ordnung reagiert (Schema 2.3):



Schema 2.3: Zwei konsekutive Reaktion

Für den Fall, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 annähernd gleich sind, lauten die Reaktionsgeschwindigkeits-Zeit-Gesetze:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B] \quad (2.35)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [B]$$

Die Lösungen der Differentialgleichungen (2.35) sind:

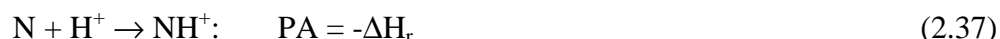
$$[A] = [A]_0 \cdot (e^{-k_1 \cdot t}) \quad (2.36a)$$

$$[B] = \frac{k_1}{(k_2 - k_1)} \cdot [A]_0 \cdot (e^{-(k_1 \cdot t)} - e^{-(k_2 \cdot t)}) \quad (2.36b)$$

$$[P] = [A]_0 \cdot \left[1 - \left(\frac{1}{(k_2 - k_1)} \cdot (k_2 \cdot e^{-(k_1 \cdot t)} - k_1 e^{-(k_2 \cdot t)}) \right) \right] \quad (2.36c)$$

2.5 Gasphasentitrationen

Zur Unterscheidung von isomeren Produkten, die durch eine Ion/Molekül-Reaktion entstehen, ist die Gasphasentitration^[145] eine geeignete Methode. Die Gasphasentitration ist ein spezielles bracketing-Verfahren zur semi-quantitativen Bestimmung des Isomerengemisches aufgrund der unterschiedlichen Protonenaffinität der Komponenten. Die Protonenaffinität PA einer Base N ist für die nachstehende Reaktion folgendermaßen definiert (2.37):



Im einfachsten Fall besteht das Isomerengemisch aus zwei Komponenten N_1H^+ und N_2H^+ mit deutlicher Differenz der Protonenaffinität der entsprechenden konjugierten Base. Bei der Gasphasentitration setzt man das Isomerengemisch mit Referenzbasen B_i bekannter Protonenaffinitäten um. Unter der Voraussetzung, daß die Protonenaffinität einer Komponente größer ist als die der Referenzbase, so wird lediglich die andere Komponente durch die Referenzbase deprotoniert. Durch die Umsetzungen dieses Isomerengemischs mit einem Satz von Referenzbasen B_i kann die Protonenaffinität der jeweiligen Komponente und deren relative Intensität bestimmt werden. Voraussetzung dafür ist, daß die Differenz der Protonenaffinitäten der konjugierten Base groß ist und das ein signifikanter Effektivitätssprung von der endothermen zur exothermen Protonentransferreaktion erfolgt.

Reagiert lediglich eine Komponente mit der Referenzbase B_i , so läßt sich die Auftragung der Intensitäts-Zeit-Werte an Gleichung (2.28b) anpassen ($C = \text{Konstante}$).

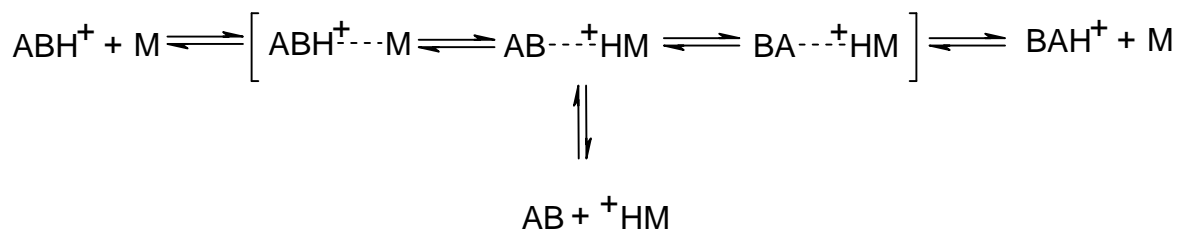
$$I_t = I_o \cdot \exp(-k_{\text{exp}} \cdot t) + C \quad (2.28b)$$

Reagieren dagegen beide Komponenten mit der Referenzbase B_i mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit k_1 und k_2 , so erfolgt die Anpassung der Intensitäts-Zeit-Werte dann durch folgende zwei Exponentialfunktionen:

$$I_t = I_{(N_1H^+)_0} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + I_{(N_2H^+)_0} \cdot \exp(-k_2 \cdot t) \quad (2.38)$$

Dabei sind $I_{(N_1H^+)_0}$ und $I_{(N_2H^+)_0}$ die relativen Intensitäten der jeweiligen Komponente zur Zeit $t = 0$.

Isomere Gemische von Ionen können durch basenkatalysierte Isomerisierung entstehen. Detailliert wurde diese Isomerisierung von Bohme experimentell und theoretisch untersucht, der ein kinetisches Modell für intramolekularen Protonentransport eines Molekül-Basenpaares $[ABH^+ \cdots M]$ vorstellte.^[146] Das Molekül AB enthält mindestens zwei basische Atome A und B, an denen die Protonierung erfolgen kann. Ist die Protonierung reversibel, so kann Isomerisierung von ABH^+ zu BAH^+ erfolgen (Schema 2.4). Dabei wird das protonierte Molekül ABH^+ durch die Base M nukleophil angegriffen, wobei ein langlebiger Ion/Molekül-Komplex $ABH^+ \cdots M$ entsteht. Dieser hat aufgrund der Ion-Dipol- und Ion-Dipol induzierten Kräfte genug Überschussenergie, um entweder zurück zu den Edukten zu zerfallen oder weiter zu dem Komplex $[AB \cdots {}^+HM]$ zu reagieren. Der Komplex $[AB \cdots {}^+HM]$ reagiert unter Protonentransfer zu dem Komplex $[BAH^+ \cdots M]$, der anschließend in die Produkte BAH^+ und M dissoziiert. Bohme bezeichnete den basenkatalysierten Transport des Protons von der Base A nach B als *shuttle*-Mechanismus.^[146,147] Mit dieser Isomerisierung kann die Deprotonierung von ABH^+ konkurrieren, indem der Komplex $[AB \cdots {}^+HM]$ zu AB und ${}^+HM$ dissoziiert.



Schema 2.4: Mechanismus der basenkatalysierten Isomerisierung

3. Grundlagen theoretischer Methoden zur Berechnung von Molekülen

3.1 Einleitung

Ion/Molekül-Reaktionen in der verdünnten Gasphase erfolgen in isolierten Kollisionskomplexen der Reaktanden ohne Energieaustausch mit der Umgebung oder durch Emission von Strahlung. Die Kollisionskomplexe sind elektrostatisch durch Ion-/Dipol und Ion-/induzierte Dipol-Wechselwirkungen aktiviert. Diese Überschußenergie kann nun zu chemischen Umwandlungen innerhalb des Kollisionskomplexes führen. Als Folge der Abwesenheit von zusätzlicher thermischer Überschußenergie werden nur endotherme oder thermoneutrale Reaktionen beobachtet. Die experimentelle Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktionen steht in keinem Zusammenhang mit internen Energie- oder Aktivierungsbarrieren. Experimentell ist eine Bestimmung der potentiellen Energie des Übergangszustands und der Bereich um den Übergangszustand nicht möglich. Daher ist es sinnvoll, die potentielle Energie eines molekularen Systems mit quantenchemischen Verfahren zu berechnen.^[148] Zur quantitativen Charakterisierung einer Reaktion sind die Enthalpien der Minima der Edukte und Produkte (Gleichgewichtsgeometrien), mögliche Zwischenprodukte (lokale Minima) und Übergangszustände (energetisch tiefste Sattelpunkte der Potentialfläche zwischen den Minima) entlang des Reaktionspfades der jeweiligen Ion/Molekül-Reaktion theoretisch zu berechnen. Dadurch ergibt sich eine zusätzliche Diskussionsgrundlage der experimentellen Ergebnisse.

Die Berechnung der Gleichgewichtsgeometrien stellt im allgemeinen keine Schwierigkeiten dar, da es leistungsfähige Minimierungsmethoden gibt. Dagegen ist das Auffinden der Reaktionswege nicht einfach. Häufig verwendete Optimierungsverfahren und numerische Methoden zur Berechnung von Minima und Sattelpunkten sind in der Literatur ausführlich beschrieben worden^[149-152], die auch mit Schwierigkeiten verbunden sind.^[153-154] In Kapitel 3.2 wird die in dieser Arbeit verwendete Dichte-Funktional-Theorie-Methode BHandHLYP zur Berechnung der Molekülenergie kurz erläutert. Anschließend wird in Kapitel 3.3 auf die Berechnung der Bildungsenthalpie eingegangen.

3.2 Dichtefunktional-Theorie^[155]

Die Dichtefunktional-Theorie, DFT, wurde von quantenmechanischen Methoden hergeleitet, insbesondere vom Thomas-Fermi-Dirac-Modell und von Slaters grundlegenden Arbeiten. Die DFT-Näherung basiert auf der Strategie, daß die Elektronenkorrelationen durch allgemeine Funktionale der Elektronendichte ρ modelliert werden.

Die DFT verdankt ihren modernen Ursprung dem Hohenberg-Kohn-Theorem, das die Existenz eines eindeutigen Funktionals zeigt, welches exakt die Grundzustandsenergie und die Dichte bestimmt. Dieses Funktional sieht aber nicht die Form von diesem Funktional vor.

Das Näherungs-Funktional, welches bei üblichen DFT-Methoden verwendet wird, teilt nach Kohn und Sham die elektronische Energie in mehrere Terme auf:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.1)$$

Dabei ist E^T der Term der kinetischen Energie, verursacht durch die Bewegung der Elektronen. E^V beinhaltet Terme der Potentialenergie und der Kern-Elektronen-Anziehungskraft. E^J ist der Term der Elektron-Elektron-Abstoßung und E^{XC} ist der Austausch-Korrelation-Term, der den restlichen Teil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt. Alle Terme außer der Kern-Kern-Abstoßung sind Funktionen von ρ . E^J wird wie folgt ausgedrückt:

$$E^J = \frac{1}{2} \cdot \iint \mathbf{r}(\bar{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \mathbf{r}(\bar{r}_2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (3.2)$$

Der Ausdruck $E^T + E^V + E^J$ entspricht der klassischen Energie der Ladungsverteilung ρ . Der Austausch-Korrelation-Term E^{XC} begründet die restlichen Terme der Energie E die von der Antisymmetrie der quantenmechanischen Wellenfunktion und dynamischen Korrelationen in der Bewegung von einzelnen Elektronen stammt.

Hohenberg und Kohn haben gezeigt, daß E^{XC} vollständig durch die Elektronendichte ρ bestimmt wird. E^{XC} wird gewöhnlich durch Integrale genähert, die die Spindichten und möglicherweise auch deren Gradienten einbeziehen:

$$E^{XC}(\mathbf{r}) = \int f(\mathbf{r}_a(\bar{r}), \mathbf{r}_b(\bar{r}), \nabla \mathbf{r}_a(\bar{r}), \nabla \mathbf{r}_b(\bar{r})) d^3\bar{r} \quad (3.3)$$

ρ_α bezieht sich auf die Spindichte des Elektrons α , ρ_β bezieht sich auf die Spindichte des Elektrons β und ρ ist die Gesamt-Elektronendichte ($\rho_\alpha + \rho_\beta$).

E^{XC} wird oftmals aufgeteilt in Austausch- und Korrelations-Anteile, jedoch entsprechen sie tatsächlich den gleichen (parallelen) und gemischten (antiparallelen) Spin-Wechselwirkungen:

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (3.4)$$

Alle drei Terme sind Funktionale der Elektronendichte. E^X wird als Austausch-Funktional und E^C wird als Korrelations-Funktional bezeichnet. Beide Komponenten können in lokale und Gradienten-korrigierte Funktionale aufgeteilt werden, wobei lokale Funktionale ausschließlich von der Elektronendichte und Gradienten-korrigierte Funktionale von der Elektronendichte und dessen Gradienten $\nabla\rho$ abhängen. Das lokale Austausch-Funktional wird in der lokalen Spindichte Approximation (LSDA) immer wie folgt ausgedrückt:

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \cdot \left(\frac{3}{4\rho}\right)^{1/3} \cdot \int \mathbf{r}^{4/3} d^3\vec{r} \quad (3.5)$$

Dabei ist ρ eine Funktion von \vec{r} . Diese Form wurde entwickelt, um die Austausch-Energie eines einheitlichen Elektronengases zu beschreiben, weist aber Schwächen bei der Beschreibung von molekularen Systemen auf.

Becke formulierte das folgende Gradienten-korrigierte Austausch-Funktional, welches auf dem LDA-Austausch-Funktional basiert und heutzutage im umfangreichen Gebrauch ist:

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\mathbf{r}^{4/3} x^2}{(1 + 6 x \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (3.6)$$

$$\text{mit } x = \rho^{-4/3} |\nabla\rho|$$

γ ist ein Parameter, um die bekannten Austausch-Energien der inerten Gas-Atome anzupassen. Becke definierte dessen Wert als 0,0042 Hartrees. Aus Gleichung 3.6 wird ersichtlich, daß Beckes Funktional als eine Korrektur zum LDA-Austausch-Funktional definiert ist, das viele Defizite des LDA-Funktional behebt

Korrelations-Funktionale sind ebenfalls entsprechend lokal oder Gradienten-korrigiert definiert. So ist beispielsweise die Formulierung für den lokalen Teil des Korrelations-Funktional von Perdew und Wang folgendermaßen:

$$E^C = \int \mathbf{r} \mathbf{e}_C(r_S(\mathbf{r}(\bar{r})), \mathbf{z}) d^3\bar{r}$$

$$r_S = \left[\frac{3}{4\pi r} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$\mathbf{z} = \frac{(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)}{(\mathbf{r}_a + \mathbf{r}_b)} \quad (3.7)$$

$$\mathbf{e}_C(r_S, \mathbf{z}) = \mathbf{e}_C(\mathbf{r}, 0) + a_C(r_S) \frac{f(\mathbf{z})}{f''(0)} (1 - \mathbf{z}^4) + [\mathbf{e}_C(\mathbf{r}, 1) - \mathbf{e}_C(\mathbf{r}, 0)] f(\mathbf{z}) \mathbf{z}^4$$

$$f(\mathbf{z}) = \frac{[(1 + \mathbf{z})^{4/3} + (1 - \mathbf{z})^{4/3} - 2]}{(2^{4/3} - 2)}$$

r_S wird als Dichte-Parameter bezeichnet. ζ ist die relative Spinpolarisation, wobei $\zeta = 0$ dem gleichen Anteil an α - und β -Dichten entspricht. $\zeta = 1$ entspricht der ausschließlichen Dichte von α , während $\zeta = -1$ der ausschließlichen Dichte von β entspricht. Der allgemeine Ausdruck für ϵ_C ist abhängig von r_S und ζ . Dessen letzter Term erfüllt eine Interpretation für gemischte Spinbedingungen. Die folgende Funktion G wird benötigt, um die Werte von $\epsilon_C(r_S, 0)$, $\epsilon_C(r_S, 1)$ und $a_C(r_S)$ zu berechnen:

$$G(r_S, A, \mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3, \mathbf{b}_4, P) = -2A(1 + \mathbf{a}_1 r_S) \ln \left(1 + \frac{1}{2A(\mathbf{b}_1 r_S^{0,5} + \mathbf{b}_2 r_S + \mathbf{b}_3 r_S^{1,5} + \mathbf{b}_4 r_S^{P+1})} \right)$$

In letzterer Gleichung sind alle Argumente außer r_S durch Perdew und Wang gewählte Parameter, um genaue Berechnungen vom einheitlichen Elektronengas wiederzugeben.

Analog, wie zuvor beschrieben für die Austausch-Funktionale, können lokale Korrelations-Funktionale auch durch Gradienten-Korrektur verbessert werden.

Reine DFT-Methoden sind so definiert, daß ein Austausch-Funktional mit einem Korrelations-Funktional gepaart ist. Zum Beispiel wird das bekannte BLYP-Funktional durch das Gradienten-korrigierte Austausch Funktional von Becke mit dem Gradienten-korrigierten Korrelations Funktional von Lee, Yang und Parr gepaart.

Die in dieser Arbeit verwendete Methode BHandHLYP beruht auf der Grundidee, die Hartree-Fock-Austausch-Energie hinsichtlich der Abschätzung der Austausch-Energie von der Slater-Determinante einzubeziehen, die durch Kohn-Sham-Orbitale erhalten werden. Für die Austausch-Korrelation-Energie gilt:

$$E_{BHandHLYP}^{XC} = \frac{1}{2} E_{HF}^X + \frac{1}{2} E_{LDA}^X + \frac{1}{2} \Delta E_{Becke88}^X + \frac{1}{2} E_{LYP}^c \quad (3.8)$$

$$E_{HF}^X = \text{Hartree - Fock - Austausch - Funktional}$$

$$E_{LDA}^X = \text{Lokales Spindichte - Funktional}$$

$$\Delta E_{Becke88}^X = \text{Becke88 - Austausch - Funktional - Korrektur} \quad [156]$$

$$E_{LYP}^c = \text{Austausch - Korrelations - Funktional nach Lee, Yang und Parr} \quad [157,158]$$

3.3 Berechnung der Bildungsenthalpien aus *ab initio* Rechnungen

Um eine Molekülgeometrie als lokales Minimum oder Übergangszustand zu charakterisieren, wird eine Normalschwingungsanalyse auf dem Hartree-Fock- bzw. DFT-Niveau durchgeführt. Dazu wird die potentielle Energie des Moleküls, welches aus N Atomen besteht, nach seinen massengewichteten kartesischen Ortskoordinaten abgeleitet:

$$E = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 + V_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{d^2V}{dq_i dq_j} \right)_{eq} q_i q_j \quad (3.9)$$

V_{eq} ist die potentielle Energie bei der Gleichgewichtskonfiguration der Kernpositionen. Die Kraftkonstanten jeder einzelnen Normalschwingung erhält man aus dem letzten Term von Gleichung (3.11).

$$f_{ij} = \left(\frac{d^2 V}{dq_i dq_j} \right)_{eq} \quad (3.10)$$

$$\ddot{q}_j = - \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} q_i \quad (3.11)$$

Die Gleichung 3.10 wird auch als analytische zweite Ableitung bezeichnet und läßt sich leicht lösen.^[159] Die Schwingungsfrequenzen lassen sich aus dieser Lösung leicht berechnen. Mit diesem Ansatz erhält man auch die drei Translations- und die zwei bis drei Rotationsfreiheitsgrade, die Oszillatoren ohne rücktreibende Kraft beschreiben. Alle Normalschwingungen sind unabhängig voneinander, da sich alle Kerne bei einer Normalschwingung in Phasenkohärenz bewegen.

Eine Minimumstruktur weist ausschließlich reale Schwingungsfrequenzen auf. Für Übergangszustände gibt es dagegen eine imaginäre Schwingung in der Reaktionsordinate und ansonsten nur reelle Schwingungsfrequenzen. Bei den Hartree-Fock-Methoden werden die Schwingungsfrequenzen im Vergleich zu den experimentellen Werten um 10 % zu hoch berechnet^[160] und müssen für die Berechnung thermodynamischer Größen entsprechend korrigiert werden. Die mit der DFT-Methode berechneten Schwingungsfrequenzen liegen hingegen oftmals nahe an den experimentellen Werten.

Um die absolute Enthalpie eines Moleküls bei der Temperatur T zu berechnen, werden zur potentiellen Energie E_{pot} noch die energetischen Beiträge der Rotation, Translation, Vibration und ein Term $R \cdot T$ addiert:

$$H^{(T)} = E_{pot.} + U_{rot.} + U_{tr.} + U_{vib.}^{(T)} + R \cdot T = E_{pot.} + E^{(T)} + R \cdot T \quad (3.12)$$

$$\text{mit } E^{(T)} = U_{rot.} + U_{tr.} + U_{vib.}^{(T)}$$

Diese Beiträge erhält man aus ihren Zustandssummen mit Hilfe der statistischen Thermodynamik.^[161] Der Schwingungsenergiebeitrag bei der Temperatur T setzt sich aus der

Nullpunktsschwingungsenergie, $U_{\text{vib.}}^{(0\text{K})}$ (3.13a), und dem Schwingungsenergiebeitrag von 0 K bis T, $U_{\text{vib.}}^{(0\text{K}-298\text{K})}$ (3.13b), zusammen.

$$U_{\text{vib.}}^{(0\text{K})} = \text{Nullpunktsschwingungsenergie} = R \cdot \sum_{j=1}^{3N-6} \frac{q_{nj}}{2} \quad (3.13a)$$

$$U_{\text{vib.}}^{(0\text{K}-298\text{K})} = R \cdot \sum_{j=1}^{3N-6} \frac{q_{nj}}{\left(e^{\left(\frac{q_{nj}}{T} \right)} - 1 \right)} \quad (3.13b)$$

$$\text{mit } q_{nj} = \frac{h \cdot n}{k} = \frac{h \cdot c \cdot \tilde{n}}{k} \quad [\text{K}^{-1}]$$

$$R = \text{Gaskonstante} = 8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} [67]$$

$$c = \text{Lichtgeschwindigkeit (im Vakuum)} = 2,99792 \cdot 10^8 \text{ m} [67]$$

$$h = \text{Planksches Wirkungsquantum} = 6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} [67]$$

$$k = \text{Boltzmann-Konstante} = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} [67]$$

Bei „hohen“ Temperaturen T, wie beispielsweise bei T=298 K, gilt^[161]:

$$U_{\text{tr.}} = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T \quad (T=298 \text{ K})$$

$$U_{\text{rot.}} = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T \quad (\text{nichtlineare Moleküle})$$

$$\text{wenn } T \gg \frac{h^2}{8 \cdot p \cdot I \cdot k}; I = \text{Trägheitsmoment})$$

$$U_{\text{rot.}} = R \cdot T \quad (\text{für lineare Moleküle})$$

Durch Einsetzen dieser Terme von $U_{\text{vib.}}$, $U_{\text{tr.}}$ und $U_{\text{rot.}}$ in Gleichung (3.12) erhält man für nichtlineare Moleküle:

$$H^{(T)} = E_{\text{pot.}} + 4 \cdot R \cdot T + R \cdot \sum_{j=1}^{3N-6} \frac{q_{nj}}{2} + R \cdot \sum_{j=1}^{3N-6} \frac{q_{nj}}{\left(e^{\left(\frac{q_{nj}}{T} \right)} - 1 \right)} \quad (3.14)$$

4. Reaktionen von 2-Halogenpropen-, 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen- und Brombuten-Radikalkationen mit Ammoniak

4.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die Reaktionen von ionisiertem 2-Chlorpropen ($\mathbf{1}^+$), 2-Brompropen ($\mathbf{2}^+$), 2-Iodpropen ($\mathbf{3}^+$), 2-Chlor-3,3,3-trifluorpropen ($\mathbf{4}^+$), 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen ($\mathbf{5}^+$), 3,3,3-Trifluor-2-iodpropen ($\mathbf{6}^+$), 2-Brombut-2-en ($\mathbf{7}^+$), 1-Brombut-2-en ($\mathbf{8}^+$) und 1-Brombut-4-en ($\mathbf{9}^+$) mit Ammoniak im FT-ICR diskutiert. Bereits früher untersucht wurden die Umsetzungen von 2-Chlorpropen-, 2-Brompropen-, 2-Chlor-3,3,3-trifluorpropen-, 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkationen mit NH_3 .^[50] Diese Ergebnisse werden aber noch einmal aufgegriffen, um ein vollständigeres Gesamtbild der Reaktivität der Halogenalken-Radikalkationen zu erhalten.

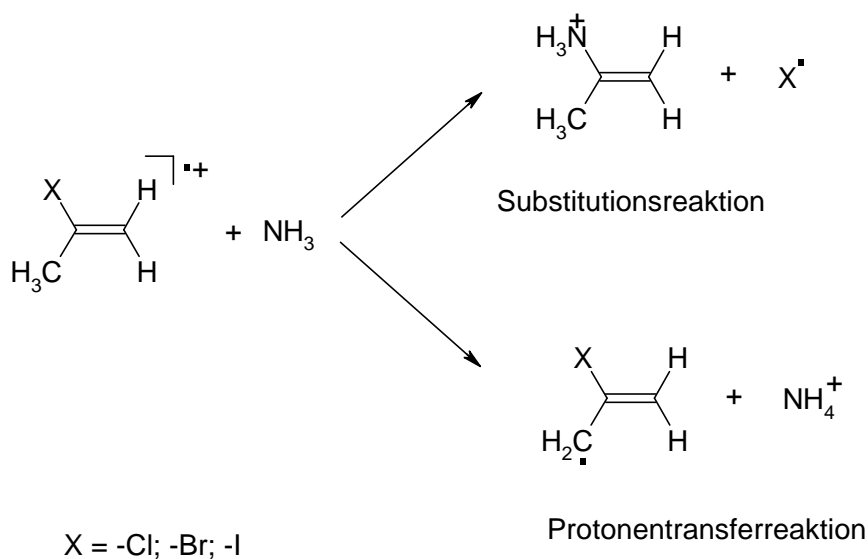
Die radikalkationischen Reaktionssysteme weisen im Falle der 2-Halogenpropene eine elektronenschiebende Methylgruppe auf. Im Gegensatz dazu besitzen die 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropene eine stark elektronenziehende Trifluormethylgruppe. Diese beiden gegensätzlichen Effekte sollten von erheblicher Relevanz für die Reaktivität gegenüber Ammoniak sein. Insbesondere die Stabilität von Intermediaten wird durch diese Effekte erheblich beeinflusst. Die Reaktivität der Brombuten-Radikalkationen ist dagegen von großem Interesse, da es sich hier um vinylic, allylic oder homoallylic gebundene Brom-Atome handelt. Dabei stellt sich die Frage, ob diese Reaktionssysteme ebenfalls nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus unter Halogen-Substitution reagieren und ob andere Prozesse erfolgen können.

Um Hinweise zur Struktur des Substitutionsproduktes $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$ im Fall des 2-Brompropen-Radikalkations/ NH_3 zu erhalten, wurden Gasphasentitrations^[145] mit aliphatischen Aminen unterschiedlicher Protonenaffinität durchgeführt. Mit Hilfe dieser Technik ist es möglich, Produktgemische aufgrund der unterschiedlichen bimolekularen Reaktionsgeschwindigkeit der jeweiligen Protonenaustauschreaktion mit der Referenzbase zu analysieren.

Zum Verständnis der Reaktivität der 2-Halogenpropen- und 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkationen gegenüber Ammoniak wurden die Reaktionsenthalpien und Differenzen der Bildungsenthalpien mittels isodesmischer Reaktionen abgeschätzt. Nach der Beschreibung der experimentellen Ergebnisse dieser Reaktionssysteme wird die Reaktivität von 2-Halogenpropen- und 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkationen gegenüber Ammoniak unter Berücksichtigung von quantenchemischen Berechnungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-31g(d) diskutiert.

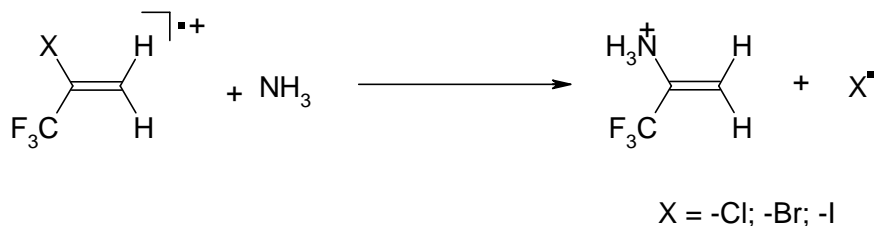
4.2 Abschätzung der Reaktionsenthalpien der Reaktionen von 2-Halogenpropen- und 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkationen mit Ammoniak

Für die Reaktion von $1^{\cdot+}$ - $3^{\cdot+}$ mit NH_3 werden aufgrund der Abschätzung der Thermochemie (Kapitel 12.1) zwei Reaktionen erwartet.^[50] Zum einen sollte ein Protonentransfer von $1^{\cdot+}$, $2^{\cdot+}$ oder $3^{\cdot+}$ auf NH_3 wegen der aciden Methylgruppe exotherm sein und daher als intensiver Prozeß erfolgen. Zum anderen kann die Substitution des Halogen-Atoms durch NH_3 stattfinden. Die beiden erwarteten Reaktionswege sind in Schema 4.1 abgebildet.



Schema 4.1: Erwartete Reaktionen bei der Umsetzung von $1^{\cdot+}$ - $3^{\cdot+}$ mit NH_3

Für die Reaktion der ionisierten 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropene $4^{\cdot+}$ - $6^{\cdot+}$ mit NH_3 wird lediglich eine Substitution des Halogen-Atoms durch NH_3 erwartet (Schema 4.2). Für den Protonentransfer des jeweiligen 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkations stehen nur vinylicke H-Atome zur Verfügung. Mit NH_3 ist der Protonentransfer energetisch sehr ungünstig.



Schema 4.2: Erwartete Reaktionen bei der Umsetzung von $4^{\cdot+}$ - $6^{\cdot+}$ mit NH_3

Für die Abschätzung der Reaktionsenthalpien entlang des Reaktionsenergieprofils mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen wurden einige experimentelle und berechnete Bildungsenthalpien verwendet.^[162,163] Die Bildungsenthalpien ΔH_f von Chlorethen und Bromethen sind mit guter Genauigkeit bekannt.^[162] Weiterhin wurde mit Hilfe von *ab initio* Methoden das Reaktionsenergieprofil der Reaktion der Chlorethen bzw. Bromethen-Radikalkationen mit NH_3 auf dem Niveau (U)MP4(SDTQ)/D95**/(U)HF/D95** berechnet.^[45,47] Ebenso veröffentlicht sind die Bildungsenthalpien von einigen C2-, C3- und C4-Radikalen und Radikalkationen.^[162,163] Die Bildungsenthalpien dieser Verbindungen sind in Tabelle 12.1 (Kapitel 12.1) aufgeführt und können für die Abschätzung des Reaktionsenergieprofils von $\mathbf{1}^+$, $\mathbf{2}^+$, $\mathbf{3}^+$ und $\mathbf{4}^+$ mit NH_3 mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen verwendet werden. Bezugspunkt zur Berechnung der Bildungsenthalpien von $\mathbf{1}^+$ und $\mathbf{2}^+$ sind die gut bekannten Bildungsenthalpien vom Chlorethen-Radikalkation ($\Delta H_f = 999 \text{ kJ/mol}^{[162]}$) und vom Bromethen-Radikalkation ($\Delta H_f = 1027 \text{ kJ/mol}^{[162]}$). Um die Zuverlässigkeit der Abschätzung der Bildungsenthalpien zu prüfen, wurden in einigen Fällen die Bildungsenthalpien mit zwei isodesmischen Reaktionen berechnet. Der Fehler ist dabei kleiner als 10 kJ/mol und liegt im Rahmen der experimentell bestimmten Werte. Die isodesmischen Reaktionen, die hier zur Berechnung der Bildungsenthalpien verwendet wurden, sind in Schema 12.1-12.10 (Kapitel 12.1) abgebildet. Die auf diese Weise erhaltenen Bildungsenthalpien ΔH_f der Reaktanden, der relevanten Intermediate und Produkte der Reaktion von $\mathbf{1}^+$ - $\mathbf{4}^+$ sowie der Reaktionsenthalpien ΔH_r mit NH_3 sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Die Substitutionsreaktion ist für alle 2-Halogenpropen-Radikalkationen deutlich exotherm. Parallel zur Substitutionsreaktion kann der Protonentransfer von den 2-Halogenpropen-Radikalkationen $\mathbf{1}^+$ - $\mathbf{3}^+$ auf NH_3 erfolgen, der ebenfalls deutlich exotherm ist.

Die Exothermizität der Substitutionsreaktion des Halogen-Atoms durch NH_3 nimmt in der Reihe der 2-Halogenpropen-Radikalkationen $\mathbf{1}^+$, $\mathbf{2}^+$ und $\mathbf{3}^+$ zu.

	ΔH_f [kJ/mol]	Reaktion	ΔH_r [kJ/mol]
2-Chlorpropen ^{·+} (1 ^{·+})	912		
NH ₃	-46 ^[162]		
β -distonisches Addukt-Ion (Markownikow) 1a (NH ₃)	713	Addition Markownikow	-153
β -distonisches Addukt-Ion (anti-Markownikow) 1b (NH ₃)	755	Addition anti-Markownikow	-111
2'-Propenylammonium-Kation	678		
Chlor-Atom	121 ^[162]	Substitution	-67
2-Chlorallyl-Radikal	114		
Ammonium-Kation NH ₄ ⁺	630 ^[162]	Deprotonierung	-122
2-Brompropen ^{·+} (2 ^{·+})	939		
NH ₃	-46 ^[162]		
β -distonisches Addukt-Ion (Markownikow) 2a (NH ₃)	755	Addition Markownikow	-138
2-Propenylammonium-Kation	678		
Brom-Atom	112 ^[162]	Substitution	-94
2-Bromallyl-Radikal	166		
Ammonium-Kation NH ₄ ⁺	632 ^[162]	Deprotonierung	-97
2-Iodpropen ^{·+} (3 ^{·+})	940		
NH ₃	-46 ^[162]		
distonisches Addukt-Ion (Markownikow)	804	Addition Markownikow	-90
2'-Propenylammonium-Kation	678		
Iod-Atom	107 ^[162]	Substitution	-95
2-Iodallyl-Radikal	221		
Ammoniumkation NH ₄ ⁺	630 ^[162]	Deprotonierung	-43
2-Chlor-3,3,3-trifluorpropen (4 ^{·+})	375		
NH ₃	-46 ^[162]		
β -distonisches Addukt-Ion (Markownikow)	75	Addition- Markownikow	-254
β -distonisches Addukt-Ion (anti-Markownikow)	132	Addition anti-Markownikow	-197
2'-(3,3,3-Trifluorpropenyl)- ammonium-Kation	44		
Chlor-Atom	121 ^[162]	Substitution	-164

Tabelle 4.1: Bildungsenthalpien ΔH_f und Reaktionsenthalpien ΔH_r der Reaktanden, relevante Intermediate und Produkte der Reaktion von **1**^{·+} - **4**^{·+} mit NH₃

4.3 Reaktionen von 2-Halogenpropen-Radikalkationen mit Ammoniak

Für die Reaktionen des ionisierten 2-Chlorpropens (1^+), 2-Brompropens (2^+) und 2-Iodpropens (3^+) mit NH_3 wird anhand der isodesmischen Reaktionen erwartet, daß der Protonentransfer auf NH_3 exothermer ist als bei den entsprechenden ionisierten Halogenethenen, da die 2-Halogenpropen-Radikalkationen eine vergleichsweise acide Methylgruppe aufweisen. Zusätzlich stabilisiert der Halogensubstituent X das dabei gebildete 2-Halogenallyl-Radikal. Man erwartet daher, daß der Protonentransfer der Hauptprozeß ist. Reaktionen wie die Substitutionsreaktion, die einen „Flaschenhals“ entsprechend des QET-Modells.^[57-70] aufgrund einer erheblichen Aktivierungsbarriere und entropischer Effekte aufweisen, sollten demnach von geringerer Intensität sein.

In Abbildung 4.1 - 4.3 sind die Intensitäts-Zeit-Verläufe der Reaktion von 1^+ - 3^+ mit NH_3 dargestellt. Alle drei Kurvenverläufe zeigen, daß die Reaktion nach pseudo-erster Ordnung erfolgt. In Tabelle 4.2 sind die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten (k_{bi}), die berechneten Stoßgeschwindigkeitskonstanten (k_{cpt}) und die Effektivitäten (Eff %) der Reaktion von 1^+ - 3^+ mit NH_3 aufgeführt. Das Intensitätsverhältnis von Substitution/Deprotonierung und die Effektivität des jeweiligen Einzelprozesses sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

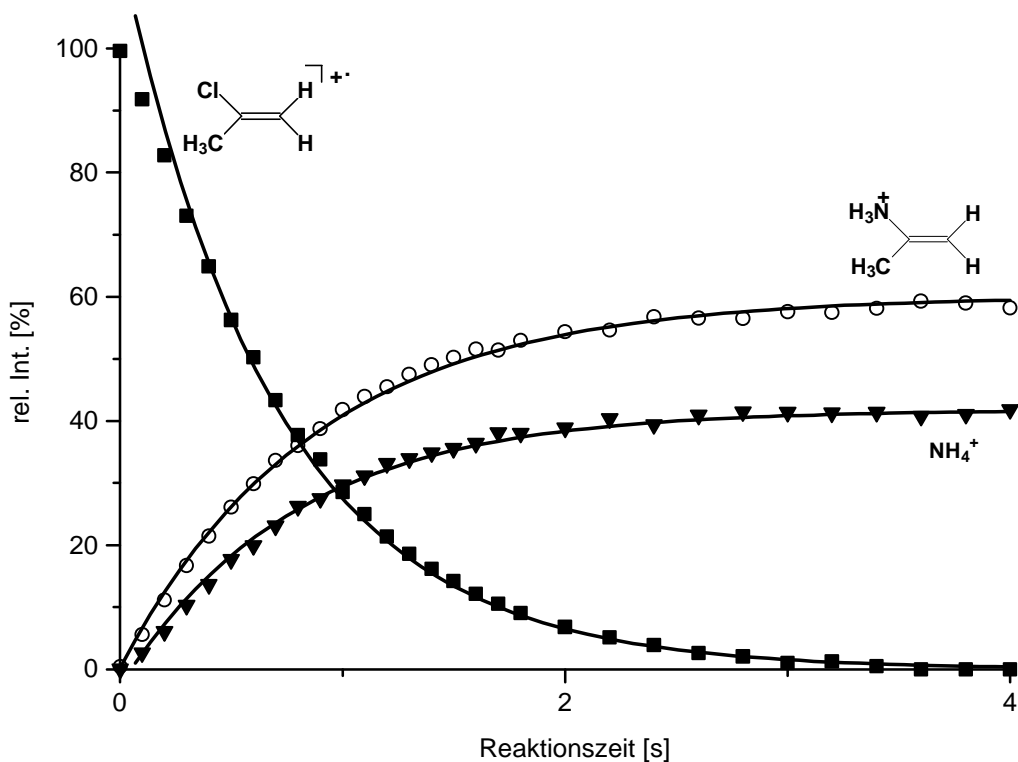


Abbildung 4.1: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 1^+ mit NH_3

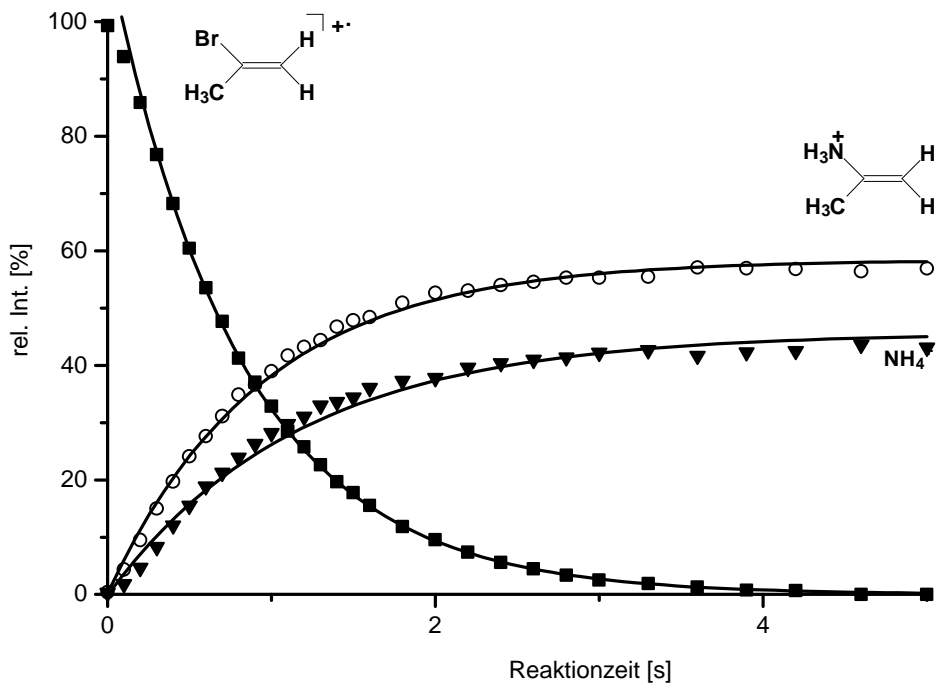


Abbildung 4.2: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 2^+ mit NH_3

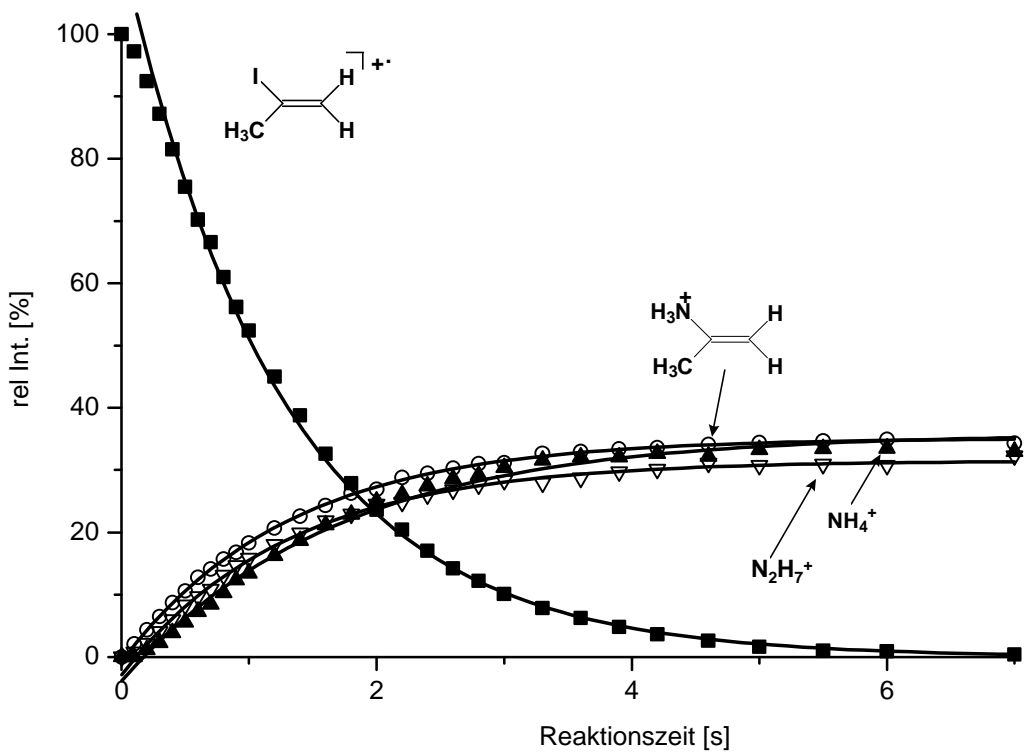


Abbildung 4.3: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 3^+ mit NH_3

Edukt	k_{bi} [$10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	k_{cpt} [$10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	Eff.%
$\mathbf{1}^+$	17,8	21,2	84
$\mathbf{2}^+$	15,7	20,4	77
$\mathbf{3}^+$	7,5	20,3	37

Tabelle 4.2: Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_{bi} , berechnete Stoßgeschwindigkeitskonstanten k_{cpt} und Effektivitäten (Eff %) der Reaktion von $\mathbf{1}^+$ - $\mathbf{3}^+$ mit NH_3

Edukt	Verzweignungsverhältnis	Eff.%
	Substitution:Deprotonierung	Substitution/Deprotonierung
$\mathbf{1}^+$	58:42	49/35
$\mathbf{2}^+$	56:44	43/34
$\mathbf{3}^+$	35:31:34*	13/11/13*

*Protonengebundenes Homodimer von NH_3 : $\text{H}_3\text{N}--\text{H}^+--\text{NH}_3$ (m/z 35)

Tabelle 4.3: Intensitätsverhältnis von Substitution/Deprotonierung und Effektivität des jeweiligen Einzelprozesses der Reaktion von $\mathbf{1}^+$ - $\mathbf{3}^+$ mit NH_3

Die Effektivitäten der Gesamtreaktionen von $\mathbf{1}^+$ und $\mathbf{2}^+$ mit NH_3 sind beide sehr groß und können als nahezu stoßkontrolliert bezeichnet werden. Dagegen ist die Effektivität der Gesamtreaktion von $\mathbf{3}^+$ mit NH_3 deutlich kleiner. Hier führt nur etwa jeder dritte Stoß zur Reaktion. In allen Fällen konkurriert die Substitution des Halogen-Atoms durch NH_3 mit dem Protonentransfer vom ionisierten 2-Halogenpropen auf NH_3 . Als Substitutionsprodukt wird ein positiv geladenes Ion $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$, m/z 58, gebildet. Bei der Protonentransferreaktion entstehen ein Ammonium-Ion, m/z 18, und ein 2-Halogenallyl-Radikal. Bei der Reaktion von $\mathbf{1}^+$ bzw. $\mathbf{2}^+$ mit NH_3 ist die Substitutionsreaktion der Hauptprozeß, obwohl der Protonentransfer von $\mathbf{1}^+$ bzw. $\mathbf{2}^+$ auf NH_3 deutlich exotherm ist. Betrachtet man nur die Substitutionsreaktion, so beträgt die Effektivität dieses Prozesses im Fall des Molekül-Ions von 2-Chlorpropen 49 % und im Fall des Molekül-Ions von 2-Brompropen 43 %. Somit ist das Intensitätsverhältnis von Substitution/Deprotonierung bei der Reaktion von $\mathbf{1}^+$ bzw. $\mathbf{2}^+$ mit

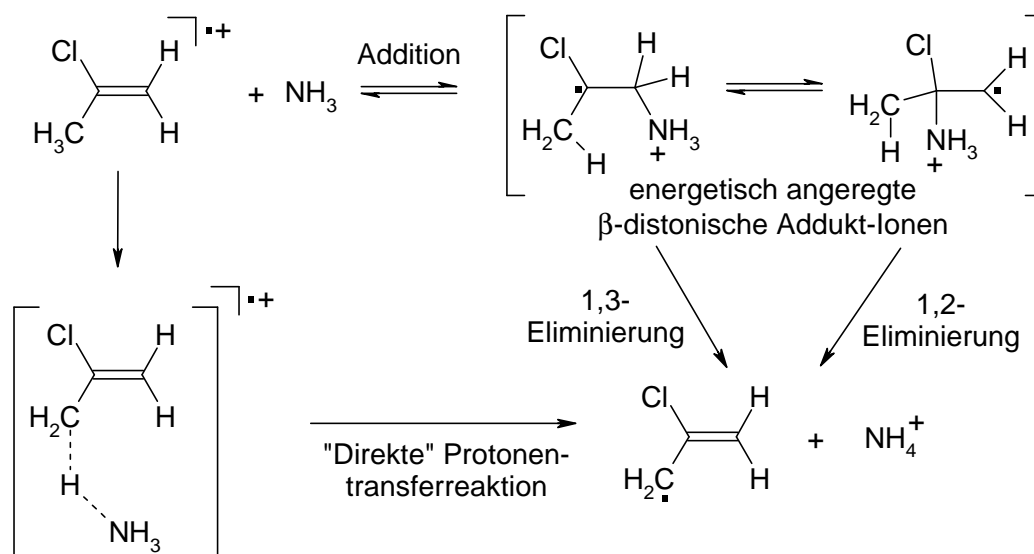
NH₃ nahezu identisch. Für die entsprechende Reaktion der Halogenethen-Radikalkationen mit NH₃ beträgt die Effektivität der Substitution für das ionisierte Chlorethen 42 % und für das ionisierte Bromethen 25 %. Die Gesamtreaktion von $1^{\cdot+}$ bzw. $2^{\cdot+}$ mit NH₃ ist im Gegensatz zu den Halogenethen-Radikalkationen aber nahezu stoßkontrolliert, weil die Protonentransferreaktion einen hohen Anteil zur Effektivität der Gesamtreaktion beiträgt. Offensichtlich liegen ähnliche Verhältnisse der Exothermizität der Addition des NH₃ an $1^{\cdot+}$ bzw. $2^{\cdot+}$ und der Protonentransferreaktion vor.

Auch das 2-Iodpropen-Radikalkation $3^{\cdot+}$ reagiert mit NH₃ vollständig. Dabei entstehen kompetitiv drei Produkte mit etwa gleicher relativer Intensität. Der Hauptprozeß mit einer relativen Intensität von 35 % ist der Protonentransfer zum NH₃, wobei NH₄⁺ und das 2-Iodallyl-Radikal entstehen. Parallel dazu erfolgt mit einer Intensität von 31 % die Bildung des protonenverbrückten Homodimers von NH₃ (H₃N--H⁺--NH₃), m/z 35. Der dritte Prozeß mit einer Intensität von 34 % ist die Substitutionsreaktion, wobei das positiv geladene Ion C₃H₈N⁺, m/z 58, gebildet wird. Insgesamt ist die Reaktion von $3^{\cdot+}$ mit NH₃ signifikant langsamer als von $1^{\cdot+}$ oder $2^{\cdot+}$, denn die Effektivität der Gesamtreaktion beträgt nur 37. Das Intensitätsverhältnis von Substitution/Deprotonierung/protonengebundenes Homodimer (Tabelle 4.2) ist 35:31:34. Für die Substitutionsreaktion als Einzelprozeß beträgt die Effektivität somit nur 13 %. Dieser Abfall der Effektivität der Substitutionsreaktion mit sinkender Bindungsstärke der C-X-Bindung der ionisierten Halogenalkene (X= -Cl, -Br; -I) wurde schon bei früheren Untersuchungen beobachtet.^[45,47]

Da die entropisch anspruchsvolle Substitutionsreaktion der 2-Chlor- und 2-Brompropen-Radikalkationen im Gegensatz zur entropisch weniger anspruchsvollen Protonentransferreaktion der Hauptprozeß ist, kann der Reaktionsmechanismus am besten mit dem Additions-Eliminierungsmechanismus beschrieben werden, wenn für den ersten Additionsschritt des NH₃ an die ionisierte Doppelbindung keine Aktivierungsbarriere vorhanden ist. Nach der Addition des NH₃ unter Bildung des Markownikow-Addukts (Schema 4.3) erfolgt vermutlich eine Umlagerung zum anti-Markownikow-Addukt (Schema 4.3), aus dem die Eliminierung des Halogen-Atoms erst erfolgen kann. Dieses wurde für den Fall der Radikalkationen durch *ab initio* Rechnungen des Reaktionsenergieprofils von Halogenalken-Radikalkationen und NH₃ und der Addition von neutralem Ethen an Ethen-Radikalkationen gezeigt.^[45,47,164]

Die Bildung des protonengebundenen Homodimers von NH₃ (H₃N--H⁺--NH₃) durch eine exotherme Protonentransferreaktion mit NH₃ ist nicht leicht durch einen einfachen Protonentransfermechanismus zu erklären. Für einen Protonentransfer eines Radikalkations auf eine

Base wird allgemein angenommen, daß als Übergangszustand ein protonenverbrückter Komplex der Base und des Radikalkations gebildet wird. Wenn die Protonentransferreaktion exotherm ist, ist die Reaktion schnell oder sogar stoßkontrolliert.^[165] Die Reaktionsprodukte übernehmen dann die Überschußenergie des Protonentransfers als Anregungsenergie. Der Protonentransfer des Halogenalken-Radikalkations auf NH_3 kann alternativ über einen Additions-Eliminierungsmechanismus erfolgen.^[166] Beide möglichen Reaktionsmechanismen der Protonentransferreaktion sind in Schema 4.3 abgebildet.

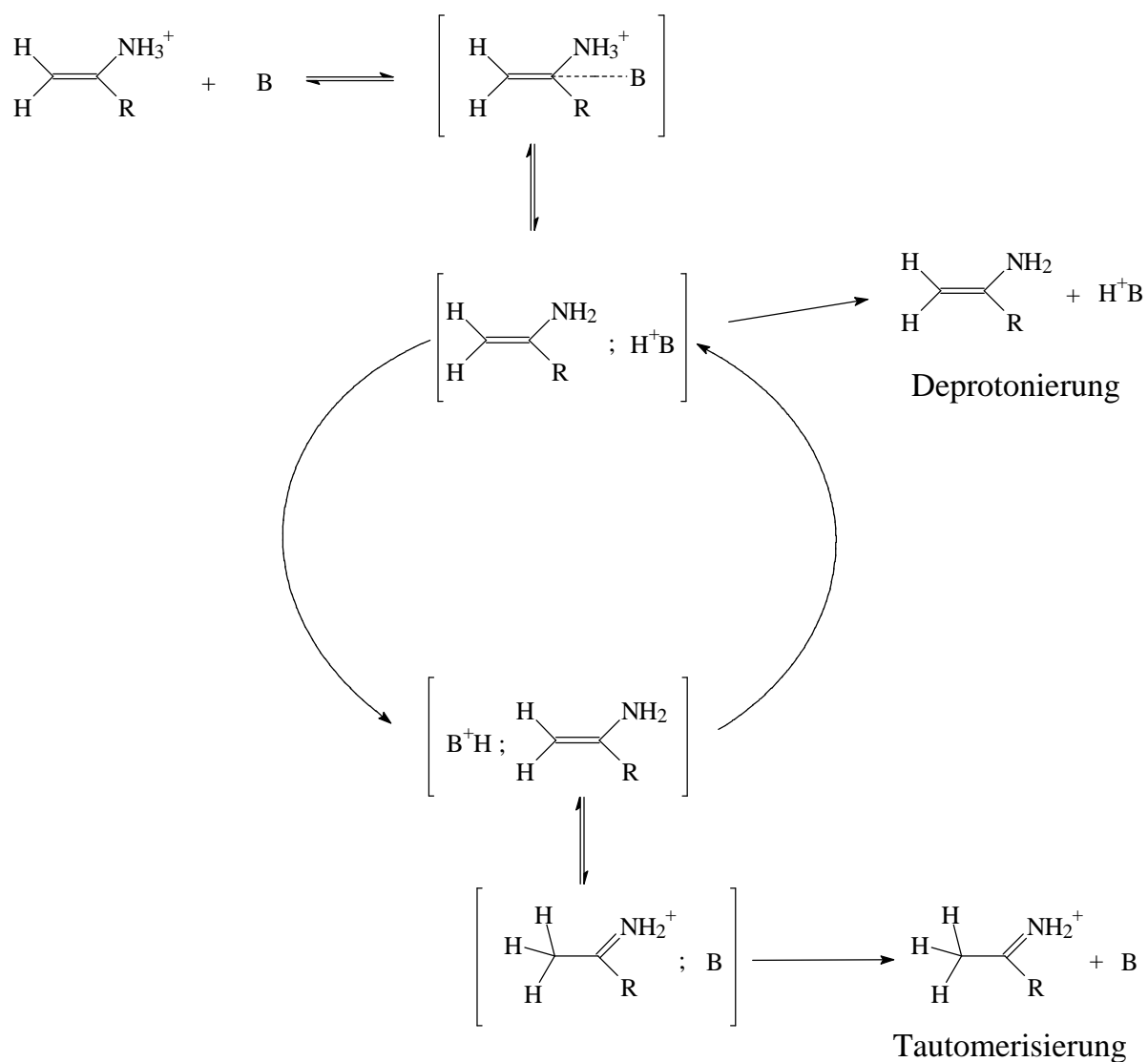


Schema 4.3: Mögliche Reaktionsmechanismen der Protonenaustauschreaktion

Der Stoßkomplex kann anstatt über einen „lockeren“ protonenverbrückten Komplex über das Markownikow-Addukt bzw. anti-Markownikow-Addukt unter Protonentransfer reagieren. Dieser Weg kann dann an Bedeutung gewinnen, wenn die Weiterreaktion durch die Substitution langsam ist. Dieses trifft für die Reaktion von $\mathbf{3}^+$ mit NH_3 zu. Entweder findet nun Rückdissoziation des Addukt-Ions zum Kollisionskomplex statt oder es erfolgen andere Weiterreaktionen, wie zum Beispiel der Protonentransfer. Da die Protonierungsreaktion für alle hier untersuchten ionisierten 2-Halogenpropene ($\mathbf{1}^+$ - $\mathbf{3}^+$) mit NH_3 exotherm ist, sollte dieser Prozeß schnell oder sogar stoßkontrolliert verlaufen. Dieser Fall trifft für die Reaktion von $\mathbf{1}^+$ und $\mathbf{2}^+$ mit NH_3 zu. Für die Reaktion von $\mathbf{3}^+$ mit NH_3 ist die Gesamtreaktion signifikant langsamer. Wie bereits vorher erwähnt, führt nur jeder dritte Stoß zur Reaktion. Außerdem entsteht auch das protonengebundene Dimer des Ammoniaks, N_2H_7^+ . Eine Erklärung dafür ist, daß der Protonentransfer nicht unabhängig von der Substitutionsreaktion verläuft. Beide Prozesse erfolgen vielmehr über eines der β -difunctionalen Addukt-Ionen von

NH_3 und Halogenalken-Radikalkation (Schema 4.3). Allerdings erfolgt der Protonentransfer aus dem Markownikow-Addukt durch eine 1,3-Eliminierung und aus dem anti-Markownikow-Addukt durch eine 1,2-Eliminierung. Energetisch bevorzugt ist wahrscheinlich die Reaktion über die 1,2-Eliminierung. Für einen Protonentransfer über einen Additions-Eliminierungsmechanismus wird erwartet, daß eine Energiebarriere vom β -distonischen Addukt-Ion zu einem Übergangszustand der Protonenverschiebung überwunden werden muß, bevor Abspaltung von NH_4^+ erfolgt. Die dazu erforderliche Überschußenergie stammt aus der Addition des NH_3 an das ionisierte Halogenalken. Da aber die Addition von NH_3 an das 2-Iodpropen-Radikalkation nicht so exotherm ist wie bei 1^+ bzw. 2^+ , ist das Addukt-Ion **3a(NH₃)** bzw. **3b(NH₃)** energetisch weniger angeregt. Daher sind sowohl die Substitutions- als auch die Protonentransferreaktionen signifikant langsamer. Ein weiteres Molekül NH_3 könnte beteiligt sein, um die Energiebarriere zu überwinden. Dieser mögliche Reaktionsmechanismus könnte die Bildung des protonengebundenen Homodimers von NH_3 , m/z 35, erklären, das mit relativ hoher Intensität entsteht.

Um Informationen über die Struktur des bei der Reaktion von ionisiertem 2-Halogenpropen mit NH_3 entstandenen Substitutionsprodukts $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$, m/z 58, zu erhalten, wurden Gasphasentitrationsexperimente durchgeführt.^[145] Mit Hilfe dieser Experimente kann die Protonenaffinität (PA) des neutralen Vorläufers dieses Produkt-Ions (konjugierte Base) abgeschätzt werden. In vorherigen Studien konnte bereits für das Substitutionsprodukt aus der Reaktion des Halogenethen-Radikalkations mit NH_3 gezeigt werden, daß als primäres Substitutionsprodukt ausschließlich das Vinylammonium-Ion entsteht.^[45,47] Dieses kann jedoch unter dem Einfluß einer Base schnell zum Aldimmonium-Ion umlagern.^[45,47] Die Tautomerisierung kann aber nicht durch eine 1,3-sigmatrope Umlagerung des Protons erfolgen, da diese eine hohe Energiebarriere erfordert.^[154] Mit Hilfe der Base, die in der FT-ICR-Zelle vorhanden ist, kann das Substitutionsprodukt jedoch nach einem basenkatalysierten „shuttle“-Mechanismus tautomerisieren, wenn dabei vor der Protonentransferreaktion das energetisch stabilere Immonium-Ion entsteht.^[146,147] Eine solche Umlagerung wird auch hier erwartet. In Schema 4.4 ist der basenkatalysierte „shuttle“-Mechanismus für die Tautomerisierung vom Vinylammonium-Ion in das Aldimmonium-Ion abgebildet.



Schema 4.4: Basenkatalysierter „shuttle“ Mechanismus“ der Tautomerisierung vom Vinylammonium-Ion in das Aldimmonium-Ion ($\text{R} = -\text{H}; -\text{CH}_3$)

Die Umsetzungen des Substitutionsprodukts mit Referenzbasen, deren Protonenaffinitäten zwischen der Protonenaffinität der konjugierten Base vom Aldimmonium-Ion und vom Vinylammonium-Ion liegen, ergeben bimodale Reaktionsverläufe. Sollte sich das primäre Substitutionsprodukt aus der Reaktion der 2-Halogenpropen-Radikalkationen und NH_3 analog verhalten, wird das 2'-Propenylammonium-Ion als primäres Substitutionsprodukt gebildet. Dieses kann dann ebenfalls nach einem basenkatalysierten „shuttle“-Mechanismus während der Protonenaustauschreaktion in das 2'-Propylimmonium-Ion tautomerisieren.

In den Abbildungen 4.4 und 4.5 sind die Umsetzungen des primären Substitutionsprodukts mit Ethylamin (PA = 912 kJ/mol^[162]) und Dimethylamin (PA = 929 kJ/mol^[162]) als Referenzbase dargestellt.

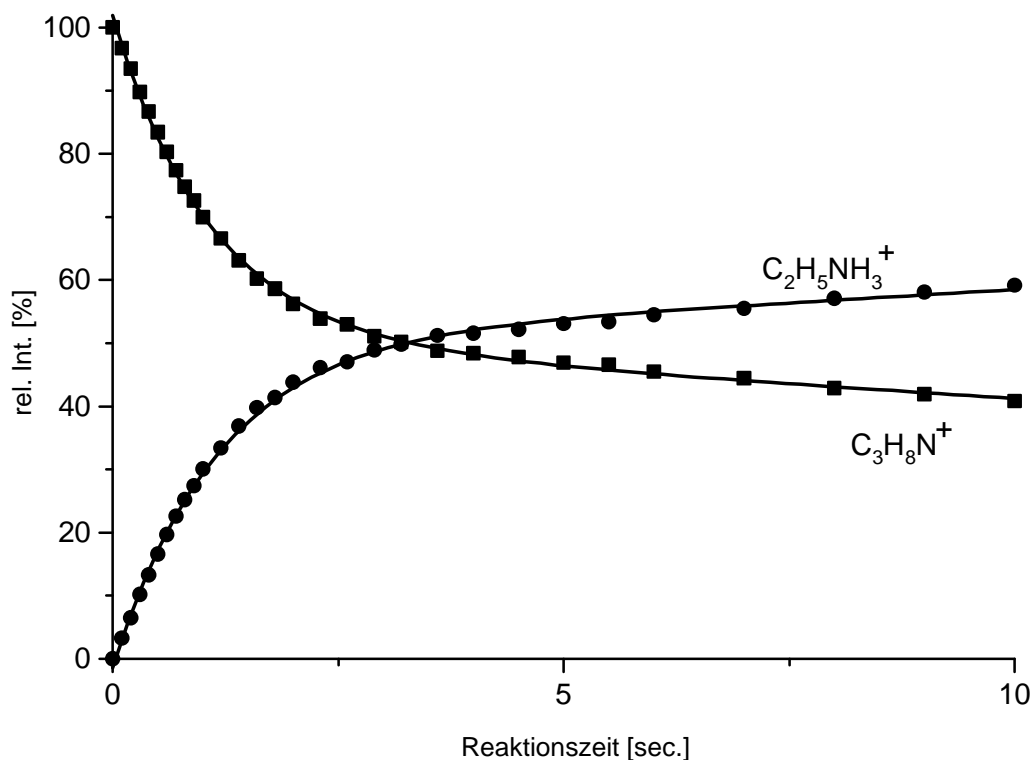


Abbildung 4.4: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $C_3H_8N^+$ mit Ethylamin

Beide hier gezeigten Beispiele der Gasphasen-Titrations zeigen bimodale Reaktionsverläufe. Das heißt, es liegen zwei Isomere vor, die während der Protonierungsreaktion von protonierter Spezies und Base mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit reagieren. Eines der beiden Isomere wird signifikant schneller deprotoniert als das andere. Dieses wird am Beispiel der Umsetzung des primären Substitutionsprodukts mit Ethylamin besonders deutlich, da hier nur eine Spezies deprotoniert wird, während die andere Spezies nahezu unreaktiv ist.

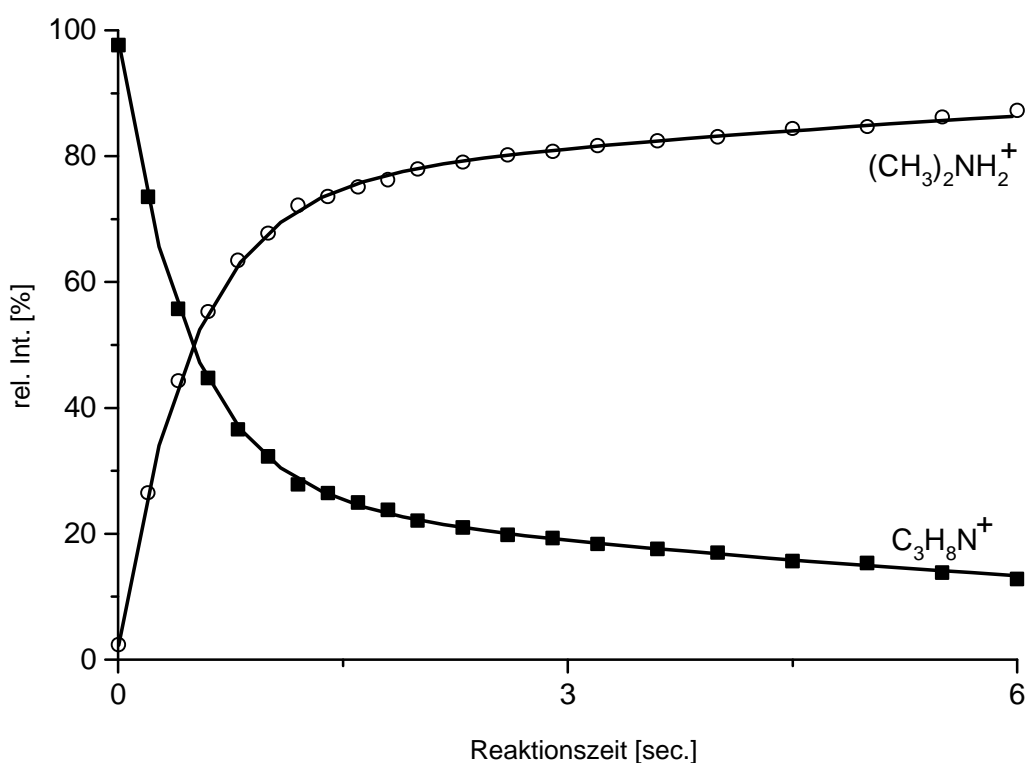


Abbildung 4.5: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$ mit Dimethylamin

Um die jeweilige Protonenaffinität der entsprechenden konjugierten Base beider isomerer Spezies einzugrenzen, wurden zusätzlich als Referenzbasen Ammoniak ($\text{PA}=854 \text{ kJ/mol}^{[162]}$), Methylamin ($\text{PA}=899 \text{ kJ/mol}^{[162]}$) und Diethylamin ($\text{PA}=952 \text{ kJ/mol}^{[162]}$) verwendet. Eine Protonierungsreaktion des primären Substitutionsprodukts mit NH_3 bzw. Methylamin ist nicht zu beobachten, wohingegen Diethylamin zur schnellen und vollständigen Deprotonierung führt. Deswegen müssen die Protonenaffinitäten der konjugierten Basen beider Produkt-Ionen $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$ zwischen den Werten 899 kJ/mol und 952 kJ/mol liegen.

Mit Hilfe von semiempirischen Rechnungen auf dem Niveau $\text{AM1}^{[167,168]}$ wurde die Protonenaffinität (PA) der konjugierten Base beider möglicher Isomere abgeschätzt. Dabei wird für das 2'-Propenylamin eine Protonenaffinität von 881 kJ/mol und für das 2'-Propanimin eine Protonenaffinität von 923 kJ/mol ($\text{PA}_{\text{Lit.}} = 932 \text{ kJ/mol}^{[162]}$) erhalten. Der Wert der berechneten Gasphasenbasizität, GBP, von Propylamin ($\text{GBP}_{\text{calc.}} = 901 \text{ kJ/mol}^{[169]}$) ist um 17 kJ/mol geringer als der literaturbekannte Wert ($\text{PA}_{\text{Lit.}} = 884 \text{ kJ/mol}^{[162]}$). Unter der Annahme, daß die Protonenaffinität von 2'-Propenylamin die gleiche Abweichung aufweist, erhält man

für 2'-Propenylamin eine korrigierte berechnete Protonenaffinität von 898 kJ/mol. Mit Hilfe der kinetischen Daten kann die Protonenaffinität der konjugierten Base des entsprechenden Isomeren eingegrenzt werden. Für die konjugierte Base des Isomers mit der geringeren Protonenaffinität erhält man mit $899 \text{ kJ/mol} < \text{PA}(\text{C}_3\text{H}_7\text{N(I)}) < 912 \text{ kJ/mol}$ eine Protonenaffinität von $(906 \pm 7) \text{ kJ/mol}$. Dieser experimentell ermittelte Wert stimmt zufriedenstellend mit der korrigierten berechneten Protonenaffinität von 2'-Propenylamin ($\text{PA}_{\text{kor.}} = 898 \text{ kJ/mol}$) überein. Für die konjugierte Base des Isomers mit der höheren Protonenaffinität erhält man mit $930 \text{ kJ/mol} < \text{PA}(\text{C}_3\text{H}_7\text{N(II)}) < 952 \text{ kJ/mol}$ eine Protonenaffinität von $(941 \pm 11) \text{ kJ/mol}$. Dieser experimentell ermittelte Wert stimmt gut mit der literaturbekannten Protonenaffinität von 2'-Propylimin ($\text{PA}_{\text{Lit.}} = 932 \text{ kJ/mol}$ ^[162]) überein.

Dieses Ergebnis verhält sich ganz analog wie das aus der Untersuchung des Substitutionsprodukts der Umsetzung der Halogenethen-Radikalkationen mit NH_3 und bestätigt, daß beide Substitutionsreaktionen identische Reaktionsmechanismen aufweisen.^[45,47] Dabei werden homologe Produkte gebildet.^[45,47] Bemerkenswert ist, daß die Substitutionsreaktion effektiv mit der exothermen und daher stoßkontrollierten Deprotonierungsreaktion der Radikalkationen der 2-Halogenpropene ($\mathbf{1}^{\cdot+} - \mathbf{3}^{\cdot+}$) mit NH_3 konkurrieren kann. Die Addition von NH_3 an die ionisierte Doppelbindung des Halogenalkens führt zu zwei isomeren β -distonischen Addukt-Ionen, dem Markownikow- und dem anti-Markownikow-Addukt. Diese beiden isomeren β -distonischen Addukt-Ionen können durch eine 1,2-Umlagerung der $^+\text{NH}_3$ -Einheit ineinander überführt werden. Bevorzugt bei der Addition des NH_3 wird das Markownikow-Addukt, was energetisch stabiler ist als das anti-Markownikow-Addukt. Die Überschußenergie treibt die Weiterreaktion voran. Die Halogenabspaltung erfolgt abschließend von dem energetisch geringfügig instabileren anti-Markownikow-Addukt.

4.4 Reaktionen von 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkationen mit Ammoniak

Für die Reaktionen der ionisierten 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen 2-Chlor-3,3,3-trifluorpropen- ($\mathbf{4}^+$), 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen- ($\mathbf{5}^+$) und 3,3,3-Trifluorpropen-2-iodpropen-Radikalkationen ($\mathbf{6}^+$) mit NH_3 wird erwartet, daß die Substitution des Halogen-Atoms durch NH_3 der Hauptprozeß ist, da eine acide CH_3 -Gruppe wie im Falle der 2-Halogenpropen-Radikalkationen fehlt. In Tabelle 4.4 sind die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten (k_{bi}), berechneten Stoßgeschwindigkeitskonstanten (k_{cpt}) und Effektivitäten (Eff %) der Reaktion von $\mathbf{4}^+$ - $\mathbf{6}^+$ mit NH_3 aufgeführt. Die Intensitäts-Zeit-Verläufe der Reaktion von $\mathbf{4}^+$ - $\mathbf{6}^+$ mit NH_3 sind in Abbildung 4.6 - 4.8 dargestellt.

Edukt	k_{bi} [$10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	k_{cpt} [$10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	Eff. %
$\mathbf{4}^+$	17,9	20,3	88
$\mathbf{5}^+$	17,4	20,0	87
$\mathbf{6}^+$	10,7	19,8	54

Tabelle 4.4: Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_{bi} , berechnete Stoßgeschwindigkeitskonstanten k_{cpt} und Effektivitäten (Eff %) der Reaktion von $\mathbf{4}^+$ - $\mathbf{6}^+$ mit NH_3

Anhand der Intensitäts-Zeit-Verläufe verläuft die Reaktion von $\mathbf{4}^+$, $\mathbf{5}^+$ bzw. $\mathbf{6}^+$ mit NH_3 nach pseudo-erster Ordnung. Die Gesamtreaktion erfolgt von $\mathbf{4}^+/\text{NH}_3$ und $\mathbf{5}^+/\text{NH}_3$ mit 87 % bzw. 88 % Effektivität praktisch stoßkontrolliert, was aufgrund der hohen Exothermizitäten bei der Bildung der β -distonischen Addukt-Ionen auch zu erwarten ist. Die hohe Überschußenergie der β -distonischen Addukt-Ionen treibt die Reaktion voran. Dagegen führt bei der Reaktion von $\mathbf{6}^+$ mit NH_3 nur etwa jeder zweite Stoß zur Reaktion.

Obwohl angenommen wurde, daß der Protonentransfer von $\mathbf{4}^+$ - $\mathbf{6}^+$ auf NH_3 nicht der Hauptprozeß ist, ist NH_4^+ , m/z 18, nach langen Reaktionszeiten das Hauptprodukt. Allerdings zeigt der sigmoidale Verlauf der Intensitätskurven von NH_4^+ , daß zumindest der größere Anteil von NH_4^+ nicht als primäres Produkt kompetitiv zu den anderen Prozessen, sondern konsekutiv durch Protonentransfer von $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{N}^+$, m/z 112, auf NH_3 entsteht (Abbildung 4.6 - 4.8).

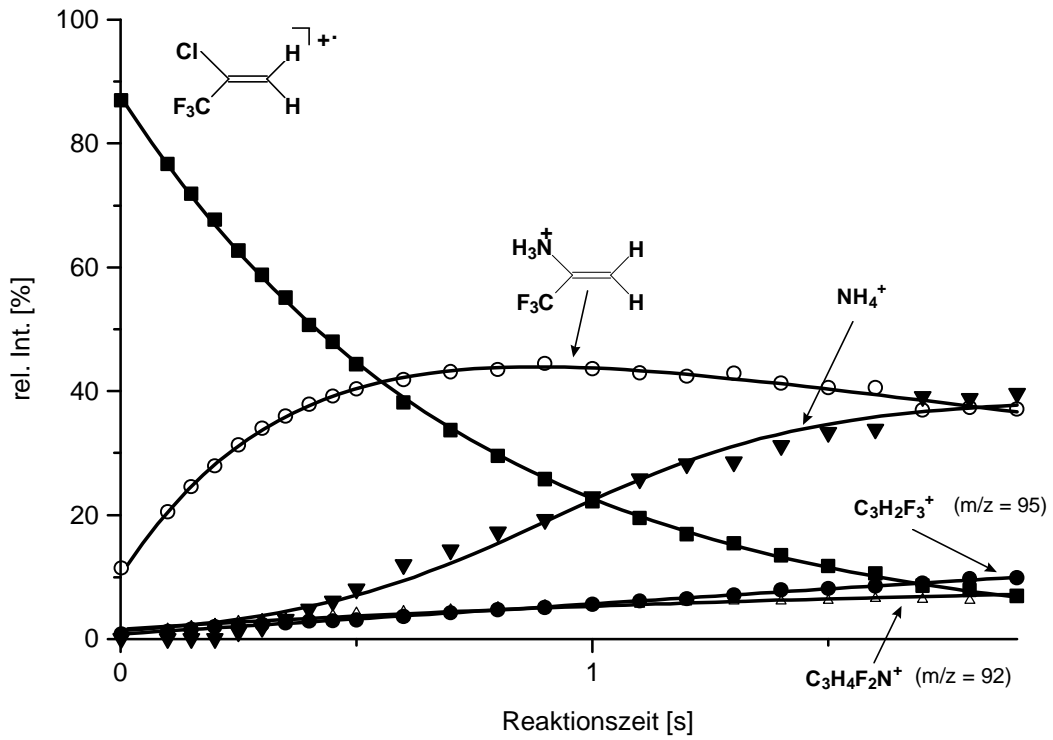


Abbildung 4.6: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 4^+ mit NH_3

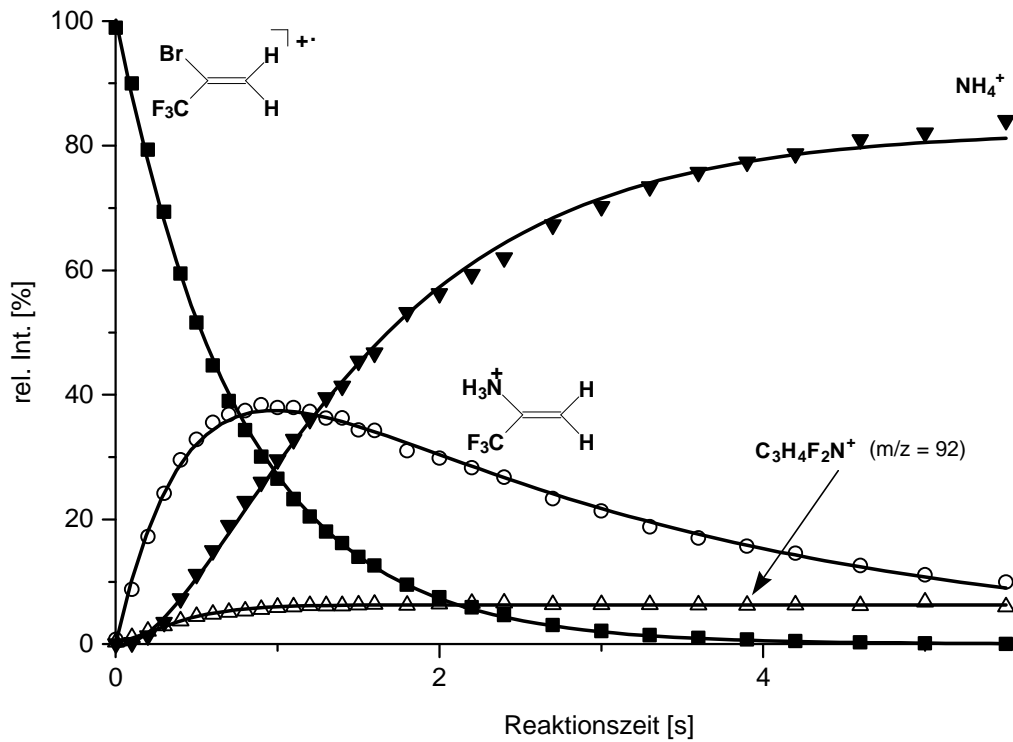


Abbildung 4.7: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 5^+ mit NH_3

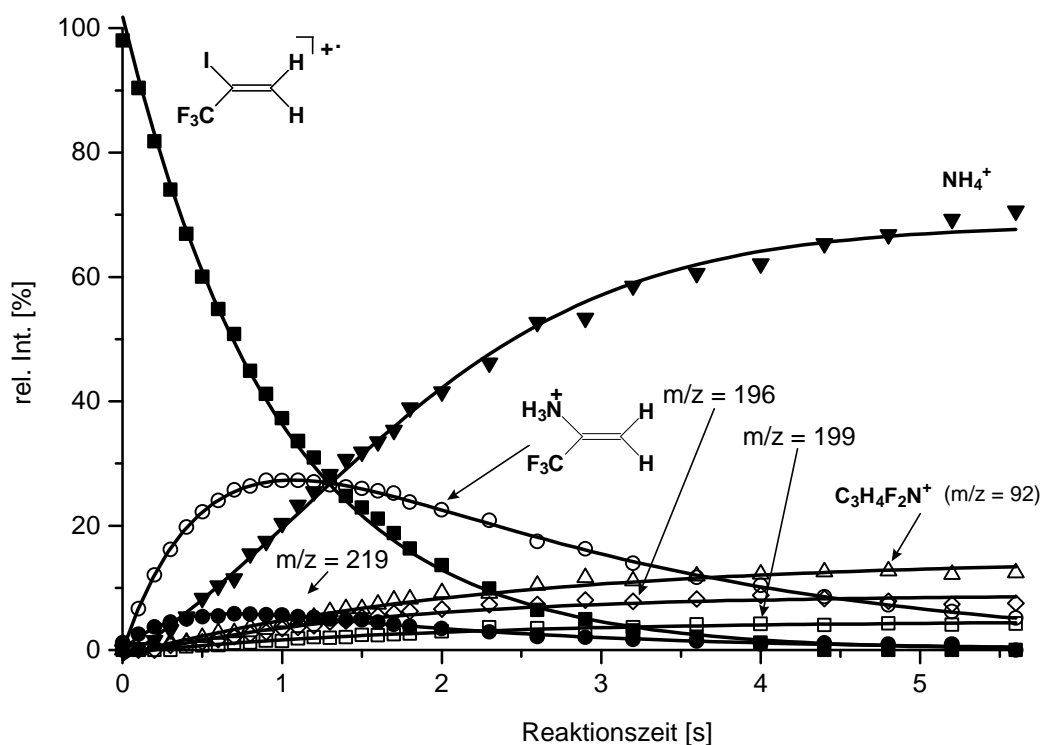


Abbildung 4.8: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 6^+ mit NH_3

Zum direkten Nachweis dieser Reaktion wurde das Substitutionsprodukt $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{N}^+$, m/z 112, in einem zusätzlichen Experiment isoliert und mit NH_3 umgesetzt. Der Reaktionsverlauf dieser Reaktion ist in Abbildung 4.9 dargestellt. $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{N}^+$ reagiert mit NH_3 schnell und vollständig durch Protonentransfer zu NH_4^+ ab. Die Protonenaffinität der konjugierten Base des Substitutionsprodukts, $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{N}^+$, ist offensichtlich signifikant kleiner als die des Substitutionsprodukts $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$ der 2-Halogenpropene, bei denen keine Reaktion des Substitutionsprodukts mit NH_3 erfolgte. Dieses ist sicherlich der elektronenziehenden CF_3 -Gruppe zuzuschreiben. Der Effekt der CF_3 -Gruppe mit ihrer stark elektronenziehenden Eigenschaft ist gut dokumentiert für entsprechende Ether, Amine und Carbonylverbindungen und bewirkt eine Absenkung der Protonenaffinität um 50 - 100 kJ/mol im Vergleich zu entsprechenden CH_3 -Verbindungen.^[162,163]

Trotz vollständiger Deprotonierung des Substitutionsprodukts $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{N}^+$ durch NH_3 wird eine bimodale Reaktion beobachtet (Abbildung 4.9). Die mit AM1 berechneten Protonenaffinitäten der konjugierten Basen der beiden Isomeren 2'-(3,3,3-Trifluorpropenyl)-ammonium-Ion (PA = 817 kJ/mol) und 2-(3,3,3-Trifluorpropyl)-immonium-Ion (PA = 833

kJ/mol) liegen beide deutlich unter der Protonenaffinität von NH_3 ($\text{PA} = 854 \text{ kJ/mol}^{[162]}$), so daß demnach der schnelle Protonentransfer vom Substitutionsprodukts verständlich wird.

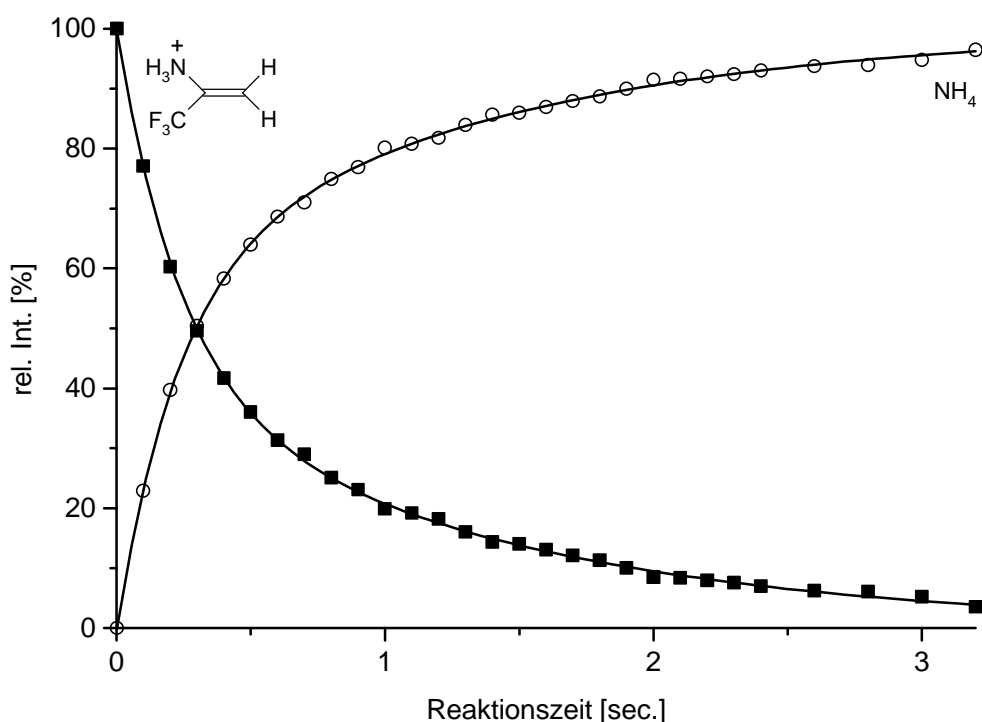


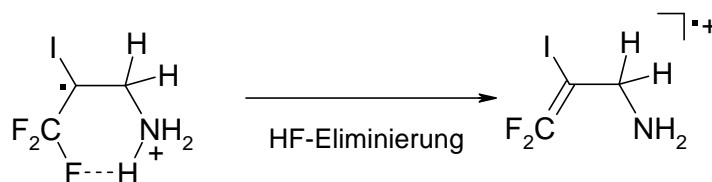
Abbildung 4.9: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{N}^+$ mit NH_3

Wie bei $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$ kann ein basenkatalysierter „shuttle“-Mechanismus eine Isomerisierung vom 2'-(3,3,3-Trifluorpropenyl)-ammonium-Ion zum 2-(3,3,3-Trifluorpropyl)-immonium-Ion bewirken, bevor die Protonierungsreaktion erfolgt.^[146,147] Entprechende Gasphasentitrationen wie bei dem 2'-Propenylammonium-Ion wurden nicht durchgeführt, da bei einer Erzeugung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{N}^+$ unter $\text{Cl}(\text{NH}_3)$ -Bedingungen das NH_3 , das aus der Ionenquelle zur Erzeugung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{N}^+$ vorhanden ist, in die FT-ICR Zelle diffundiert und dort mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{N}^+$ unter Deprotonierung reagiert. Dieses stört die Umsetzung mit anderen Referenzbasen erheblich. Das Ion m/z 95, welches bei der Reaktion von $\mathbf{4}^+$ mit NH_3 beobachtet wird, hat die Elementzusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_3^+$. Dieses Ion entsteht durch eine Chlorabspaltung aus $\mathbf{4}^+$. Es handelt sich hierbei sehr wahrscheinlich um einen Fehler bei der Isolierung der Ionen $\mathbf{4}^+$ in der FT-ICR-Zelle.

Neben der Substitutionsreaktion und Bildung von NH_4^+ werden noch andere Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von 4^+ - 6^+ mit NH_3 beobachtet. Bei den Umsetzungen aller ionisierten 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropene entsteht kompetitiv mit mäßiger Intensität ein Ion m/z 92 mit der Elementzusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2\text{N}^+$.

Im System 3,3,3-Trifluor-2-iodpropen-Radikalkation $6^+/\text{NH}_3$ werden noch weitere Produkte mit m/z 219, m/z 199 und m/z 196 beobachtet, die ebenfalls kompetitiv zur Substitution gebildet werden. Die Elementzusammensetzungen dieser Produkt-Ionen wurde durch Massenhochauflösung (FT-ICR-Auflösungsvermögen $R = 300000$) für m/z 219 zu $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2\text{NI}^+$, für m/z 199 zu $\text{C}_3\text{H}_3\text{FNI}^+$ und für m/z 196 zu CF_3I^+ bestimmt.

Formal entspricht die Bildung von $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2\text{N}^+$ (m/z 92) einer HF-Abspaltung aus dem Substitutionsprodukt $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{N}^+$ (m/z 112). Bei Analyse des Intensitäts-Zeit-Verlaufs von m/z 92 beobachtet man jedoch keinen sigmoidalen Anstieg. Das Ion m/z 92 entsteht daher kompetitiv zu m/z 112 und die HF-Abspaltung wird nicht durch einen erneuten Angriff des NH_3 an das Substitutionsprodukt bewirkt. Offensichtlich ist die Addition von NH_3 an die ionisierte Doppelbindung der 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropene so exotherm, daß die Überschußenergie in diesem β -distonischen Ion nicht nur die Abspaltung des Halogensubstituenten X ($X = -\text{Cl}$, $-\text{Br}$ und $-\text{I}$) induziert, sondern zusätzlich noch zum Verlust von HF führt. Die Abspaltung von HF aus ionisierten fluorhaltigen Verbindungen wird durch die thermodynamische Stabilität von HF vorangetrieben und ist in der Massenspektrometrie gut bekannt.^[170-176] Die Strukturen dieser beiden Ionen wurden nicht weiter untersucht. Wahrscheinlich verläuft der Reaktionsmechanismus über eine 1,4-Eliminierung von HF aus dem Markownikow-Addukt, wobei ein ionisiertes 3-Amino-1,1-difluor-2-iodprop-1-en entsteht (Schema 4.5). Die Bildung eines hochangeregten Addukts erklärt auch die Bildung zusätzlicher Produkt-Ionen im Fall des Iod-Derivats 6^+ . Auch hier ist die Addition des NH_3 an 6^+ zum Markownikow-Addukt immer noch so exotherm, daß statt der Iod-Abspaltung eine einfache und sogar doppelte HF-Abspaltung ermöglicht wird, wobei als ionische Produkte $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2\text{NI}^+$ (m/z 219) und $\text{C}_3\text{H}_3\text{FNI}^+$ (m/z 199) entstehen.



Schema 4.5: Möglicher Mechanismus zur Bildung von $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2\text{NI}^+$ (m/z 219)

Dabei ist es möglich, daß im Markownikow-Addukt **6a**(NH₃) ein Fluor-Atom der CF₃-Gruppe mit einem Wasserstoff-Atom der NH₃⁺-Gruppe in Wechselwirkung steht. Einzelheiten der Bildung der Radikalkationen C₃H₄F₂NI⁺ (m/z 219) und C₃H₃FNI⁺ (m/z 199) bei der Reaktion von **6**⁺ und NH₃ sind noch weitgehend unverstanden. Gleichmaßen werden analoge Ionen C₃H₄F₂NX⁺ bzw. C₃H₃FNX⁺ (X = -Cl, -Br) bei der Reaktion von **4**⁺ oder **5**⁺ mit NH₃ nicht gebildet, obwohl die Addition des NH₃ an **4**⁺ bzw. **5**⁺ unter Bildung des β-distonischen Addukt-Ions viel exothermer ist als bei **6**⁺. Anmerkend sei hier erwähnt, daß die Reaktion von **4**⁺ oder **5**⁺ stoßkontrolliert erfolgt. Die Lebensdauer der Addukt-Ionen ist daher sehr kurz, so daß die HF-Eliminierung wegen der Überwindung von Energiebarrieren auftretender Übergangszustände nicht gut konkurrieren kann.

Ebenfalls völlig unerwartet bei der Reaktion von **6**⁺ und NH₃ ist die Bildung des Ions m/z 196, das kompetitiv zu den Ionen m/z 92, m/z 112, m/z 199 und m/z 219 entsteht. Die Elementzusammensetzung entspricht CF₃I⁺. Analoge Ionen CF₃Cl⁺ oder CF₃Br⁺ wurden bei der Reaktion von **4**⁺ bzw. **5**⁺ mit NH₃ nicht beobachtet. Nach welchem Reaktionsmechanismus die Bildung dieses Ions erfolgt, ist völlig unklar. Mit Sicherheit muß im chemisch aktivierten Markownikow-Addukt oder anti-Markownikow-Addukt eine Umlagerung erfolgen. Möglicherweise gibt es in diesem Ion zusätzlich eine F₂C⁺··F⁻··I⁻-Wechselwirkung, die für die Bildung dieser Ionen von Bedeutung sein könnte.

Der Bildungsmechanismus der Ionen m/z 92, m/z 199, m/z 219 und m/z 196 ist weitgehend unklar. Jedoch kann die Entstehung dieser Ionen bei der Reaktion von **4**⁺, **5**⁺ bzw. **6**⁺ mit NH₃ sicherlich der hohen Überschußenergie im chemisch angeregten Markownikow-Addukt oder anti-Markownikow-Addukt zugeschrieben werden, wie anhand der Abschätzung der Thermochemie von **4**⁺/NH₃ mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen vorhergesagt wurde (Tabelle 4.1). Eine weitere Vermutung ist, daß die einzelnen Prozesse durch Bildung der β-distonischen Intermediate von **4**⁺, **5**⁺ bzw. **6**⁺ mit NH₃ sowohl thermodynamisch als auch dynamisch gesteuert werden.

Durch die Exothermizität des Additionsschritts unter Bildung der β-distonischen Addukt-Ionen wird auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion der ionisierten 2-Halogenpropene beeinflusst. Daher steigt auch die Effektivität der Gesamtreaktion mit NH₃ von den ionisierten 2-Halogenpropenen zu den 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropenen an, was im Einklang mit der Abschätzung der Thermochemie mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen steht (Tabelle 4.1). Die vorhandene Überschußenergie in den chemisch angeregten Addukt-Ionen treibt die Folgereaktionen voran.

Mit demselben Argument kann man auch die sinkende Effektivität der Substitutionsreaktion in der Reihe des Halogensubstituenten (X) Chlor, Brom und Iod der 2-Halogenpropen-Radikalkationen begründen. Auch hier hängt die Reaktionsgeschwindigkeit mit NH_3 wieder von der Überschußenergie in den chemisch aktivierten β -distonischen Addukt-Ionen ab.

4.5 Berechnung der Reaktionsenthalpien der Reaktionen von 2-Halogenpropen- und 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkationen mit NH_3

Zum besseren Verständnis der Reaktionen von $1^{+\cdot}$, $2^{+\cdot}$, $4^{+\cdot}$ und $5^{+\cdot}$ mit NH_3 und deren Reaktionsmechanismen wurden die Reaktionsenergieprofile mit Hilfe von *ab initio* Rechnungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-31+G(d) bei 298 K nach Gleichung (3.14) berechnet. Dazu wurden die relativen Bildungsenthalpien aus den potentiellen Energien der Edukte, Produkte und relevanten Intermediaten des jeweiligen Reaktionssystems entlang der Reaktionskoordinate berechnet. Zur weiteren Kontrolle wurden für die dabei erhaltenen Geometrien je nach Rechenaufwand der jeweiligen Struktur Einzelpunktrechnungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-311+G(2d,p)/BHandHLYP/6-31+G(d), BHandHLYP/aug-cc-pVDZ/BHandHLYP/6-31+G(d), BHandHLYP/aug-cc-pVTZ/BHandHLYP/6-31+G(d), CCSD(T)/cc-pVDZ/BHandHLYP/6-31+G(d) und CCSD(T)/6-311+G(2d,p)/BHandHLYP/6-31+G(d) durchgeführt (Kapitel 12.2). Die erhaltenen Geometrien, die potentiellen Energien, der Energiebeitrag bei 298 K, die kleinste Schwingungsfrequenz und der S^2 -Wert sind im Anhang abgebildet oder tabelliert (Kapitel 12.2) Als relativer Bezugspunkt zur Berechnung der Reaktionsenthalpien und Differenzen der Bildungsenthalpien wurde die Summe der Enthalpien des jeweiligen Halogenalken-Radikalkations und NH_3 verwendet.

In Schema 4.6 ist das Reaktionsenergieprofil von $1^{+\cdot}$ mit NH_3 abgebildet. Der nukleophile Angriff des NH_3 erfolgt bevorzugt am C1-Atom des 2-Chlorpropen-Radikalkations ($1^{+\cdot}$). Dabei entsteht das Markownikow-Addukt $1\mathbf{a}(\text{NH}_3)$, welches ein β -distonisches Ion ist. Dieses ist das globale Minimum entlang des Reaktionsenergieprofils. Die Differenz der Bildungsenthalpien für die Addition beträgt -174 kJ/mol. Ein weiteres Potentialminimum ist das anti-Markownikow-Addukt $1\mathbf{b}(\text{NH}_3)$, welches ebenfalls ein β -distonisches Ion ist. Die Differenz

der Bildungsenthalpien von **1b(NH₃)** beträgt -142 kJ/mol und liegt somit um 28 kJ/mol höher als von **1a(NH₃)**. Diese Energiedifferenz ist praktisch identisch mit den *ab initio* Rechnungen für das Reaktionssystem C₂H₃Cl^{·+}/NH₃, für das die entsprechende Energiedifferenz + 30 kJ/mol beträgt.^[45,47]

Lediglich **1b(NH₃)** kann endotherm ein Chlor-Atom abspalten, wobei als ionisches Substitutionsprodukt das 2'-Propenylammonium-Ion entsteht. Auch hier entspricht die Reaktionsenthalpie für die Eliminierung des Chlorsubstituenten aus **1b(NH₃)** mit 53 kJ/mol wieder nahezu dem entsprechenden Wert des Reaktionssystems Chlorethen-Radikal/NH₃ mit 52 kJ/mol.^[45,47] Der Gesamtprozeß der Substitutionsreaktion ist mit -89 kJ/mol jedoch trotzdem um 27 kJ/mol weniger exotherm als bei dem Reaktionssystem C₂H₃Cl^{·+}/NH₃.^[45,47]

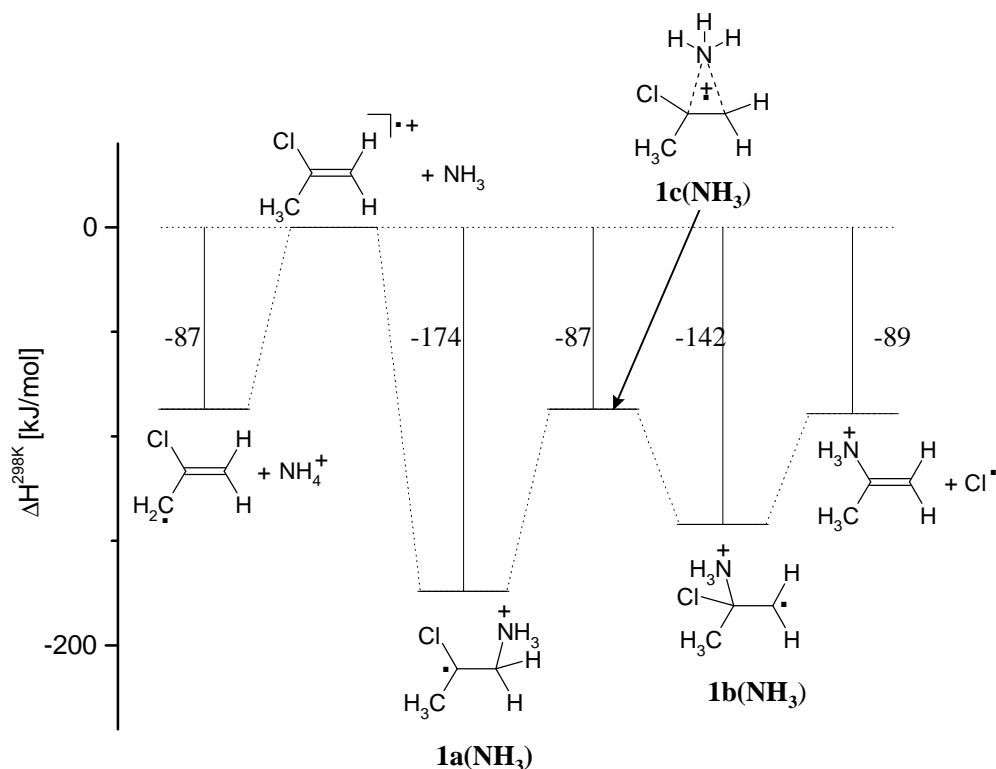
Offenbar wird **1^{·+}** durch die elektronenschiebende CH₃-Gruppe im Vergleich zum Chlorethen-Radikalkation signifikant stabilisiert. Daß die Effektivität der Gesamtreaktion bei **1^{·+}/NH₃** trotzdem erheblich schneller ist, läßt sich darauf zurückführen, daß die Substitution des Halogen-Atoms durch NH₃ nicht der einzige Prozeß ist. Anhand der experimentellen Befunde konkurriert der Protonentransfer mit der Substitutionsreaktion erfolgreich, was nach den Ergebnissen der *ab initio* Rechnungen gut verständlich ist. Der Protonentransfer von **1^{·+}** auf NH₃, ist mit $\Delta H_f = -87$ kJ/mol ähnlich exotherm wie die Substitutionsreaktion. Das energetisch günstigste neutrale Produkt ist dabei das 2-Chlorallyl-Radikal.

Übergangszustände für die Addition des NH₃ an **1^{·+}** zum Markownikow-Addukt **1a(NH₃)** und anti-Markownikow-Addukt **1b(NH₃)** wurden nicht gefunden. Entweder gibt es dafür keine Übergangszustände oder die Energiebarriere ist zumindest sehr gering. Allgemein wurde anhand von theoretischen Untersuchungen gefunden, daß die Addition elektronenreicher Reaktanden an ionisierte Alkene ohne oder lediglich mit geringer Energiebarriere erfolgt.^[164]

Dieses entspricht den experimentellen Beobachtungen, da die Substitutionsreaktion der Hauptprozeß ist und der exotherme Protonentransfer mit der entropisch anspruchsvolleren Substitutionsreaktion konkurriert.

Ein Übergangszustand für die 1,2-Umlagerung der NH₃-Gruppe von **1a(NH₃)** nach **1b(NH₃)** wurde nicht gefunden. Ein Übergangszustand, der in diesem System gefunden wurde (**1c(NH₃)**), erwies sich definitiv nicht als ein Übergangszustand der Umlagerung. Für das Reaktionsenergieprofil hat dieser Zustand aber keine Relevanz. Die Addition ist zwar regioselektiv, wobei **1a(NH₃)** bevorzugt gebildet wird. Dieses reagiert jedoch trotz energetischer Anregung nicht durch Abspaltung eines Chlor-Atoms weiter, sondern reagiert

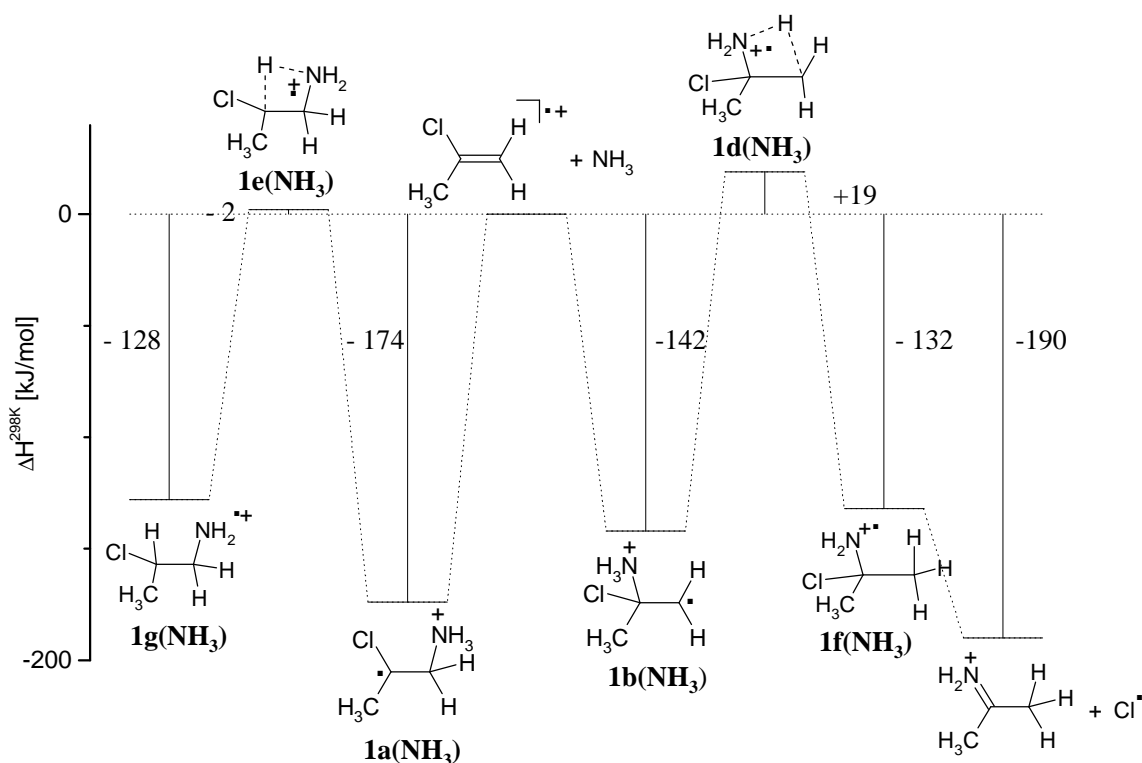
allenfalls durch H-Wanderung und Dissoziation in NH_4^+ und das 2-Chlorallyl-Radikal oder durch Dissoziation zurück zum elektrostatischen Komplex. Anschließend ist dann erneute Addition unter Bildung des anti-Markownikow-Addukts **1b(NH₃)** und dessen Weiterreaktion wie die Substitutions- oder Protonentransferreaktion möglich. Die Substitutionsreaktion erfolgt daher durch direkte Bildung des anti-Markownikow-Addukts **1b(NH₃)** und nicht durch vorherige 1,2-Umlagerung der NH₃-Gruppe aus dem Markownikow-Addukt **1a(NH₃)**.



Schema 4.6: Reaktionsenergieprofil der Reaktion von $\mathbf{1}^+$ mit NH_3

Eine direkte Bildung des 2-Propenylimmonium-Ions, welches ein Tautomeres zum primären Substitutionsprodukt 2'-Propenylammonium-Ion ist, ist eher unwahrscheinlich. Dieses erfordert entsprechende H-Wanderungen in den Addukt-Ionen **1a(NH₃)** bzw. **1b(NH₃)**. Nach der H-Umlagerung über **1d(NH₃)** entsteht das Radikalkation **1f(NH₃)** und über **1e(NH₃)** das Radikalkation **1g(NH₃)** (Schema 4.7). Das 2'-Propenylimmonium-Ion kann aus **1f(NH₃)** durch Chlorabspaltung entstehen. Die Reaktionsenthalpie für die Bildung von **1f(NH₃)** beträgt -132 kJ/mol und die für die Bildung des 2'-Propenylimmonium-Ions -190 kJ/mol. Aus **1g(NH₃)** ist eine Chlorabspaltung energetisch ungünstig, da allenfalls ein cyclisches Produkt gebildet werden kann. Da jedoch die Bildung des Übergangszustands **1d(NH₃)** mit +19 kJ/mol

endotherm und die des Übergangszustands **1e(NH₃)** mit -2 kJ/mol nur schwach exotherm ist, kann man annehmen, daß primär die Bildung vom 2'-Propylimmonium-Ion nicht erfolgt, sondern die Tautomerisierung nur nach einem basen-katalysierten „shuttle“-Mechanismus möglich ist.^[146,147]

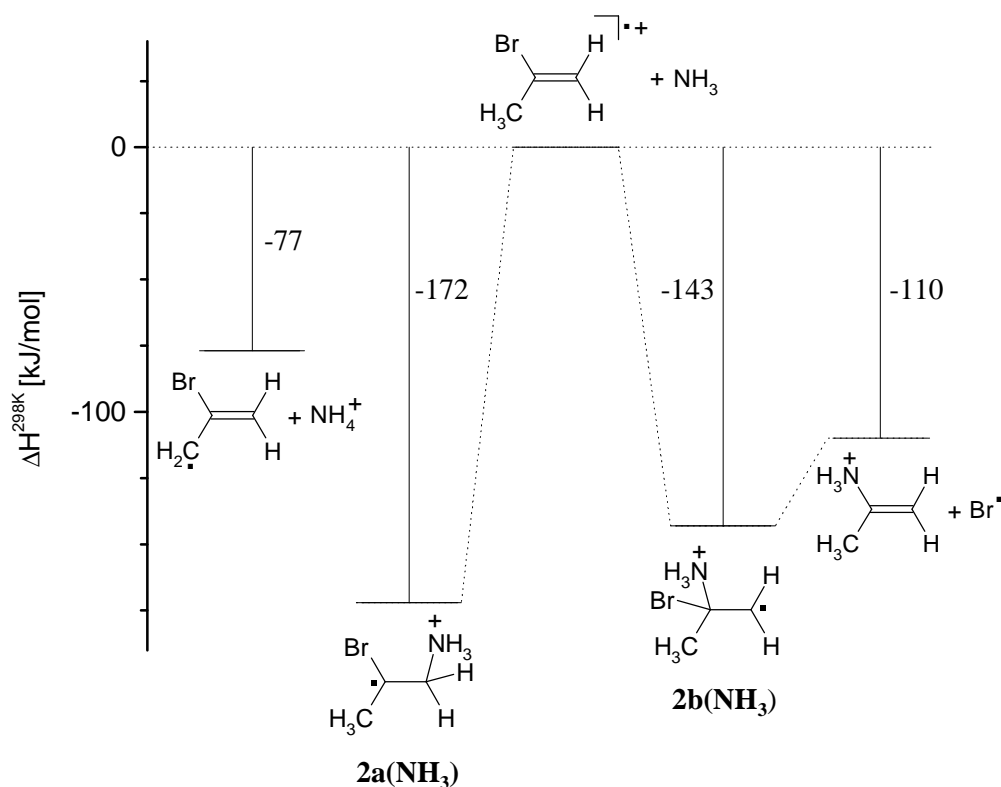


Schema 4.7: Mögliche Übergangszustände und Umlagerungsprodukte der Wasserstoffwanderungen in **1a(NH₃)** bzw. **1b(NH₃)**

Die Reaktionsenthalpie der Substitutionsreaktion mit NH₃ ist bei **2⁺** mit -110 kJ/mol signifikant exothermer als bei **1⁺** ($\Delta H_r = -89$ kJ/mol). Das globale Potentialminimum entlang des Reaktionsenergieprofils der Reaktion von **2⁺** mit NH₃ (Schema 4.8) ist wiederum das Markownikow-Addukt **2a(NH₃)**. Für **2a(NH₃)** beträgt die Differenz der Bildungsenthalpien -172 kJ/mol. Ein weiteres Potentialminimum ist das anti-Markownikow-Addukt **2b(NH₃)**, dessen Bildung eine entsprechende Differenz der Bildungsenthalpien von -143 kJ/mol aufweist.

Bemerkenswert ist, daß die Addition von NH₃ an **1⁺** und **2⁺** zu **1a(NH₃)** und **2a(NH₃)** bzw. **1b(NH₃)** und **2b(NH₃)** praktisch gleich exotherm ist. Auch die Differenzen der Bildungsenthalpien zur Bildung des anti-Markownikow-Addukts aus ionisiertem Chlorethen und

Bromethen mit NH_3 ($\Delta H_r = -168 \text{ kJ/mol}$ bzw. $\Delta H_r = -164 \text{ kJ/mol}$)^[45,47] sind nahezu identisch. Dagegen unterscheidet sich die Differenz der Reaktionsenthalpien der Addition von NH_3 an das Chlorethen- ($\Delta H^{298\text{K}} = -198 \text{ kJ/mol}$) und Bromethen-Radikalkation unter Bildung des Markownikow-Addukts ($\Delta H^{298\text{K}} = -184 \text{ kJ/mol}$) um 14 kJ/mol .^[45,47] Aufgrund der Ergebnisse für die Berechnung des Reaktionsenergieprofils für das Chlorderivat $\mathbf{1}^+$ wurde auf eine Berechnung eines möglichen Übergangszustands für die 1,2- NH_3 -Verschiebung bei der Umwandlung von $\mathbf{2a}(\text{NH}_3)$ nach $\mathbf{2b}(\text{NH}_3)$ verzichtet. Diese Umwandlung ist durch Rückdissoziation von $\mathbf{2a}(\text{NH}_3)$ und erneuter Addition zu $\mathbf{2b}(\text{NH}_3)$ leicht möglich. Nach dem Postulat, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Anregungsenergie des Markownikow-Addukts oder anti-Markownikow-Addukts maßgebend bestimmt wird, kann anhand der theoretischen Untersuchungen der experimentellen Befunde erklärt werden, daß die Effektivitäten der Substitutionsreaktion von $\mathbf{1}^+$ und $\mathbf{2}^+$ mit NH_3 praktisch gleich sind (Tabelle 4.3).



Schema 4.8: Reaktionsenergieprofil der Reaktion von $\mathbf{2}^+$ mit NH_3

Als weitere Reaktion ist auch der Protonentransfer von $2^{\cdot+}$ auf NH_3 mit $\Delta H_r = -77$ kJ/mol exotherm, wenn das energetisch günstigste neutrale Deprotonierungsprodukt 2-Bromallyl-Radikal entsteht. Dieser Prozeß konkurriert nach den experimentellen Ergebnissen mit der Substitutionsreaktion. Als alternatives neutrales Deprotonierungsprodukt ist auch das 2-Brompropenyl-Radikal möglich. Dessen Reaktionsenthalpie ist mit $\Delta H_r = -28$ kJ/mol zwar exotherm, dieser Prozeß ist jedoch energetisch deutlich ungünstiger und kann daher möglicherweise mit der Bildung des 2-Bromallyl-Radikals nicht konkurrieren. Der Protonentransfer bei $2^{\cdot+}/\text{NH}_3$ ist um 10 kJ/mol weniger exotherm als bei $1^{\cdot+}/\text{NH}_3$. Experimentell kann man jedoch keinen Unterschied des Intensitätsverhältnisses von Substitution/Protonentransfer beobachten, da die Verhältnisse mit 56:44 bei $1^{\cdot+}/\text{NH}_3$ und 58:42 bei $2^{\cdot+}/\text{NH}_3$ nahezu gleich sind. Da die Gesamtreaktion beider Reaktionssysteme stoßkontrolliert verläuft, können auch keine signifikanten Unterschiede der Effektivitäten beobachtet werden. Die Ergebnisse der Analyse der Reaktionsenergieprofile für $1^{\cdot+}$ und $2^{\cdot+}/\text{NH}_3$ mit Hilfe von *ab initio* Berechnungen stimmen somit mit den experimentellen Befunden überein.

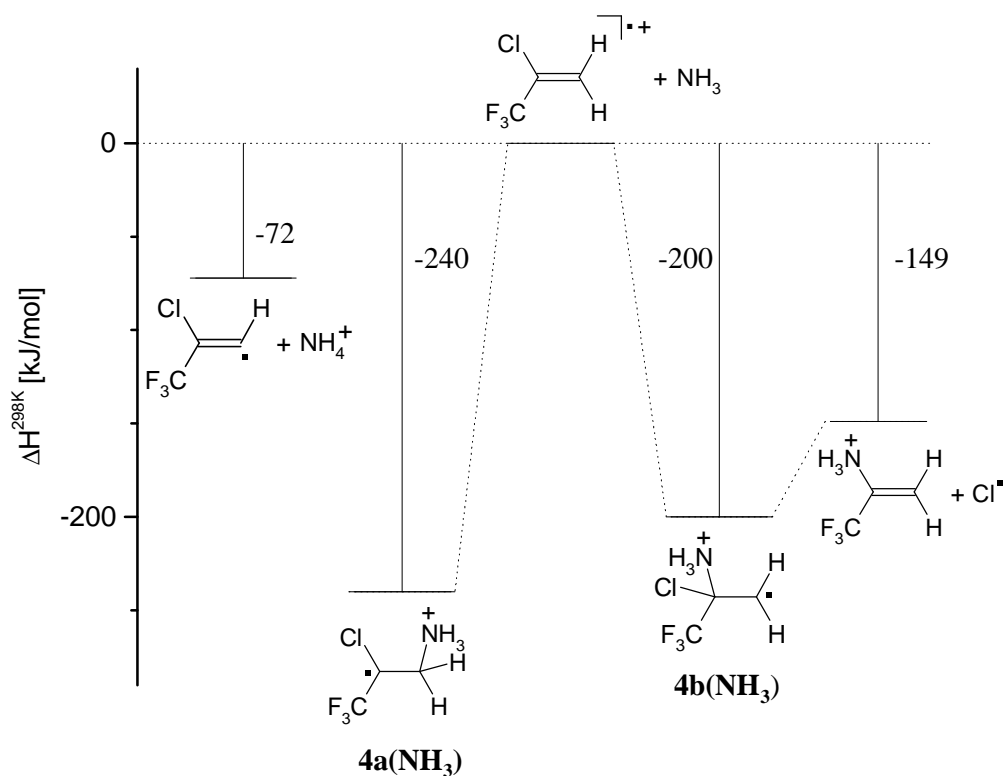
Das Reaktionsenergieprofil von $4^{\cdot+}$ mit NH_3 ist in Schema 4.9 abgebildet. Ebenso wie bei den bisher beschriebenen Reaktionsenergieprofilen der Reaktionssysteme 2-Halogenpropen-Radikalkationen/ NH_3 erfolgt der nukleophile Angriff am C1-Atom. Dabei wird das Markownikow-Addukt $4a(\text{NH}_3)$ gebildet. Dieses β -distonische Ion entspricht dem globalen Minimum des Reaktionsenergieprofils. Die Differenz der Bildungsenthalpien für die Addition beträgt -240 kJ/mol und ist um 66 kJ/mol exothermer als bei $1a(\text{NH}_3)$. Auch die Bildung des anti-Markownikow-Addukts $4b(\text{NH}_3)$ ist mit $\Delta H_r = -200$ kJ/mol sehr exotherm und um 58 kJ/mol exothermer als bei $1b(\text{NH}_3)$. Die Differenz der Bildungsenthalpien von $4a(\text{NH}_3)$ und $4b(\text{NH}_3)$ beträgt 40 kJ/mol. Sie liegt in dem erwarteten Bereich. Die Anregungsenergie der Addukt-Ionen $4a(\text{NH}_3)$ und $4b(\text{NH}_3)$ ist viel größer als bei den entsprechenden Addukt-Ionen von $1^{\cdot+}$ und $2^{\cdot+}$ mit NH_3 .

Die Bildung des Substitutionsproduktes $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{N}^+$ ist mit $\Delta H_r = -149$ kJ/mol exotherm und damit sogar um 60 kJ/mol exothermer als bei $1^{\cdot+}/\text{NH}_3$. Der Grund hierfür ist die geringere Stabilität des Edukts 2-Chlor-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkation.

Ein Protonentransfer von $4^{\cdot+}$ auf NH_3 ist aufgrund der CF_3 -Gruppe nur unter Bildung des 2-Chlor-3,3,3-trifluorpropenyl-Radikals möglich und mit $\Delta H_r = -72$ kJ/mol exotherm. Dieser Prozeß ist aber deutlich weniger exotherm als die Substitutionsreaktion. Experimentell beobachtet man bei der Reaktion von $4^{\cdot+}$ mit NH_3 die Bildung von NH_4^+ . Nachweislich

entsteht dieses Ion jedoch konsekutiv aus dem Substitutionsprodukt $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{N}^+$ und NH_3 . Nach den *ab initio* Rechnungen ist diese Deprotonierungsreaktion exotherm.

Aufgrund des besonders hohen Anteils an Überschußenergie der Addukt-Ionen **4a(NH₃)** und **4b(NH₃)** läßt sich auch die Bildung des Ions $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2\text{N}^+$, *m/z* 92, erklären. Dieses Ion entsteht kompetitiv zum Substitutionsprodukt $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3\text{N}^+$ (*m/z* 112), vermutlich ebenfalls aus den energetisch stark angeregten Addukt-Ionen **4a(NH₃)** bzw. **4b(NH₃)**, wobei eine Abspaltung von HF die Substitution begleitet. Der Reaktionsmechanismus für die Bildung dieses Produkts ist nicht genau bekannt. Detaillierte Studien zum Bildungsmechanismus erfordern umfangreiche Untersuchungen zur Struktur von $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2\text{N}^+$ zum Beispiel experimentell durch Ion/Molekül-Reaktionen und theoretisch durch *ab initio* Rechnungen aller möglichen Isomeren und Übergangszustände von $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2\text{N}^+$, die hier nicht durchgeführt wurden.



Schema 4.9: Reaktionsenergieprofil der Reaktion von $\mathbf{4}^+$ mit NH_3

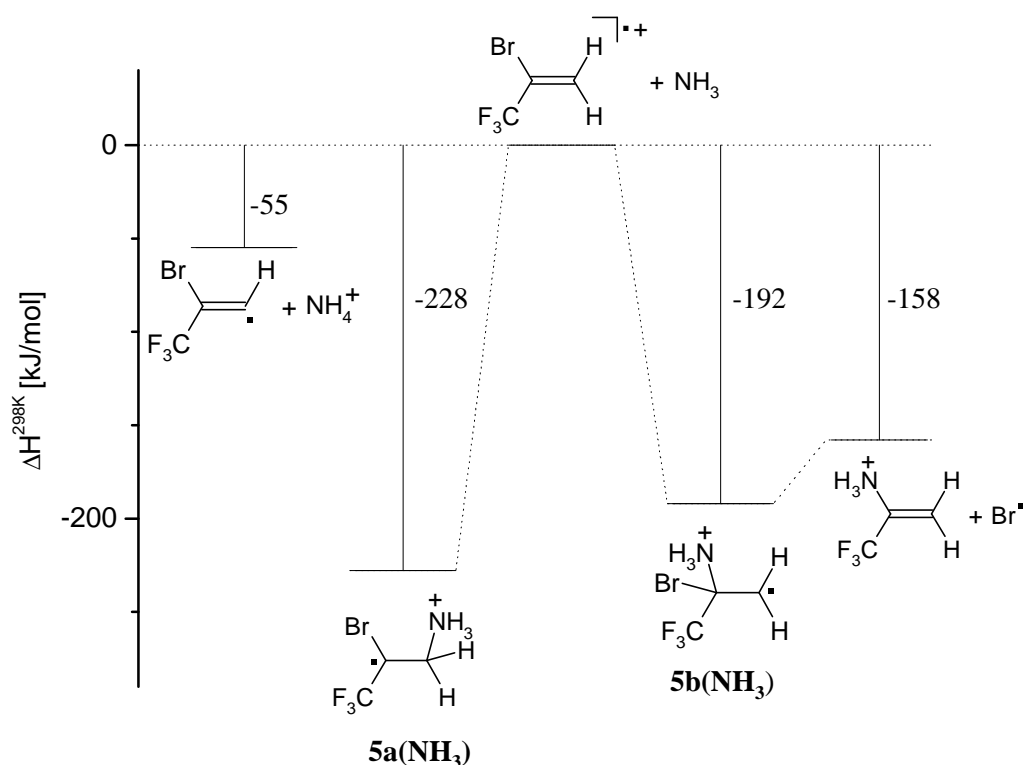
Allerdings entstehen bei der Reaktion von ionisiertem 3,3,3-Trifluor-2-iodpropen $\mathbf{6}^+$ mit NH_3 als weitere Produkte auch die Ionen m/z 219 und m/z 199 durch Abspaltung von HF. Man kann vermuten, daß es eine Wechselwirkung eines Wasserstoff-Atoms der positiv geladenen $^+\text{NH}_3$ -Gruppe mit einem Fluor-Atom der CF_3 -Gruppe gibt, die eine einfache oder sogar auch doppelte HF-Abspaltung aus dem Markownikow-Addukt $\mathbf{6a}(\text{NH}_3)$ bzw. anti-Markownikow-Addukt, $\mathbf{6b}(\text{NH}_3)$, ermöglicht. Eine HF-Abspaltung ist allgemein thermodynamisch günstig.^[170-176] Die Bildung von m/z 92 wird bei allen Umsetzungen der ionisierten 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropene mit NH_3 beobachtet. Möglicherweise gibt es auch bei $\mathbf{4a}(\text{NH}_3)$ bzw. $\mathbf{4b}(\text{NH}_3)$ eine entsprechende H \cdots F-Wechselwirkung, die die HF-Eliminierung neben der Halogenabspaltung begünstigt.

Das Reaktionsenergieprofil des Reaktionssystems von $\mathbf{5}^+/\text{NH}_3$ entspricht der des Reaktionssystems $\mathbf{4}^+/\text{NH}_3$. In Schema 4.10 ist das Reaktionsenergieprofil der Reaktion von $\mathbf{5}^+$ mit NH_3 abgebildet.

Bei $\mathbf{5}^+/\text{NH}_3$ ist die Bildung des Substitutionsprodukts mit $\Delta H_f = -158$ kJ/mol um 9 kJ/mol geringfügig exothermer als bei $\mathbf{4}^+/\text{NH}_3$. Das Markownikow-Addukt $\mathbf{5a}(\text{NH}_3)$ ist wie bei den anderen hier untersuchten Reaktionssystemen Halogenpropen-Radikalkation/ NH_3 das globale Minimum entlang des Reaktionsenergieprofils. Die Differenz der Bildungsenthalpien für die Addition ist mit $\Delta H^{298\text{K}} = -228$ kJ/mol wieder sehr hoch. Die Exothermizität der Bildung von $\mathbf{5a}(\text{NH}_3)$ ist jedoch wie erwartet um 12 kJ/mol geringer als bei $\mathbf{4a}(\text{NH}_3)$. Auch die Bildung des anti-Markownikow-Addukts $\mathbf{5b}(\text{NH}_3)$ ist mit $\Delta H_f = -192$ kJ/mol sehr exotherm. Die Exothermizität dieses Reaktionsschrittes ist um 8 kJ/mol geringer als bei $\mathbf{4b}(\text{NH}_3)$. Die Vermutung, daß die Exothermizität des Additionsschrittes von Brom nach Chlor als Halogensubstituent (X) fällt, kann somit nur in geringem Ausmaß bestätigt werden. Dagegen steigt die Exothermizität des Gesamtprozesses der Substitution von Chlor nach Brom als Halogensubstituent (X). Auch der Protonentransfer ist mit $\Delta H_f = -55$ kJ/mol exotherm. Die Bildung von NH_4^+ ist daher sowohl auf diesen Prozeß als auch auf einen Protonentransfer des primären Substitutionsprodukts auf NH_3 zurückzuführen.

Die relativen Bildungsenthalpien der beiden isomeren β -distonischen Addukt-Ionen sind um 54 kJ/mol für $\mathbf{5a}(\text{NH}_3)$ bzw. 50 kJ/mol für $\mathbf{5b}(\text{NH}_3)$ höher als die der entsprechenden β -distonischen Addukt-Ionen des Reaktionssystems $\mathbf{2}^+/\text{NH}_3$. Dieses ist wieder auf die im Ver-

gleich zum 2-Brompropen-Radikalkation, $2^{\cdot+}$, geringere Stabilität vom 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkation, $5^{\cdot+}$, zurückzuführen.



Schema 4.10: Reaktionsenergieprofil der Reaktion von $5^{\cdot+}$ mit NH_3

Die theoretischen Untersuchungen zur Thermochemie der Reaktion von $1^{\cdot+}$, $2^{\cdot+}$, $4^{\cdot+}$ und $5^{\cdot+}$ mit NH_3 durch *ab initio* Rechnungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-31+G(d) bestätigen insgesamt die experimentellen Beobachtungen gut.

Die mit BHandHLYP erhaltenen Geometrien wurden Einzelpunktrechnungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-311+G(2d,p)//BHandHLYP/6-31+G(d), BHandHLYP/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/6-31+G(d), BHandHLYP/aug-cc-pVTZ//BHandHLYP/6-31+G(d), CCSD(T)/cc-pVDZ//BHandHLYP/6-31+G(d) und CCSD(T)/6-311+G(2d,p)//BHandHLYP/6-31+G(d) unterzogen.

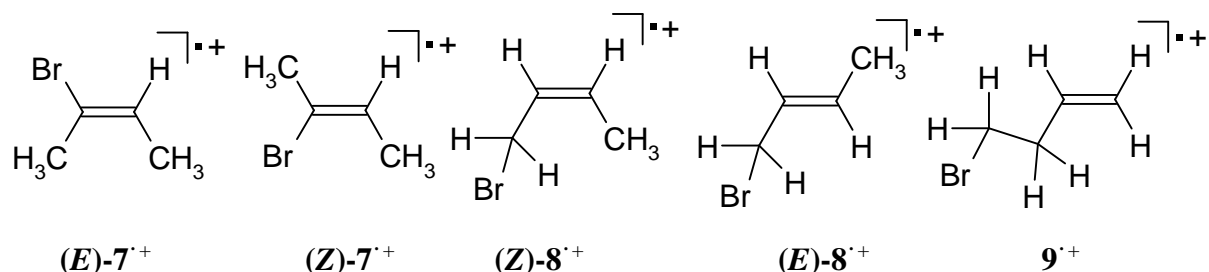
Die berechneten Reaktionsenthalpien für die Substitutions- und Deprotonierungsreaktion sowie die Differenzen der Bildungsenthalpien des Markownikow-Addukts und des anti-Markownikow-Addukts von NH_3 an die Halogenalken-Radikalkationen $1^{\cdot+}$, $2^{\cdot+}$, $4^{\cdot+}$ bzw. $5^{\cdot+}$ sind bei Rechnungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-311+G(2d,p)//BHandHLYP/6-31+G(d), BHandHLYP/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/6-31+G(d) und BHandHLYP/aug-cc-

pVTZ//BHandHLYP/6-31+G(d) praktisch identisch oder zumindest sehr ähnlich, während die auf dem Niveau CCSD(T)/6-311+G(2d,p)//BHandHLYP/6-31+G(d) berechneten Reaktionsenthalpien und Differenzen der Bildungsenthalpien geringfügig größer sind als bei den zuvor genannten Methoden. Dagegen weichen die auf dem Niveau CCSD(T)/cc-pVDZ//BHandHLYP/6-31+G(d) berechneten Reaktionsenthalpien und Differenzen der Bildungsenthalpien meistens signifikant von den Werten ab, die mit den übrigen Methoden berechnet wurden. Offensichtlich haben diffuse Basissatzfunktionen auf die berechneten Bildungsenthalpien einen signifikanten Einfluß. Da im Basissatz cc-pVDZ diffuse Basissatzfunktionen nicht enthalten sind, ist diese Methode für den vorliegenden Fall nicht gut geeignet. Die zuverlässigsten Ergebnisse liefert sehr wahrscheinlich die Methode CCSD(T)/6-311+G(2d,p)//BHandHLYP/6-31+G(d).

Die Einzelpunktrechnungen bestätigen die Aussagen über die Reaktionsenergieprofile, die mit der Methode BHandHLYP/6-31+G(d) erhalten wurden. Die berechneten Reaktionsenthalpien und Differenzen der Bildungsenthalpien sind jetzt meistens etwas größer.

4.6 Reaktionen von Brombuten-Radikalkationen mit Ammoniak

In diesem Kapitel werden die Reaktionen von ionisiertem (*E*)-2-Brombut-2-en ((*E*)-**7**⁺), (*Z*)-2-Brombut-2-en ((*Z*)-**7**⁺), (*E*)-1-Brombut-2-en ((*E*)-**8**⁺), (*Z*)-1-Brombut-2-en ((*Z*)-**8**⁺) und 4-Brombut-1-en (**9**⁺) mit NH₃ diskutiert. Die Reaktionen dieser Brombuten-Radikalkationen mit NH₃ sind deshalb von Interesse, da es sich hierbei um vinylic, allylic bzw. homoallylic gebundene Brom-Atome handelt (Schema 4.11).



Schema 4.11: Strukturen von (*E*)-**7**⁺, (*Z*)-**7**⁺, (*E*)-**8**⁺, (*Z*)-**8**⁺ und 4-Brombut-1-en **9**⁺

Für die Reaktion des Radikalkations von 2-Brombut-2-en (*(E)*-**7**⁺ und *(Z)*-**7**⁺) mit vinylich gebundenem Bromsubstituent wird ein Reaktionsverhalten gegenüber NH₃ erwartet, daß weitgehend dem des Radikalkations von Bromethen und 2-Brompropen **2**⁺ entspricht.^[45,47,50]

Aufgrund des zusätzlichen CH₃-Substituenten wird neben der Substitution des Brom-Atoms durch NH₃ verstärkt ein Protonentransfer auf NH₃ erwartet. Signifikante Unterschiede der Reaktivitäten des *(E)*-Isomeren, *(E)*-**7**⁺, und des *(Z)*-Isomeren, *(Z)*-**7**⁺, gegenüber NH₃ werden dagegen nicht erwartet, wenn die Addition des NH₃ an die ionisierte Doppelbindung der entscheidende Schritt der Reaktion ist.

Das 1-Brombut-2-en-Radikalkation **8**⁺ weist ein allylisch gebundenes Brom-Atom auf. Auch hier wird der Protonentransfer auf NH₃ erwartet. Interessant bei diesem Reaktionssystem ist, ob eine Substitution des Brom-Atoms erfolgt und ob es weitere Hinweise auf Einzelheiten des Reaktionsmechanismus der Substitutionsreaktion gibt.

Das 4-Brombut-1-en-Radikalkation **9**⁺ weist ein homoallylisch gebundenes Brom-Atom auf. Neben der Substitutionsreaktion und dem Protonentransfer können möglicherweise andere Prozesse stattfinden. Insbesondere wenn ein energetisch angeregtes Markownikow-Addukt oder anti-Markownikow-Addukt gebildet wird, kann neben der Substitutionsreaktion auch Fragmentierung erfolgen. Auch für diesen Fall können interessante Hinweise zum Additions-Eliminierungsmechanismus erwartet werden.

Von besonderem Interesse ist bei allen diesen Reaktionssystemen der Nachweis für die Allgemeingültigkeit des Additions-Eliminierungsmechanismus und der Konkurrenz der Substitutionsreaktion mit der Protonentransferreaktion. Möglicherweise gibt es weitere Hinweise, ob der Protonentransfer ebenfalls über einen Additions-Eliminierungsmechanismus mit zusätzlichen Umlagerungsschritten erfolgt, wie dieses bereits in den vorherigen Kapiteln vermutet wurde.

In Abbildung 4.10 - 4.12 sind die Intensitäts-Zeit-Verläufe der Reaktion von **7**⁺ - **9**⁺ mit NH₃ dargestellt. Alle drei Kurvenverläufe zeigen, daß die Reaktionen nach pseudo-erster Ordnung erfolgen. In Tabelle 4.5 sind die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten (k_{bi}), die berechneten Stoßgeschwindigkeitskonstanten (k_{cp}) und die Effektivitäten (Eff %) der Reaktion von **7**⁺ - **9**⁺ mit NH₃ aufgeführt. Das Intensitätsverhältnis von Substitution/Deprotonierung und die Effektivität des jeweiligen Einzelprozesses sind in Tabelle 4.6 aufgelistet.

Edukt	k_{bi} [$10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	k_{cpt} [$10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	Eff. %
7^+	12,4	20,3	61
8^+	17,3	20,3	81
9^+	13,1	20,3	65

Tabelle 4.5: Effektivitäten (Eff %), bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_{bi} und berechnete Stoßgeschwindigkeitskonstanten k_{cpt} der Reaktion von 7^+ - 9^+ mit NH_3

Edukt	Verzweungsverhältnis	Eff. %
	Substitution/Deprotonierung	Substitution/Deprotonierung
7^+	27/73	16/45
8^+	81/19	72/16
9^+	2/12	1/8

Tabelle 4.6: Intensitätsverhältnis von Substitution/Deprotonierung und Effektivität des jeweiligen Einzelprozesses der Reaktion von 7^+ , 8^+ und 9^+ mit NH_3

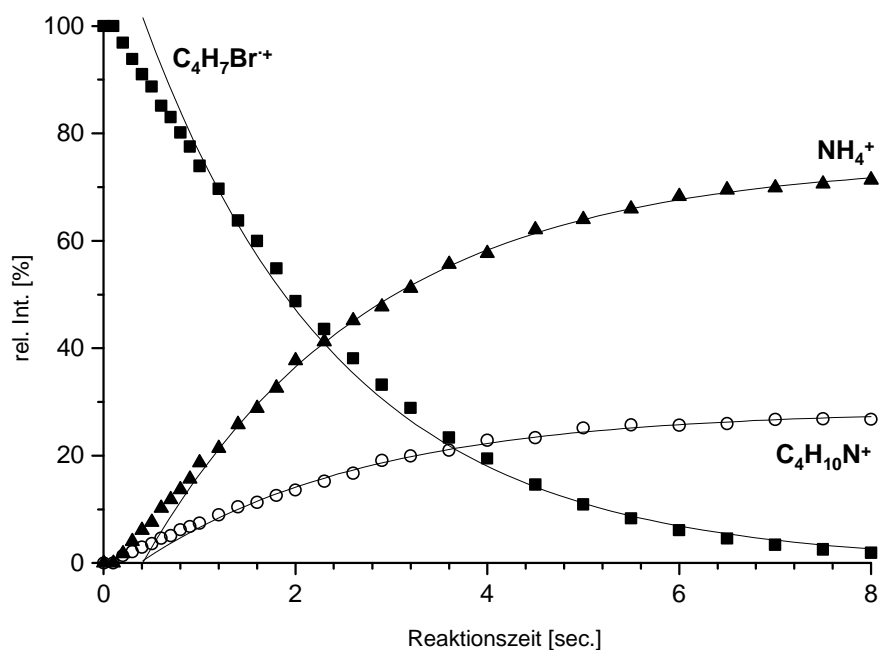


Abbildung 4.10: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $(Z)\text{-}7^+$ mit NH_3

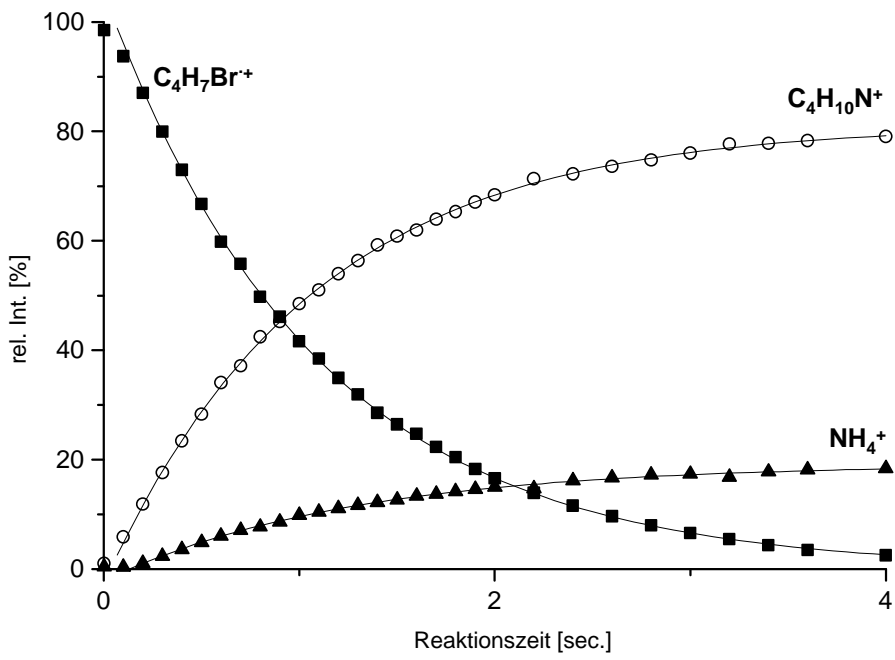


Abbildung 4.11: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 8^+ mit NH_3

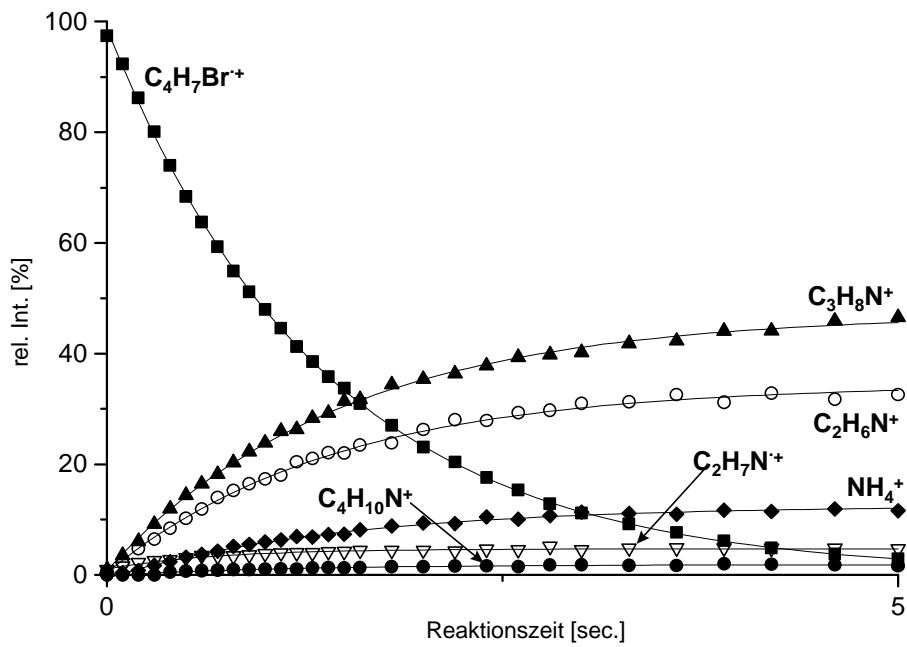
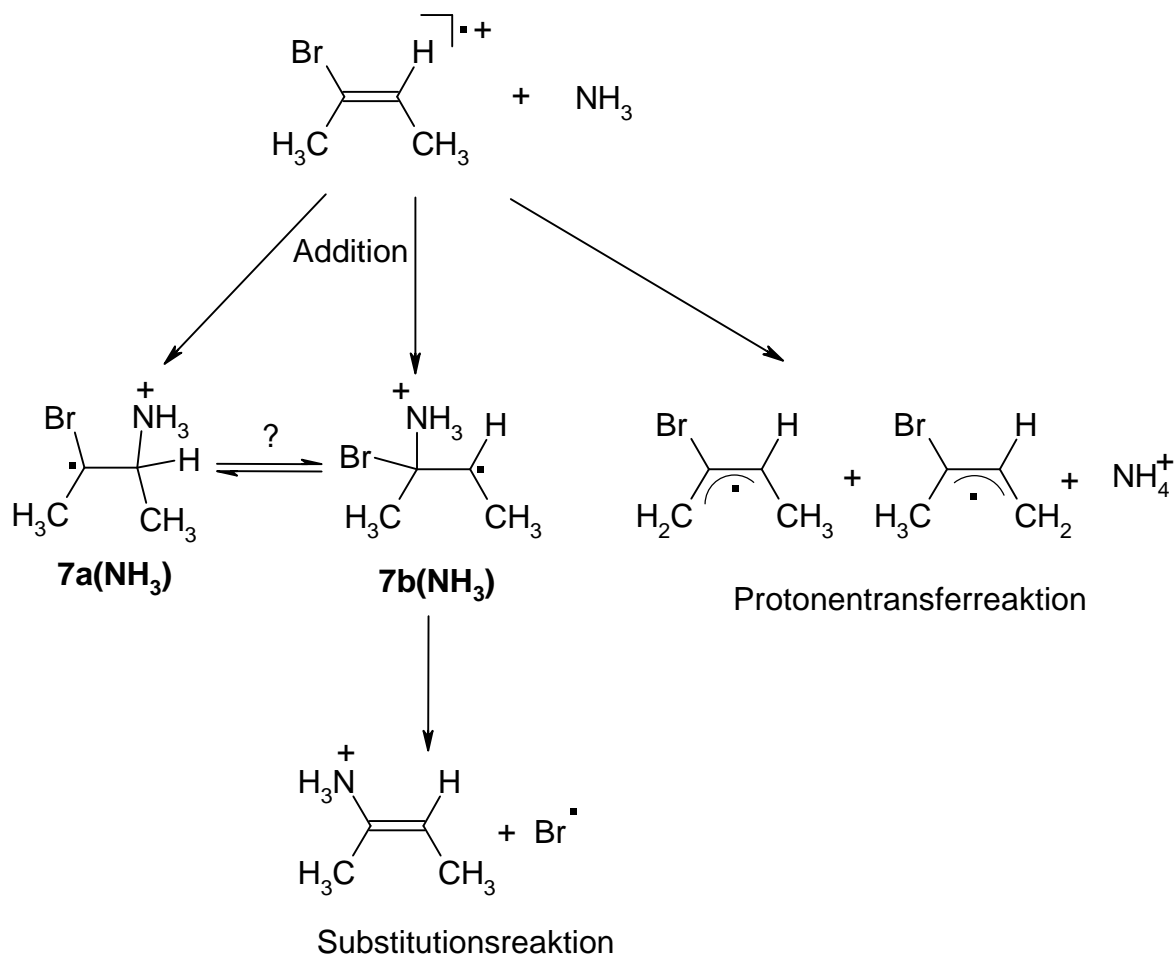


Abbildung 4.12: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 9^+ mit NH_3

Bei der Umsetzung von ionisiertem (E)-2-Brombut-2-en (**E**)-**7**⁺ oder (Z)-2-Brombut-2-en (**Z**)-**7**⁺ mit NH₃ entstehen zwei ionische Reaktionsprodukte (Abbildung 4.10). Am Ende der Reaktion wird das Ion m/z 72 mit einer Intensität von 27 % und das Ion m/z 18 mit einer Intensität von 73 % gebildet. Signifikante Unterschiede der Reaktivität der beiden isomeren Radikalkationen (**E**)-**7**⁺ und (**Z**)-**7**⁺ mit NH₃ wurden nicht beobachtet. Die Effektivität der Gesamtreaktion beträgt jeweils 61 %. Die Reaktion verläuft daher schnell, aber nicht stoßkontrolliert.

Das Ion m/z 72 hat die Elementzusammensetzung C₄H₁₀N⁺ und entspricht dem erwarteten ionischen Produkt der Substitution des Brom-Atoms von **7**⁺ durch NH₃. Das Ion m/z 18 entspricht NH₄⁺ und entsteht durch Protonentransfer von **7**⁺ auf NH₃. Somit ist das Verhalten von **7**⁺ bei der Reaktion mit NH₃ ähnlich wie das der Reaktion von **2**⁺ mit NH₃. Bemerkenswert ist hier, daß das Intensitätsverhältnis von Substitution/Deprotonierung etwa 3:7 beträgt. Das entsprechende Intensitätsverhältnis bei **1**⁺/NH₃ war 6:4. Die Protonentransferreaktion ist mit -41 kJ/mol und die Substitutionsreaktion ist mit -78 kJ/mol nach den Berechnungen mit BHandHLYP/6-31g(d) jeweils deutlich exotherm (Kapitel 12.2). Die Erwartung, daß der Protonentransfer bei **7**⁺/NH₃ wegen des größeren Anteils acider Wasserstoff-Atome verstärkt erfolgt, bestätigt sich hier. Dieser Prozeß dominiert deutlich gegenüber der entropisch anspruchsvolleren Substitutionsreaktion. Die Prozesse der Substitution und der Protonentransferreaktion sind in Schema 4.12 abgebildet.



Schema 4.12: Substitutions- und Protonenaustauschreaktion von 7^+ mit NH_3

Für das Reaktionssystem $7^+/\text{NH}_3$ kann angenommen werden, daß der Additionsschritt unter Bildung des energetisch angeregten Markownikow-Addukts **7a(NH₃)** bzw. des anti-Markownikow-Addukts **7b(NH₃)** ebenso wie bei $2^+/\text{NH}_3$ exotherm ist. Daher sind die β -distonischen Ionen **7a(NH₃)** bzw. **7b(NH₃)** energetisch angeregt.

Wie bei der Reaktion der anderen ionisierten Bromalken-Radikalkationen mit NH_3 wurden auch bei der Reaktion von ionisiertem 1-Brombut-2-en 8^+ mit NH_3 zwei Produkte beobachtet (Abbildung 4.11).

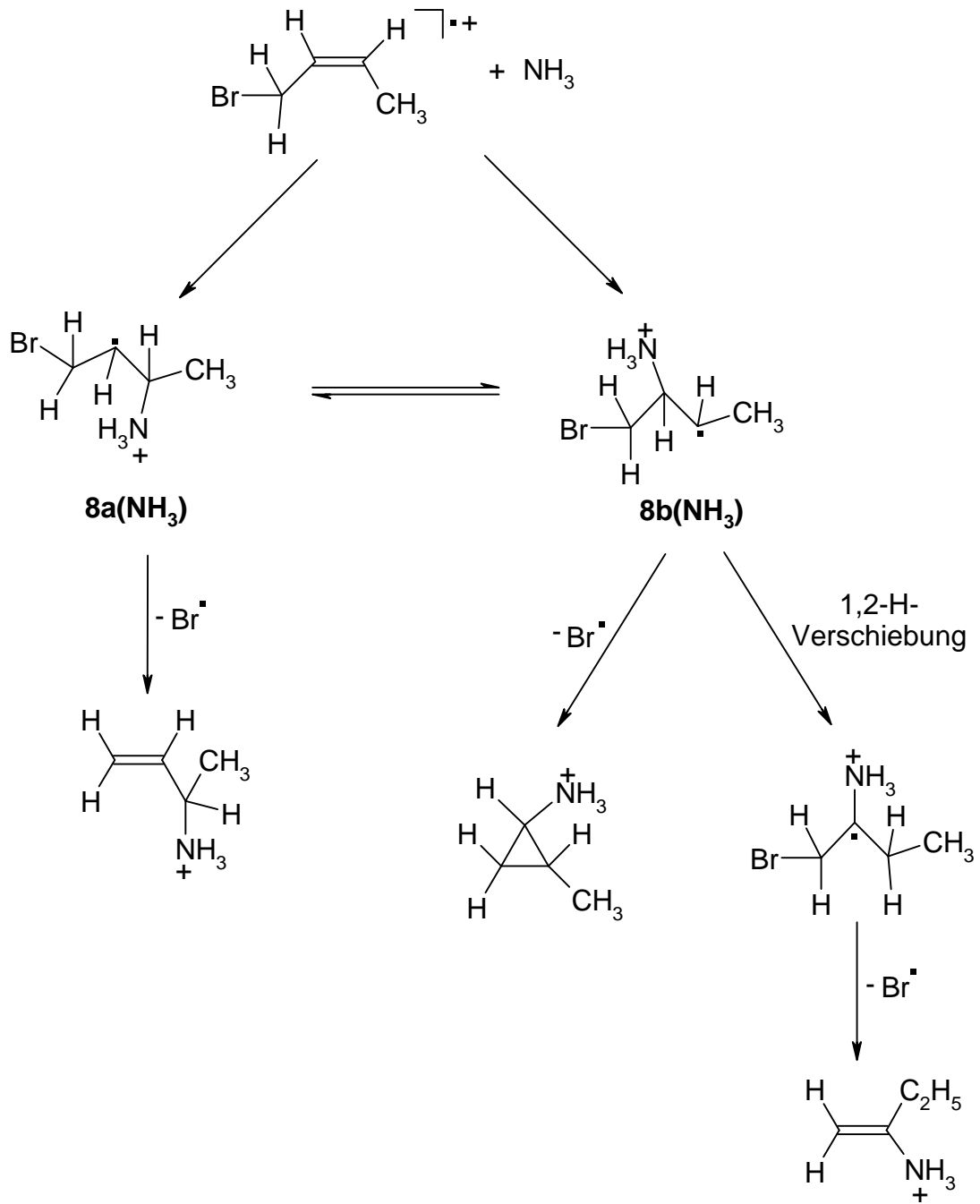
Hauptprodukt ist ein Ion mit m/z 72, was am Ende der Reaktion eine Intensität von 81 % aufweist. Die Elementzusammensetzung entspricht $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}^+$. Damit entspricht dieses Produkt-Ion der Substitution des Brom-Atoms durch NH_3 . Als zweites Produkt entsteht NH_4^+ , m/z 18, welches am Ende der Reaktion eine Intensität von 19 % aufweist. Die Gesamtreaktion verläuft

mit einer Effektivität von 85 % nahezu stoßkontrolliert. Besonders auffällig ist, daß das Intensitätsverhältnis des Substitutions-/Deprotonierungsprodukts etwa 4:1 beträgt (Tabelle 4.6).

Die Protonentransferreaktion ist unabhängig von der Struktur des gebildeten Radikals exotherm (Kapitel 12.2).

Für den Mechanismus der Substitution des allylisch gebundenen Brom-Atoms von $\mathbf{8}^{\cdot+}$ durch NH_3 gibt es zwei mögliche Reaktionsmechanismen. Die eine Möglichkeit ist ein Reaktionsverlauf über einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus, während die andere Möglichkeit über das Markownikow-Addukt $\mathbf{8a}(\text{NH}_3)$ oder das anti-Markownikow-Addukt $\mathbf{8b}(\text{NH}_3)$ nach NH_3 -Verschiebung oder Isomerisierung durch H-Wanderung nach dem bereits postulierten Additions-Eliminierungsmechanismus erfolgt (Schema 4.13). Die Substitutionsreaktion ist unabhängig von der Struktur der entstehenden Produkte exotherm (Kapitel 12.2). Die Bildung des cyclischen Substitutionsprodukts aus $\mathbf{8b}(\text{NH}_3)$ ist weniger exotherm und erfordert möglicherweise eine Energiebarriere.^[177,178]

Ein Reaktionsverlauf über den $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus erfordert wahrscheinlich aufgrund des dabei gebildeten pentavalenten Übergangszustands eine hohe Energiebarriere.^[31,32] Da aber die Gesamtreaktion nahezu stoßkontrolliert verläuft und die Substitutionsreaktion mit 85 % relativer Intensität der Hauptprozeß ist, ist der Additions-Eliminierungsmechanismus wahrscheinlicher. Dabei ist die Addition wie bei den verwandten Reaktionssystemen sicherlich barriereelos oder weist eine geringe Energiebarriere auf. Allerdings ist im Falle des Additions-Eliminierungsmechanismus die Addition von NH_3 an die ionisierte Doppelbindung nicht so regioselektiv wie bei der Reaktion der Radikalkationen der vinylischen Halogenalkene mit NH_3 , da die Bildungsenthalpien von $\mathbf{8a}(\text{NH}_3)$ und $\mathbf{8b}(\text{NH}_3)$ wahrscheinlich nicht sehr differieren. Daher können die beiden Addukte $\mathbf{8a}(\text{NH}_3)$ und $\mathbf{8b}(\text{NH}_3)$ schnell abreagieren.

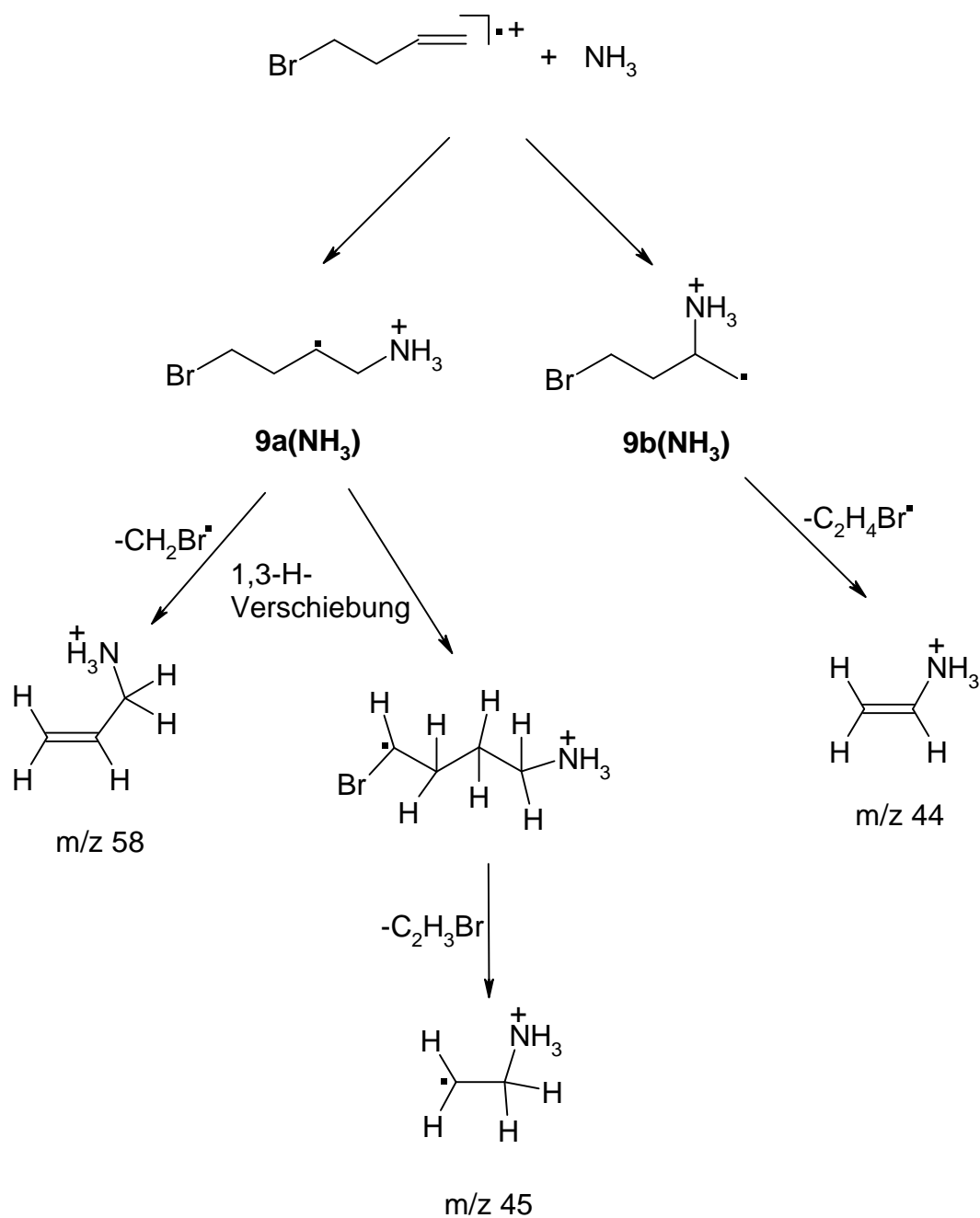


Schema 4.13: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung von $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}^+$ (m/z 72) aus der Reaktion von $\mathbf{8}^+$ mit NH_3

Hauptprodukt bei der Reaktion von 4-Brombut-1-en $\mathbf{9}^+$ mit NH_3 ist ein Ion m/z 58, das am Ende der Reaktion eine relative Intensität von 48 % hat (Abbildung 4.12). Die Elementzusammensetzung entspricht $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$. Das zweitintensivste Produkt ist das Ion m/z 44 mit einer relativen Intensität von 33 % am Ende der Reaktion und einer Elementzusammensetzung von $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$. Der Protonentransfer von $\mathbf{9}^+$ auf NH_3 unter Bildung von NH_4^+ , m/z 18, findet lediglich mit einer relativen Intensität von 12 % am Ende der Reaktion statt. Als weitere Produkte mit geringer Intensität werden die Ionen m/z 45 und m/z 72 mit einer relativen Intensität von 5 % bzw. von 2 % gebildet. Die Elementzusammensetzung des Ions m/z 72 entspricht dem Substitutionsprodukt $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}^+$, die des Ions m/z 45 entspricht $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}^+$. Die Effektivität der Gesamtreaktion beträgt 65 %. Damit ist die Gesamtreaktion ebenso schnell wie bei $\mathbf{7}^+$, jedoch langsamer als bei $\mathbf{8}^+$.

Die Bildung der Ionen $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$, m/z 58, und $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$, m/z 44, läßt sich zwanglos durch den Additions-Eliminierungsmechanismus erklären (Schema 4.14). Nach der Addition des NH_3 an die ionisierte Doppelbindung des $\mathbf{9}^+$ werden das Markownikow-Addukt $\mathbf{9a}(\text{NH}_3)$ bzw. das anti-Markownikow-Addukt $\mathbf{9b}(\text{NH}_3)$ gebildet. Die Regioselektivität ist hier wahrscheinlich noch geringer als bei dem Reaktionssystem $\mathbf{8}^+/\text{NH}_3$, da das Brom-Atom homoallylisch gebunden ist. Daher erfolgt praktisch eine Bildung der β -distonischen Addukt-Ionen $\mathbf{9a}(\text{NH}_3)$ bzw. $\mathbf{9b}(\text{NH}_3)$ zu gleichen Anteilen. Das Ion $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$, m/z 58, wird aus dem Markownikow-Addukt $\mathbf{9a}(\text{NH}_3)$ gebildet, während das Ion $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$, m/z 44, aus dem anti-Markownikow-Addukt $\mathbf{9b}(\text{NH}_3)$ entsteht. Beide Prozesse können im erweiterten Sinne als Substitution aufgefaßt werden, wobei die Abgangsgruppe entweder $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^{\cdot}$ oder $\text{CH}_2\text{Br}^{\cdot}$ ist. Die Reaktionsenthalpie ist mit -70 kJ/mol bzw. -58 kJ/mol (BHandHLYP/6-31+G(d)) berechnet worden (Kapitel 12.2).

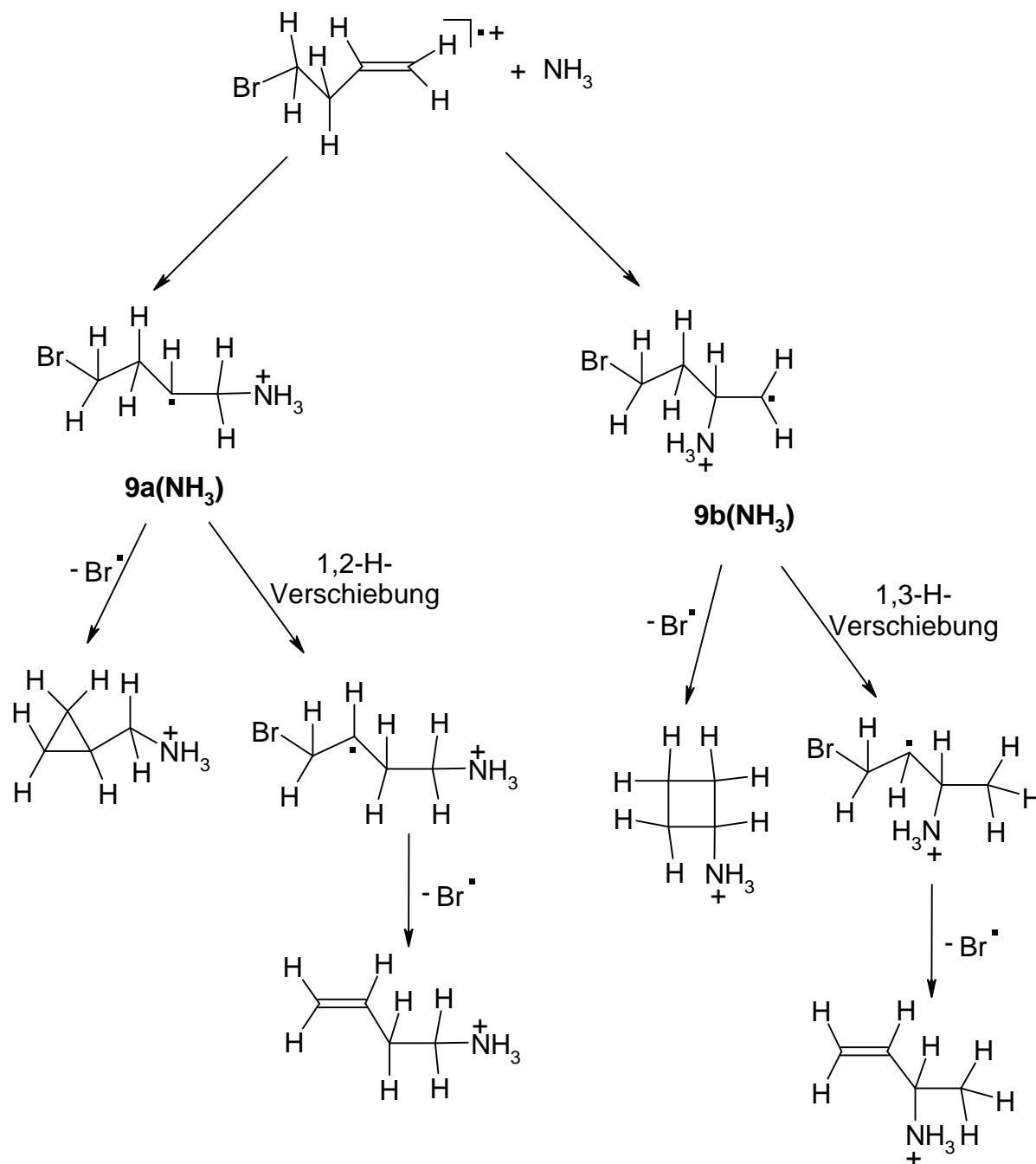
Der Protonentransfer von $\mathbf{9}^+$ auf NH_3 unter Bildung von NH_4^+ ist überraschenderweise lediglich eine Nebenreaktion. Obwohl dieser Prozeß nach den Berechnungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-31+G(d) mit -123 kJ/mol sehr exotherm ist, kann er dennoch nicht gut mit den Fragmentierungsreaktionen unter Bildung der Ionen m/z 58 und m/z 44 konkurrieren. Offenbar ist die Bildung der Addukte $\mathbf{9a}(\text{NH}_3)$ bzw. $\mathbf{9b}(\text{NH}_3)$ erheblich exotherm und treibt die Weiterreaktion voran, wobei bevorzugt die Produkt-Ionen $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$ (m/z 58) und $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ (m/z 44) entstehen.



Schema 4.14: Bildung der Ionen $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$ (m/z 58), $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ (m/z 44) und $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}^+$ (m/z 45)

Der Bildungsmechanismus des Ions $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}^+$ (m/z 45) ist zunächst unklar. Dieses Produkt entspricht einer $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ -Abspaltung aus dem energetisch angeregten Addukt **9a(NH₃)** bzw. **9b(NH₃)**. Durch eine 1,3-H-Verschiebung oder doppelte 1,2-H-Verschiebung in dem Addukt-Ion **9a(NH₃)** kann die Bildung von m/z 45 durch Fragmentierung zu $\cdot\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$ erfolgen (Schema 4.14) und ist mit -60 kJ/mol berechnet worden (Kapitel 12.2).

Die Substitutionsreaktion unter Bildung von $C_4H_{10}N^+$ (m/z 72) findet nur mit sehr geringer Intensität statt. Die Bildung dieses Ions kann aus **9a(NH₃)** durch 1,2-H-Verschiebung oder aus **9b(NH₃)** durch 1,3-H-Verschiebung oder doppelte 1,2-H-Verschiebung vor der Brom-Abspaltung erfolgen (Schema 4.15). Möglich sind aber auch Bildungswege ohne entsprechende H-Verschiebungen, wobei cyclische Produkte entstehen (Schema 4.15). Diese Reaktion ist unabhängig von der Struktur des entstehenden Produkts sehr exotherm (Kapitel 12.2), kann aber dennoch nicht mit den anderen Prozessen konkurrieren.



Schema 4.15: Bildung von $C_4H_{10}N^+$ (m/z 72)

5. Reaktionen von Bromalken-Radikalkationen mit aliphatischen Aminen

5.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die Reaktionen von ionisiertem 2-Brompropen ($\mathbf{2}^+$), 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen ($\mathbf{5}^+$), 2-Brombut-2-en ($\mathbf{7}^+$), 1-Brombut-2-en ($\mathbf{8}^+$) und 4-Brombut-1-en ($\mathbf{9}^+$) mit Methylamin, Ethylamin und Dimethylamin im FT-ICR vorgestellt und diskutiert.

Als Reaktionen der Bromalken-Radikalkationen mit den aliphatischen Aminen werden Ladungsaustauschreaktion, Protonentransferreaktion und Substitution des Brom-Atoms durch das Amin erwartet. Als weitere Reaktion ist eine Hydridübertragung vom neutralen Amin auf das Bromalken-Radikalkation möglich, da dieser Prozeß bei den Reaktionen der Halogenethen-Radikalkationen mit aliphatischen Aminen erfolgte.^[41,45,46]

Zum Verständnis der Reaktivität der Brompropen-Radikalkationen, $\mathbf{2}^+$ und $\mathbf{5}^+$, und der Brombuten-Radikalkationen, $\mathbf{7}^+$ - $\mathbf{9}^+$, gegenüber Ammoniak wurden die Reaktionsenthalpien mittels isodesmischen Reaktionen abgeschätzt (Kapitel 12.3).

Die Ladungsaustauschreaktion kann aufgrund der im Vergleich zu Ammoniak geringeren vertikalen Ionisierungsenergie des Amins ein intensiver Prozeß werden, da die Ionisierungsenergie der untersuchten Bromalkene allgemein höher ist. In Tabelle 5.1a sind die vertikalen Ionisierungsenergien der hier verwendeten aliphatischen Amine Methylamin, Ethylamin und Dimethylamin und in Tabelle 5.1b die von 2-Brompropen ($\mathbf{2}$), 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen ($\mathbf{5}$), 2-Brombut-2-en ($\mathbf{7}$), 1-Brombut-2-en ($\mathbf{8}$) und 4-Brombut-1-en ($\mathbf{9}^+$) aufgeführt. Die Werte der vertikalen Ionisierungsenergien wurden aus der NIST-Datenbank entnommen^[162] oder mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen abgeschätzt (Anhang 12.4).

Amin	Methylamin	Ethylamin	Dimethylamin
Vertikale Ionisierungsenergie [eV]	9,62	9,50	8,92

Tabelle 5.1a: Vertikale Ionisierungsenergien hier verwendeter aliphatischer Amine

Amin	2	5*	(E)-7*	(Z)-7*	(E)-8*	(Z)-8*	9
Vertikale Ionisierungsenergie [eV]	9,58	10,6	9,0	8,9	9,4	9,5	9,9

Tabelle 5.1b: Vertikale Ionisierungsenergien der Bromalkene **2, 5, 7, 8, 9**

(* abgeschätzt mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen)

Ebenso kann ein Protonentransfer auf das Amin ein intensiver Prozeß sein, da die Protonenaffinitäten der hier verwendeten Amine höher sind als die von NH_3 und bei der Reaktion der Bromalken-Radikalkationen mit NH_3 der Protonentransfer bereits ein intensiver Prozeß war. In Tabelle 5.2 sind die Protonenaffinitäten der hier verwendeten aliphatischen Amine sowie NH_3 aufgeführt. Alle Werte der Protonenaffinitäten wurden ebenfalls aus der NIST-Datenbank entnommen.^[162]

Amin	Methylamin	Ethylamin	Dimethylamin	NH_3
Protonenaffinität [kJ/mol]	899,0	912,0	929,5	853,6

Tabelle 5.2: Protonenaffinitäten hier verwendeter aliphatischer Amine sowie NH_3

Wegen der Konkurrenz von Ladungsaustausch und Protonentransfer kann die Substitutionsreaktion dagegen nur mit mäßiger oder geringer Intensität erfolgen. Von Interesse ist das Intensitätsverhältnis von Substitution/Deprotonierung/Umladung der Bromalken-Radikalkationen bei den hier verwendeten Aminen und ein Vergleich mit den Reaktionssystemen Bromalken-Radikalkationen/ NH_3 .

5.2 Reaktionen von Bromalken-Radikalkationen mit Methylamin

Der jeweilige Intensitäts-Zeit-Verlauf der Molekül-Ionen von 2-Brompropen 2^+ , 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen 5^+ , 2-Brombut-2-en 7^+ , 1-Brombut-2-en 8^+ und 4-Brombut-1-en 9^+ mit CH_3NH_2 ist in Abbildung 5.1-5.5 dargestellt. Alle Intensitäts-Zeit-Verläufe zeigen, daß die Reaktion nach pseudo-erster Ordnung erfolgt. In Tabelle 5.3 sind die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten (k_{bi}), berechneten Stoßgeschwindigkeitskonstanten (k_{cpt}) und Effektivitäten (Eff %) der Reaktion von 2^+ , 5^+ , 7^+ , 8^+ und 9^+ mit CH_3NH_2 aufgeführt. Für alle hier untersuchten Bromalken-Radikalkationen erfolgt die Reaktion mit CH_3NH_2 stoß-kontrolliert.

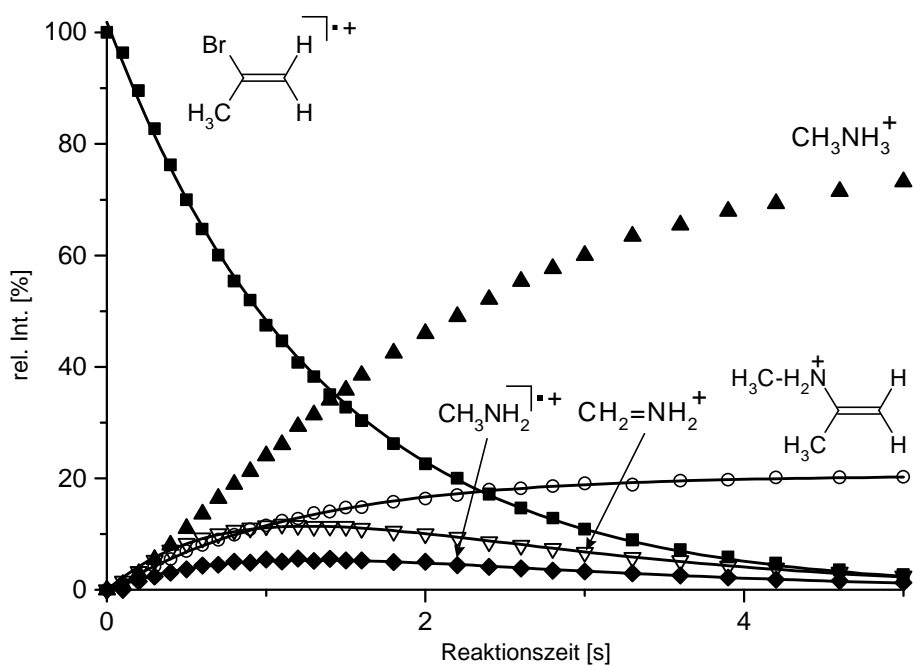
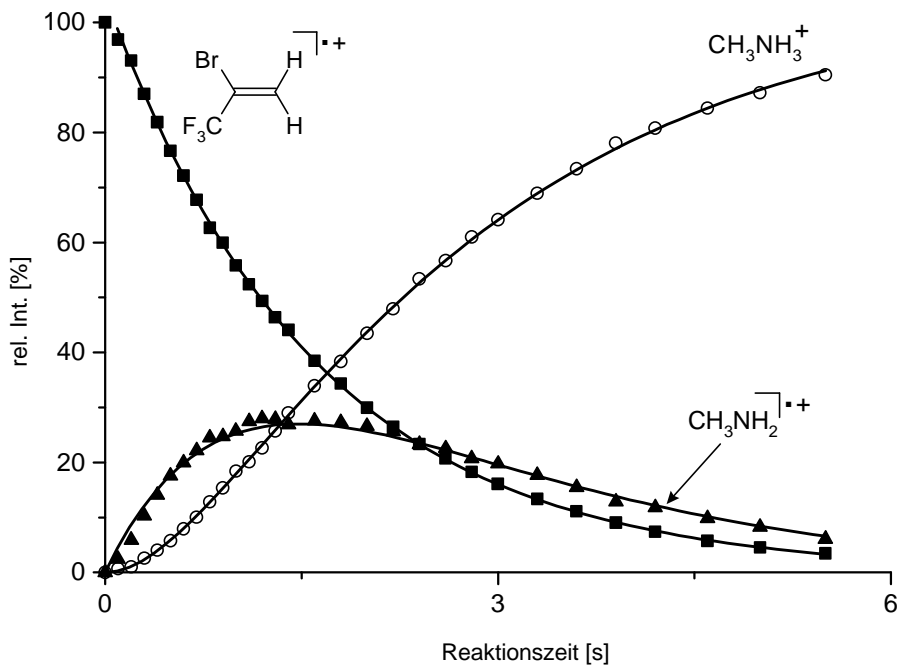
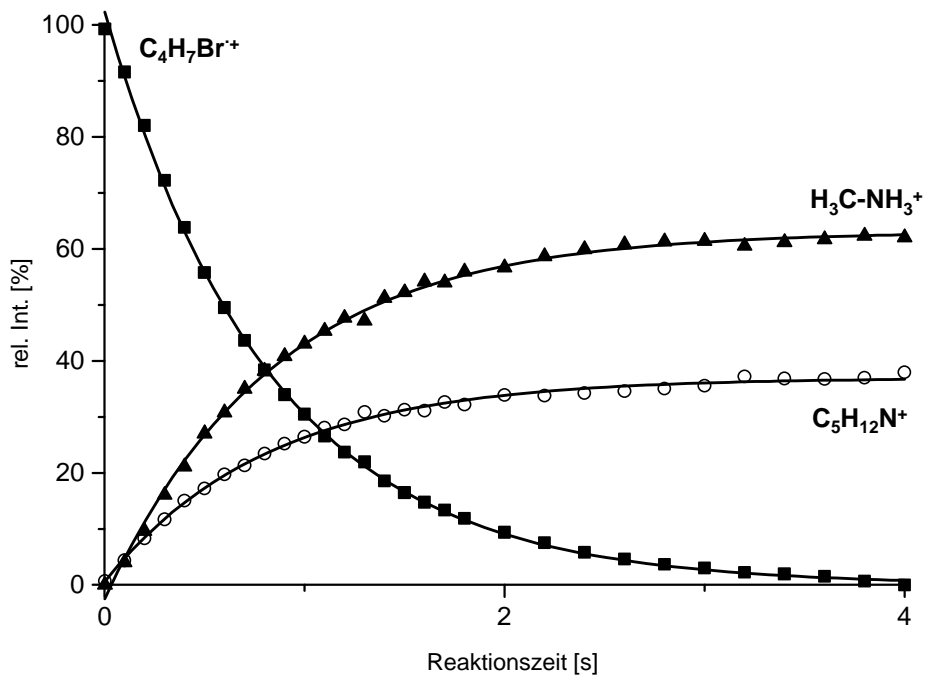


Abbildung 5.1: Intensitäts-Zeit-Verlauf von 2^+ mit CH_3NH_2

Abbildung 5.2: Intensitäts-Zeit-Verlauf von 5^+ mit CH_3NH_2 Abbildung 5.3: Intensitäts-Zeit-Verlauf von $(E)\text{-7}^+$ mit CH_3NH_2

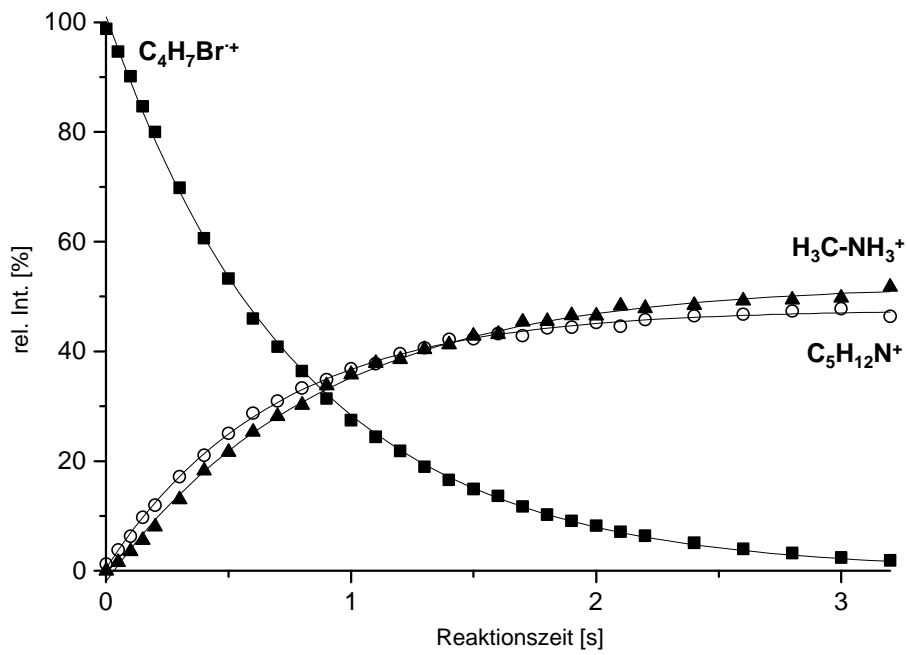


Abbildung 5.4: Intensitäts-Zeit-Verlauf von 8^+ mit Methylamin

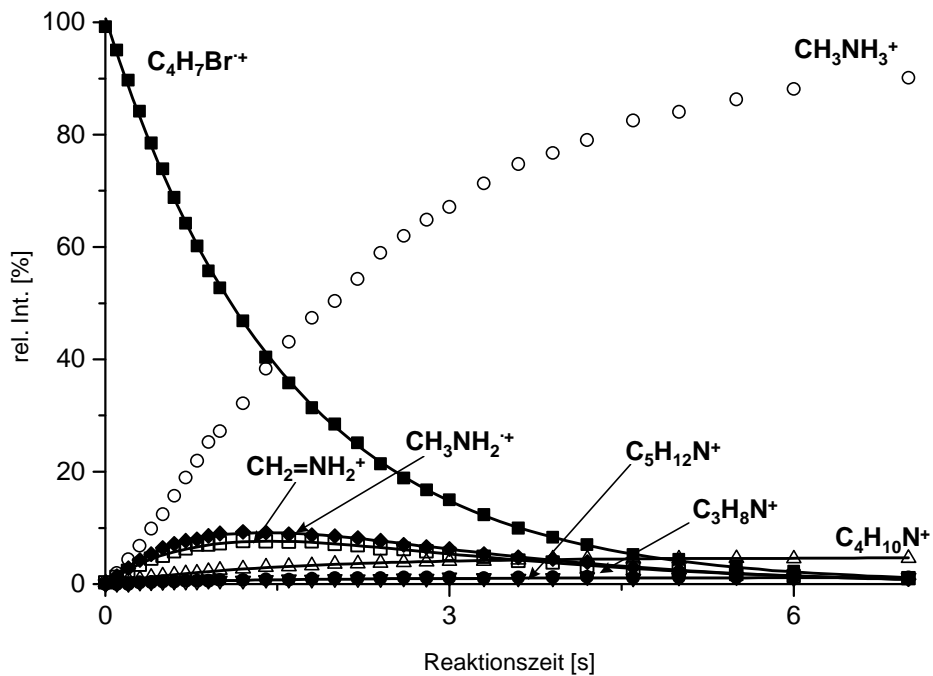


Abbildung 5.5: Intensitäts-Zeit-Verlauf von 9^+ mit Methylamin

Edukt	k_{bi} [$10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	k_{cpt} [$10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	Eff.%
2 ⁺	17,5	16,0	109
5 ⁺	15,4	15,5	99
7 ⁺	16,4	15,8	103
8 ⁺	16,9	15,8	107
9 ⁺	14,1	15,8	89

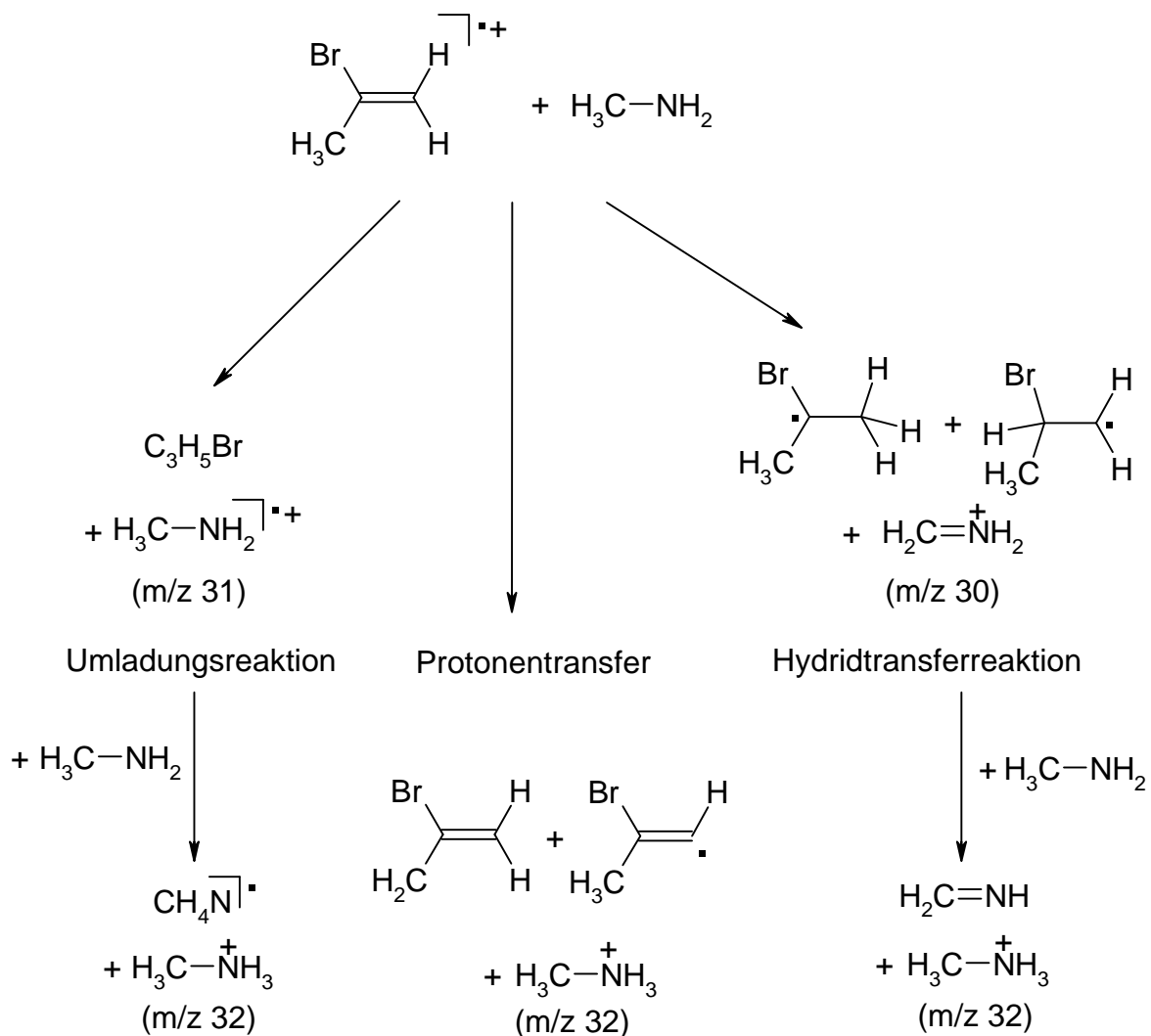
Tabelle 5.3: Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten (k_{bi}), berechnete Stoßgeschwindigkeitskonstanten (k_{cpt}) und Effektivitäten (Eff %) von **2**⁺, **5**⁺, **7**⁺, **8**⁺, **9**⁺/CH₃NH₂

Bei der Umsetzung von **2**⁺ mit CH₃NH₂ entsteht als Hauptprodukt protoniertes Methylamin CH₃NH₃⁺, m/z 32, welches am Ende der Reaktion eine Intensität von 80 % besitzt. Weitere Reaktionsprodukte sind das Methylamin-Radikalkation CH₃NH₂^{•+}, m/z 31, CH₄N⁺, m/z 30, und C₄H₁₀N⁺, m/z 72. Das Produkt-Ion C₄H₁₀N⁺, m/z 72, entspricht der Substitution des Brom-Atoms durch CH₃NH₂ und weist eine Intensität von 20 % am Ende der Reaktion auf.

Das Ion CH₃NH₃⁺, m/z 32, wird wahrscheinlich auf drei verschiedenen Reaktionswegen gebildet. Der erste Reaktionsweg erfolgt über Protonentransfer von **2**⁺ auf CH₃NH₂. Als neutrales Produkt entsteht dann das 2-Bromallyl-Radikal. Der analoge Prozeß ist bereits bei der Umsetzung von **2**⁺ mit NH₃ beobachtet worden. Der zweite Reaktionsweg führt über das Umladungsprodukt CH₃NH₂^{•+}, m/z 31 aus der Reaktion von **2**⁺ mit CH₃NH₂. Das Molekül-Ion des Methylamins CH₃NH₂^{•+} reagiert konsekutiv durch Protonenübertragung auf CH₃NH₂ zu CH₃NH₃⁺.^[179] Als dritte Möglichkeit findet zunächst eine Hydridübertragungsreaktion von CH₃NH₂ auf **2**⁺ statt, wobei als ionisches Produkt CH₂=NH₂⁺, m/z 30, und als neutrales Produkt ein 2-Brompropyl-Radikal gebildet wird. CH₂=NH₂⁺ reagiert konsekutiv mit CH₃NH₂ zu CH₃NH₃⁺.^[179,180] Die drei Reaktionswege zur Bildung von CH₃NH₃⁺ sind in Schema 5.1 abgebildet. Aufgrund der Bildung von CH₃NH₃⁺ durch mehrere Reaktionen ist die Bestimmung der Intensitätsverhältnisse des jeweiligen Bildungsprozesses erschwert.

Die Ladungstransferreaktion ist mit Hilfe der vertikalen Ionisierungsenergie für **2** und CH₃NH₂ mit +4 kJ/mol als geringfügig endotherm berechnet worden (Tabellen 5.1a und 5.1b), der Protonentransfer ist mit -122 kJ/mol und die Hydridübertragungsreaktion ist mit -80 kJ/mol als exotherm abgeschätzt worden.

Die Substitutionsreaktion hat aber mit 20 % Intensität einen mäßig hohen Anteil an der Gesamtreaktion. Diese Reaktion ist nach der Abschätzung der Reaktionsenthalpie mit -159 kJ/mol (Kapitel 12.3) exotherm. Die Substitutionsreaktion kann als entropisch anspruchsvollerer Prozeß gut mit den vorher genannten Reaktionen konkurrieren. Für den Mechanismus der Substitutionsreaktion dieses Reaktionssystems kann man wieder annehmen, daß ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus verliert. Da exotherme Protonentransferreaktionen allgemein barriereelos oder lediglich mit geringer Energiebarriere erfolgen^[165], kann wie bei $2^+/\text{NH}_3$ wieder angenommen werden, daß auch hier die Substitutionsreaktion ohne große Energiebarriere erfolgt.

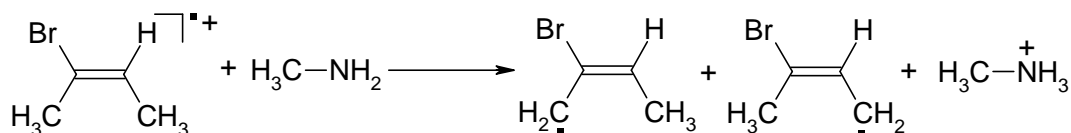


Schema 5.1: Bildungswege von CH_3NH_3^+ (m/z 32)

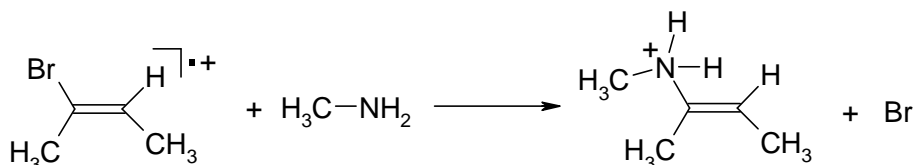
Die Effektivität der Gesamtreaktion von ionisiertem 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen $\mathbf{5}^+$ mit CH_3NH_2 beträgt 99 %. Damit erfolgt diese Umsetzung stoßkontrolliert. Einziges Produkt-Ion am Ende der Reaktion von $\mathbf{5}^+$ mit CH_3NH_2 ist protoniertes Methylamin CH_3NH_3^+ , m/z 32 (Abbildung 5.2). Dieses Ion entsteht konsekutiv aus ionisiertem Methylamin CH_3NH_2^+ , m/z 31, welches das einzige Primärprodukt ist. Weder die Protonentransferreaktion noch die Substitutionsreaktion von $\mathbf{5}^+$ mit CH_3NH_2 finden statt. Die Protonentransferreaktion wurde hier nicht erwartet, da $\mathbf{5}^+$ nicht so acide ist wie beispielsweise $\mathbf{2}^+$ und als Deprotonierungsprodukt das energetisch ungünstige 2-Brom-3,3,3-trifluorpropenylradikal entstehen müßte. Da die abgeschätzte vertikale Ionisierungsenergie von $\mathbf{5}$ (Tabelle 5.1a) bedeutend größer ist als von Methylamin (Tabelle 5.1b), findet nur die Ladungsaustauschreaktion unter Bildung der Methylamin-Radikalkationen statt. Die Weiterreaktion mit neutralem Methylamin unter Protonentransfer ist gut bekannt.^[179,180]

Bemerkenswert ist, daß die Substitutionsreaktion nicht zu beobachten ist, obwohl sie als sehr exotherm abgeschätzt worden ist (Kapitel 12.3). Zu erwarten wäre, daß die Bildung des Markownikow-Addukts bzw. des anti-Markownikow-Addukts aus $\mathbf{5}^+$ sicherlich exothermer ist, als entsprechend bei $\mathbf{2}^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$. Auch die Protonentransferreaktion und die Hydridtransferreaktion sind als sehr exotherm abgeschätzt worden (Kapitel 12.3). Ein exothermer Ladungsaustausch ist hier offensichtlich so effektiv, daß die Substitutionsreaktion mit dieser Reaktion nicht konkurrieren kann.

Die Gesamtreaktion von (*E*)-2-Brombut-2-en (*E*)- $\mathbf{7}^+$ mit Methylamin erfolgt mit einer Effektivität von 103 % und ist daher stoßkontrolliert. Das Reaktionsverhalten von (*E*)- $\mathbf{7}^+$ und (*Z*)- $\mathbf{7}^+$ mit CH_3NH_2 ist praktisch identisch und kann daher zusammen diskutiert werden. Hauptreaktion mit ca. 70 % relativer Intensität ist der Protonentransfer von $\mathbf{7}^+$ auf CH_3NH_2 , wobei protoniertes Methylamin CH_3NH_3^+ , m/z 32, entsteht (Abbildung 5.3). Die Deprotonierung kann entweder am C1- oder am C4-Atom erfolgen (Schema 5.2), da beides allylische Positionen sind. Das Produkt-Ion CH_4N^+ , m/z 30, einer Hydridabstraktion von CH_3NH_2 auf $\mathbf{7}^+$ wird nicht nachgewiesen und ist daher in diesem Reaktionssystem kein Vorläufer des protonierten Methylamins. Die Substitution des Brom-Atoms durch CH_3NH_2 ist mit ca. 30 % relativer Intensität noch ein intensiver Prozeß. Dabei entsteht das positiv geladene Substitutionsprodukt $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$, m/z 86. Diese Reaktion ist in Schema 5.3 abgebildet.



Schema 5.2: Protonentransferreaktion von $7^{+\cdot}$ mit CH_3NH_2

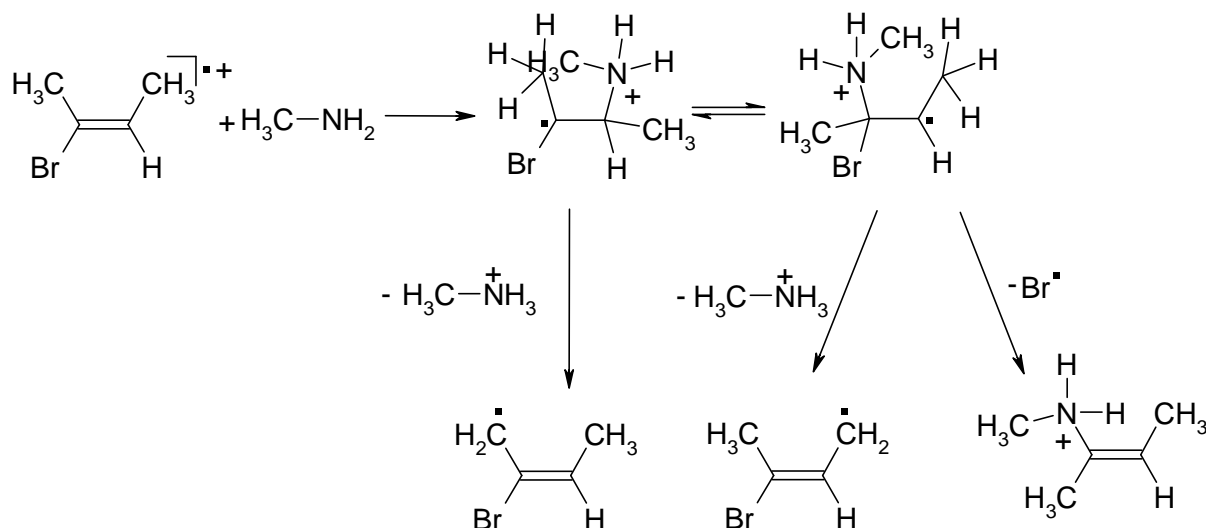


Schema 5.3: Substitutionsreaktion von $7^{+\cdot}$ mit CH_3NH_2

Das Intensitätsverhältnis von Substitution/Protonenaustauschreaktion beträgt 3:7, was praktisch dem Verhältnis des Reaktionssystems $7^{+\cdot}/\text{NH}_3$ entspricht. Obwohl der Protonentransfer von $7^{+\cdot}$ auf CH_3NH_2 um 45 kJ/mol exothermer ist als bei NH_3 , ändert sich das Intensitätsverhältnis von Substitutions-/Protonentransferreaktion nicht signifikant. Dieses kann nur bedeuten, daß entweder die Substitutionsreaktion auch entsprechend effektiver wird oder aber für den Protonentransfer ein ähnlicher Reaktionsmechanismus wie für die Substitutionsreaktion vorliegt. Dieses wird durch die Abschätzung der Reaktionsenthalpien mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen bestätigt (Kapitel 12.3). Die Substitutionsreaktion ist mit -127 kJ/mol und die Protonentransferreaktion ist mit -88 kJ/mol als jeweils sehr exotherm abgeschätzt worden.

Bereits für die Reaktionen der 2-Halogenpropen-Radikalkationen mit NH_3 wurde postuliert, daß die Bildung der β -distonischen Addukt-Ionen exotherm und ohne größere Energiebarriere erfolgt. Dies gilt offenbar allgemein für die Reaktion von Alken-Radikalkationen mit Nukleophilen. Der Reaktionsmechanismus des Protonentransfers kann daher statt durch direkten Transfer im Kollisionskomplex auch wie die Substitutionsreaktion nach dem Additions-Eliminierungsmechanismus ablaufen, wobei der Transfer des Protons als Umlagerung distonischer Ionen erfolgt. Eine solche Umlagerung kann in dem energetisch angeregten Markownikow-Addukt **7a**(CH_3NH_2) oder anti-Markownikow-Addukt **7b**(CH_3NH_2) erfolgen (Schema 5.4). Aus den Addukt-Ionen **7a**(CH_3NH_2) bzw. **7b**(CH_3NH_2) entsteht jeweils nach Abspaltung von CH_3NH_2^+ ein „vinyliches“ oder ein „allylisches“

Radikal. Die Bildung des allylischen Radikals ist hier sehr wahrscheinlich energetisch weitaus günstiger als die des vinyllischen Bromalkenyl-Radikals. Die Triebkraft für das Vorantreiben der Substitutions- und der Protonentransferreaktion ist die Exothermizität der β -distonischen Adukt-Ionen **7a**(CH_3NH_2) bzw. **7b**(CH_3NH_2).



Schema 5.4: Möglicher Reaktionsmechanismus des Protonentrfers von $\mathbf{7}^+$ auf CH_3NH_2 nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus

Hauptprodukt am Ende der Reaktion des Radikalkations von 1-Brombut-2-en $\mathbf{8}^+$ mit Methylamin ist protoniertes Methylamin CH_3NH_3^+ (Abbildung 5.4). Dieses ionische Produkt entsteht durch Protonentransfer von $\mathbf{8}^+$ auf Methylamin und andererseits konsekutiv durch Protonentransfer des Ions m/z 86 auf Methylamin, was anhand des Anstiegs der relativen Intensität von CH_3NH_3^+ und m/z 86 deutlich wird. Der Anstieg von CH_3NH_3^+ setzt sich aus exponentiellen und sigmoidalen Anteilen zusammen, während der Anstieg von m/z 86 ausschließlich sigmoidal ist. Die Elementzusammensetzung des Ions m/z 86 entspricht $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$, und es wird durch Substitution des Brom-Atoms durch Methylamin gebildet. Die Gesamtreaktion verläuft mit einer Effektivität von 107 % stoßkontrolliert.

Das Verzweungsverhältnis von Substitution/Deprotonierung beträgt etwa 1:1. Das entsprechende Verhältnis beträgt dagegen bei der Reaktion von $\mathbf{8}^+$ mit NH_3 nur 1:4. Damit ist der Protonentransfer im Vergleich zum Reaktionssystem $\mathbf{8}^+/\text{NH}_3$ intensiver. Die Reaktionsenthalpie für den Protonentransfer von $\mathbf{8}^+$ auf CH_3NH_2 ist mit -107 kJ/mol als sehr exotherm abgeschätzt worden (Kapitel 12.3). Die Substitutionsreaktion kann analog zum

Reaktionssystem $\mathbf{8}^+/\text{NH}_3$ zu mehreren Strukturen führen und ist mit -150 kJ/mol bis -130 kJ/mol als ebenfalls sehr exotherm abgeschätzt worden. Mit diesen Abschätzungen allein kann die intensive Protonentransferreaktion nicht erklärt werden.

Der Ladungstausch von $\mathbf{8}^+$ auf CH_3NH_2 ist sehr endotherm (Tabelle 5.1a und 5.1b) und erklärt das Fehlen dieses Prozesses. Dagegen ist der Hydridtransfer von CH_3NH_2 auf $\mathbf{8}^+$ mit -47 kJ/mol als exotherm abgeschätzt worden (Kapitel 12.3), wird aber experimentell nicht beobachtet. Offenbar findet dieser Prozeß nach einen Additions/Eliminierungs-Mechanismus statt, wie dieses bei der Substitutionsreaktion der Fall ist, wobei zusätzlich eine 1,4-H-Verschiebung mit einer hohen Energiebarriere erfolgen muß. Dieses wurde durch theoretische Rechnungen an dem Reaktionssystem von $\text{CH}_3\text{NH}_2^+/\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ gezeigt^[45] und bekräftigt diese Annahme.

Die Gesamtreaktion des Radikalkations von 4-Brombut-1-en $\mathbf{9}^+$ mit Methylamin ist mit 89 % nahezu stoßkontrolliert (Abbildung 5.5). Hauptprodukt am Ende der Reaktion von $\mathbf{9}^+$ mit Methylamin ist protoniertes Methylamin CH_3NH_3^+ , m/z 32. Mit geringer Intensität werden die Ionen m/z 86, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$ ($I_{\text{rel}} = 2 \%$), m/z 72, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}^+$ ($I_{\text{rel}} = 5 \%$), und m/z 58, $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$ ($I_{\text{rel}} = 3 \%$), gebildet.

Der Protonentransfer und der Hydridtransfer sind jeweils als sehr exotherm abgeschätzt worden (Kapitel 12.3). Der Ladungstausch ist als exotherm berechnet worden (Tabellen 5.1a und 5.1b). Protoniertes Methylamin entsteht daher offenbar nach dem in Abbildung 5.5 gezeigten Reaktionsverlauf auf dreierlei Wegen, die schon bei $\mathbf{2}^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$ diskutiert worden sind. Die Substitutionsreaktion kann analog zum Reaktionssystem $\mathbf{9}^+/\text{NH}_3$ zu mehreren Strukturen führen und ist mit -207 kJ/mol bis -179 kJ/mol als ebenfalls sehr exotherm abgeschätzt worden (Kapitel 12.3). Diese Reaktion kann jedoch nicht gut mit den anderen Reaktionen konkurrieren. Als weitere Reaktionsprodukte entstehen die Ionen $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}^+$, m/z 72, und $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$, m/z 58. Diese Ionen werden offensichtlich analog wie bei der Reaktion mit NH_3 durch Fragmentierung der beiden energetisch angeregten β -distonischen Addukt-Ionen gebildet. Diese beiden Prozesse sind mit -118 kJ/mol bzw. -107 kJ/mol als sehr exotherm abgeschätzt worden und können auch als Substitutionsreaktion aufgefaßt werden, wobei aber die Abgangsgruppe entweder $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^{\cdot}$ bzw. $\text{CH}_2\text{Br}^{\cdot}$ ist. Die analogen Reaktionen führten beim Reaktionssystem $\mathbf{9}^+/\text{NH}_3$ zu den Hauptprodukten.

5.3 Reaktionen von Bromalken-Radikalkationen mit Ethylamin

Der jeweilige Intensitäts-Zeit-Verlauf der Molekül-Ionen von 2-Brompropen 2^+ , 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen 5^+ , 2-Brombut-2-en 7^+ , 1-Brombut-2-en 8^+ und 4-Brombut-1-en 9^+ mit Ethylamin ist in Abbildung 5.6-5.10 dargestellt. Alle drei Intensitäts-Zeit-Verläufe zeigen, daß die Reaktion nach pseudo-erster Ordnung erfolgt. In Tabelle 5.4 sind die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten (k_{bi}), die berechneten Stoßgeschwindigkeitskonstanten (k_{cpt}) und die Effektivitäten (Eff %) der Reaktionen von 2^+ , 5^+ , 7^+ , 8^+ und 9^+ mit Ethylamin aufgeführt. Für alle hier untersuchten Bromalken-Radikalkationen erfolgt die Reaktion mit $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ stoßkontrolliert.

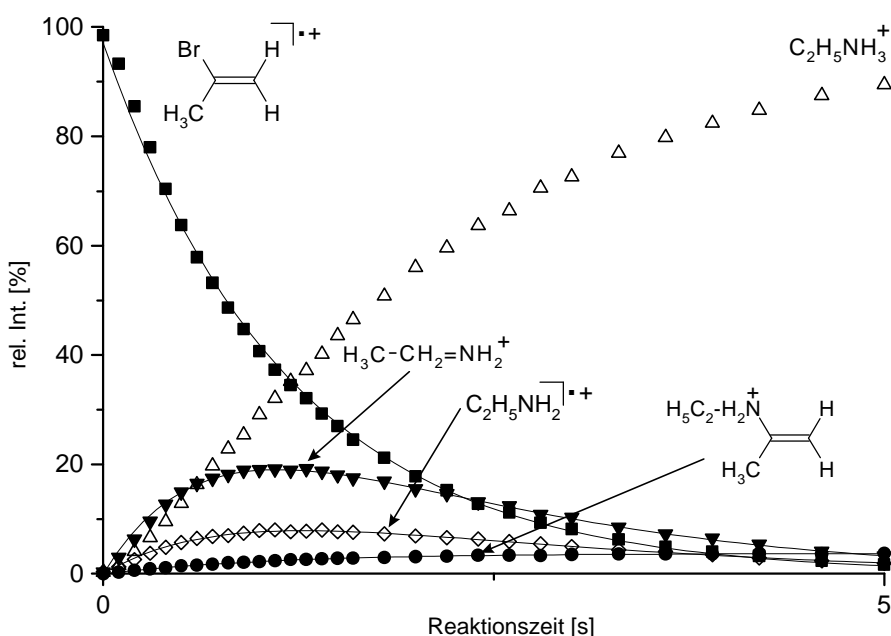
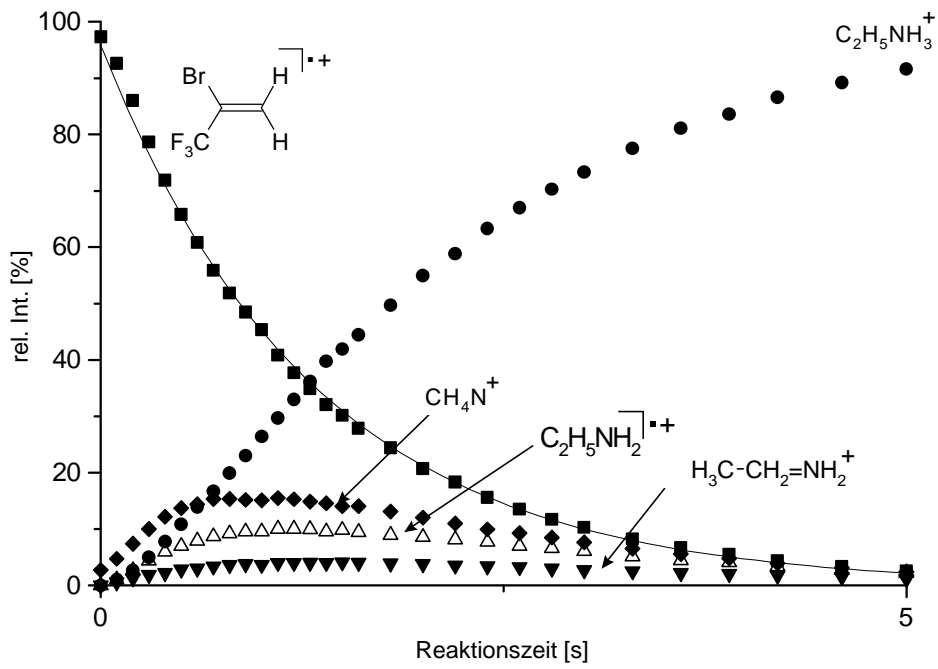
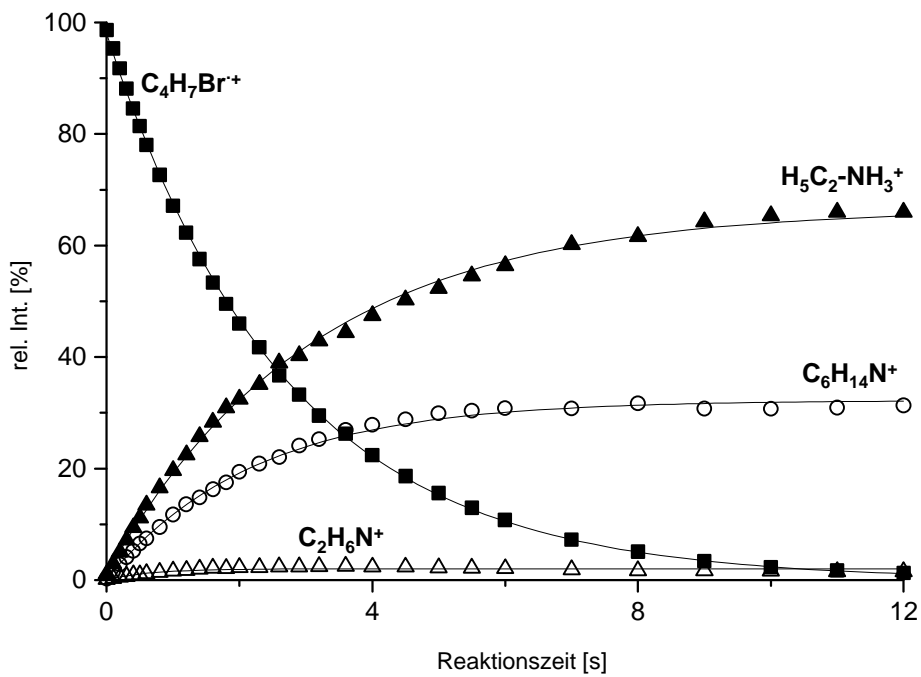


Abbildung 5.6: Intensitäts-Zeit-Verlauf von 2^+ mit Ethylamin

Abbildung 5.7: Intensitäts-Zeit-Verlauf von 5^{+} mit EthylaminAbbildung 5.8: Intensitäts-Zeit-Verlauf von 7^{+} mit Ethylamin

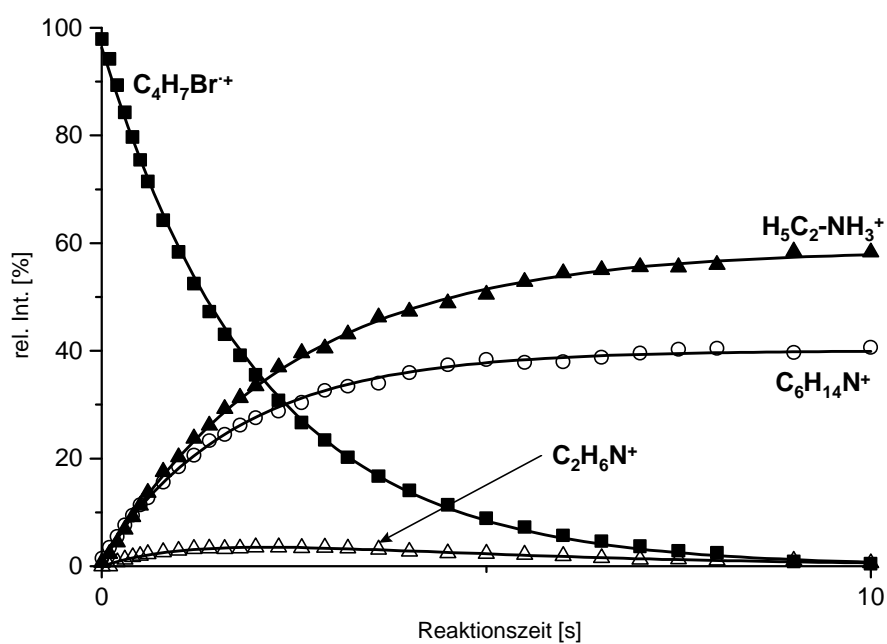


Abbildung 5.9: Intensitäts-Zeit-Verlauf von 8^+ mit Ethylamin

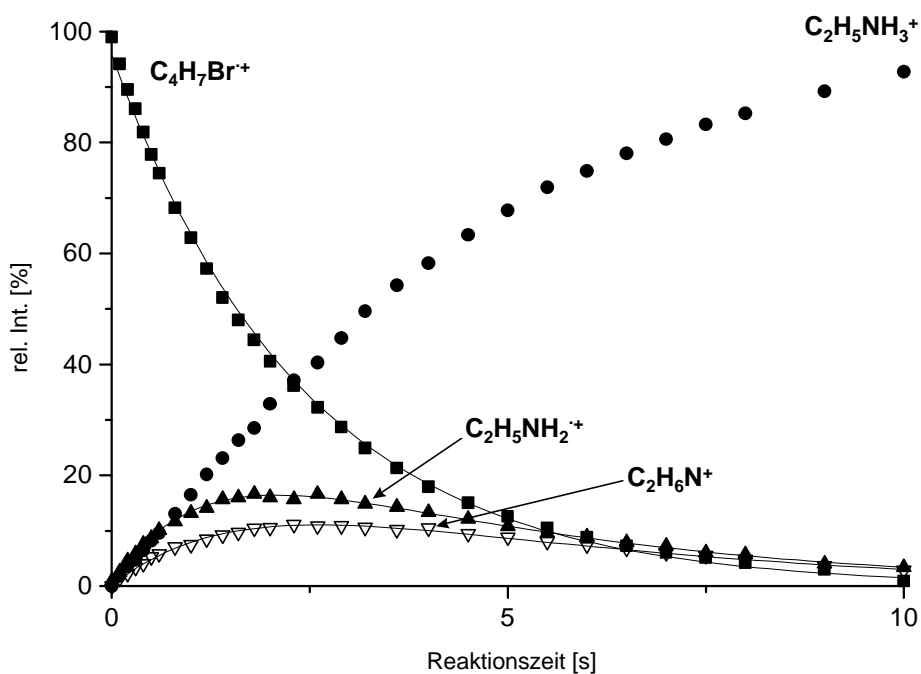


Abbildung 5.10: Intensitäts-Zeit-Verlauf von 9^+ mit Ethylamin

Edukt	k_{bi} [$10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	k_{cpt} [$10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	Eff.%
2^+	13,6	14,5	94
5^+	14,0	13,9	101
7^+	13,5	14,3	94
8^+	15,1	14,3	105
9^+	15,4	14,3	108

Tabelle 5.4: Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten (k_{bi}), berechnete Stoßgeschwindigkeitskonstanten (k_{cpt}) und Effektivitäten (Eff %) von 2^+ , 5^+ , 7^+ , 8^+ , 9^+ /CH₃CH₂NH₂

Die Effektivität der Gesamtreaktion von ionisiertem 2-Brompropen, 2^+ , mit Ethylamin beträgt 94 %. Daher verläuft die Reaktion stoßkontrolliert. Hauptprodukt am Ende der Reaktion ist C₂H₅NH₃⁺, m/z 46, (Abbildung 5.6) welches analog der Reaktion von 2^+ mit CH₃NH₂ auf drei Wegen entstehen kann.

Aufgrund der aciden Methylgruppe von 2^+ wird ein Protonentransfer mit C₂H₅NH₂ ermöglicht. Dabei entsteht auf direktem Weg C₂H₅NH₃⁺, m/z 46. Bereits bei der Reaktion von 2^+ mit CH₃NH₂ war dieser Prozeß sehr intensiv und erfolgt hier noch intensiver. Eine weitere Möglichkeit zur Bildung von C₂H₅NH₃⁺ erfolgt über das Ethylamin-Radikalkation C₂H₅NH₂^{•+}, m/z 45, welches durch exotherme Ladungstransferreaktion von 2^+ mit C₂H₅NH₂ generiert wird. Das Molekül-Ion von Ethylamin, das bei der Reaktion auch nachgewiesen werden kann, reagiert konsekutiv mit neutralem Ethylamin durch Protonentransfer, wobei als ionisches Produkt C₂H₅NH₃⁺, m/z 46, entsteht.^[179,180] Der dritte Reaktionsweg zur Bildung von C₂H₅NH₃⁺ erfolgt ebenfalls über zwei Schritte. Durch eine Hydridübertragungsreaktion von C₂H₅NH₂ auf 2^+ entsteht ein Acetaldimmonium-Ion H₃C-CH₂=NH₂⁺, m/z 44, neben einem 2-Brompropyl-Radikal. Während der Reaktion wird das Ion m/z 44 ebenfalls mit signifikanter Intensität beobachtet. Das Acetaldimmonium-Ion reagiert nachfolgend mit C₂H₅NH₂ durch Protonentransfer zum C₂H₅NH₃⁺, m/z 46.^[179] Alle drei Bildungswege sind exotherm, was anhand der Abschätzung der Reaktionsenthalpien für den Protonentransfer und Hydridtransfer (Kapitel 12.3) und Berechnung der Reaktionsenthalpien des Ladungstausches (Tabelle 5.1a und 5.1b) gezeigt wurde.

Die Substitution des Brom-Atoms durch $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ findet lediglich untergeordnet mit einer Intensität von etwa 4 % statt. Obwohl diese Reaktion sehr exotherm ist, kann sie nicht gut mit den anderen Prozessen konkurrieren.

Die Gesamtreaktion der Radikalkationen von 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen $\mathbf{5}^+$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ verläuft mit einer Effektivität von 101 % und ist damit stoßkontrolliert. Das Hauptprodukt ist protoniertes Ethylamin $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$, m/z 46, am Ende der Reaktion (Abbildung 5.7). Dieses ist jedoch ein Sekundärprodukt, welches konsekutiv aus ionisiertem Ethylamin, m/z 45, und neutralem Ethylamin durch Protonentransferreaktion entsteht. Ionisiertes Ethylamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2^+$, wird durch die stark exotherme Ladungstransferreaktion von $\mathbf{5}^+$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ generiert (Tabelle 5.1a und 5.1b). Eine Nebenreaktion mit geringer Intensität ist die Bildung des Ions $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$, m/z 44. Diese Reaktion entspricht der Hydridübertragung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ auf $\mathbf{5}^+$ und ist mit -226 kJ/mol als sehr exotherm abgeschätzt worden (Kapitel 12.3). Konsekutiv reagiert $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ durch Protonentransferreaktion, wobei $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ (m/z 46) als ionisches Produkt entsteht.^[179] Der „direkte“ Protonentransfer von $\mathbf{5}^+$ auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ist mit -121 kJ/mol abgeschätzt worden (Kapitel 12.3) und findet hier wahrscheinlich mit sehr geringer Intensität statt, da die Ladungstransferreaktion und die Hydridtransferreaktion sehr viel exothermer sind und daher dominieren. Der Protonentransfer ist deshalb so ungünstig, weil $\mathbf{5}^+$ nicht so acide ist wie $\mathbf{2}^+$ mit der bedeutend acideren Methylgruppe.

Eine weitere bemerkenswerte Nebenreaktion ist die Bildung des Ions m/z 30, welches kompetitiv zum Ion m/z 45 entsteht. Die Elementzusammensetzung dieses Ions entspricht CH_4N^+ , welches durch den stark exothermen Ladungstransfer von $\mathbf{5}^+$ auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ chemisch sehr aktiviert ist. Dieses führt zur Methylabspaltung aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2^+$. Die Substitutionsreaktion ist hier nicht mehr zu beobachten, da dieser Prozeß nicht mit der stark exothermen Ladungstransferreaktion konkurrieren kann.

Weitere Umsetzungen von $\mathbf{5}^+$ mit anderen aliphatischen Aminen wie beispielsweise Dimethylamin sind daher nicht von Interesse, da die Ladungstransferreaktion noch exothermer wird.

Die Gesamtreaktion von ionisiertem 2-Brombut-2-en $\mathbf{7}^+$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ist mit 94 % nahezu stoßkontrolliert. Auch hier ist wie bei $\mathbf{7}^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$ der Protonentransfer unter Bildung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$, m/z 46, mit 70 % relativer Intensität die Hauptreaktion (Abbildung 5.8). Diese Reaktion ist mit -101 kJ/mol als sehr exotherm abgeschätzt worden (Kapitel 12.3). Die

Substitutionsreaktion ist mit 30 % relativer Intensität ein intensiver Prozeß. Als ionisches Substitutionsprodukt wird dabei $C_6H_{14}N^+$, m/z 100, gebildet. Diese Reaktion ist mit -144 kJ/mol als sehr exotherm abgeschätzt worden (Kapitel 12.3). Das Intensitätsverhältnis von Substitution/Deprotonierung beträgt 3:7 und ist damit ähnlich wie für $7^+/CH_3NH_2$. Dieses ist unerwartet, da der Protonentransfer entsprechend der PA-Differenz um 13 kJ/mol exothermer ist als bei $7^+/CH_3NH_2$ ^[162] und daher verstärkt ablaufen sollte. Die Reaktion von 7^+ mit Ethylamin bekräftigt daher die Vermutung, daß der Reaktionsmechanismus für den Protonentransfer nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus erfolgen kann.

Mit sehr geringer Intensität (3 %) findet die Hydridübertragungsreaktion unter Bildung von $C_2H_4NH_2^+$, m/z 44, statt und ist mit -65 kJ/mol als exotherm abgeschätzt worden (Kapitel 12.3). Dieses Kation reagiert schnell mit einem weiteren Molekül Ethylamin konsekutiv zu $C_2H_5NH_3^+$, m/z 46. Die Ladungstransferreaktion von 7^+ auf CH_3NH_2 ist nicht zu beobachten, die anhand der vertikalen Ionisierungsenergien von **7** und CH_3NH_2 deutlich endotherm ist (Tabelle 5.1a und 5.1b).

Die Gesamtreaktion der Radikalkationen von 1-Brombut-2-en 8^+ mit Ethylamin verläuft mit einer Effektivität von 105 % stoßkontrolliert. Die Umsetzung von 8^+ mit Ethylamin ergibt mit etwa 65 % relativer Intensität Protonentransfer unter Bildung von protoniertem Ethylamin $C_2H_5NH_3^+$, m/z 46, und mit etwa 30 % Intensität die Substitutionsreaktion unter Bildung von $C_6H_{14}N^+$, m/z 100 (Abbildung 5.9). Die Hydridübertragungsreaktion ist mit einer Intensität von etwa 5 % eine Nebenreaktion. Als ionisches Produkt entsteht dabei $C_2H_6N^+$, m/z 44, das konsekutiv mit Ethylamin durch Protonentransferreaktion zu $C_2H_5NH_3^+$, m/z 46, reagiert. Die Reaktion von 8^+ gegenüber Ethylamin gleicht daher der entsprechenden Reaktion von 7^+ . Die Substitutionsreaktion, die Protonentransferreaktion und die Hydridtransferreaktion sind alle deutlich exotherm (Kapitel 12.3). Anhand der vertikalen Ionisierungsenergien (Tabelle 5.1a und 5.1b) ist die Ladungstransferreaktion von 8^+ auf CH_3NH_2 thermoneutral und ist experimentell auch nicht zu beobachten.

Die Effektivität der Gesamtreaktion von ionisiertem 4-Brombut-1-en 9^+ mit Ethylamin beträgt 108 %. Damit verläuft die Reaktion ebenfalls stoßkontrolliert. Hauptprodukt am Ende der Reaktion ist protoniertes Ethylamin $C_2H_5NH_3^+$, m/z 46 (Abbildung 5.10). Dieses entsteht auf den bereits bekannten drei Reaktionswegen. Die erste Möglichkeit ist der „direkte“ Protonentransfer. Die weiteren Bildungsprozesse sind die Ladungstransferreaktion und die

Hydridübertragungsreaktion mit jeweils konsekutiver Reaktion mit Ethylamin unter Protonen-transferreaktion. Die Zwischenprodukte dieser letzten beiden Bildungsrouten des protonierten Ethylamins, das Molekül-Ion $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2^+$, m/z 45, und das Ion $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$, m/z 44, können dabei mit deutlicher Intensität nachgewiesen werden und diese Prozesse sind als exotherm abgeschätzt worden (Kapitel 12.3).

Die Substitutionsreaktion und die analoge Fragmentierung wie bei $\mathbf{9}^+$ /Ammoniak bzw. $\mathbf{9}^+$ /Methylamin wurden hier nicht beobachtet, obwohl diese Prozesse als exotherm abgeschätzt wurden (Kapitel 12.3).

5.4 Reaktionen von Bromalkenen-Radikalkationen mit Dimethylamin

Der jeweilige Intensitäts-Zeit-Verlauf der Molekül-Ionen von 2-Brombut-2-en $\mathbf{7}^+$, 1-Brombut-2-en $\mathbf{8}^+$ und 4-Brombut-1-en $\mathbf{9}^+$ mit Dimethylamin ist in Abbildung 5.11-5.13 dargestellt. Alle drei Kurvenverläufe zeigen, daß die Reaktion nach pseudo-erster Ordnung erfolgt. In Tabelle 5.5 sind die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten (k_{bi}), berechneten Stoßgeschwindigkeitskonstanten (k_{cpt}) und die Effektivitäten (Eff %) der Reaktion von $\mathbf{7}^+$, $\mathbf{8}^+$, $\mathbf{9}^+$ mit Dimethylamin aufgeführt. Für alle hier untersuchten Bromalken-Radikalkationen erfolgt die Reaktion mit $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ praktisch stoßkontrolliert.

Edukt	k_{bi} [$10^{-10}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	k_{cpt} [$10^{-10}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	Eff.%
$\mathbf{7}^+$	11,4	13,2	86
$\mathbf{8}^+$	12,1	13,2	92
$\mathbf{9}^+$	11,7	13,2	88

Tabelle 5.5: Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten (k_{bi}), berechnete Stoßgeschwindigkeitskonstanten (k_{cpt}) und Effektivitäten (Eff %) von $\mathbf{7}^+$, $\mathbf{8}^+$, $\mathbf{9}^+$ / $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$

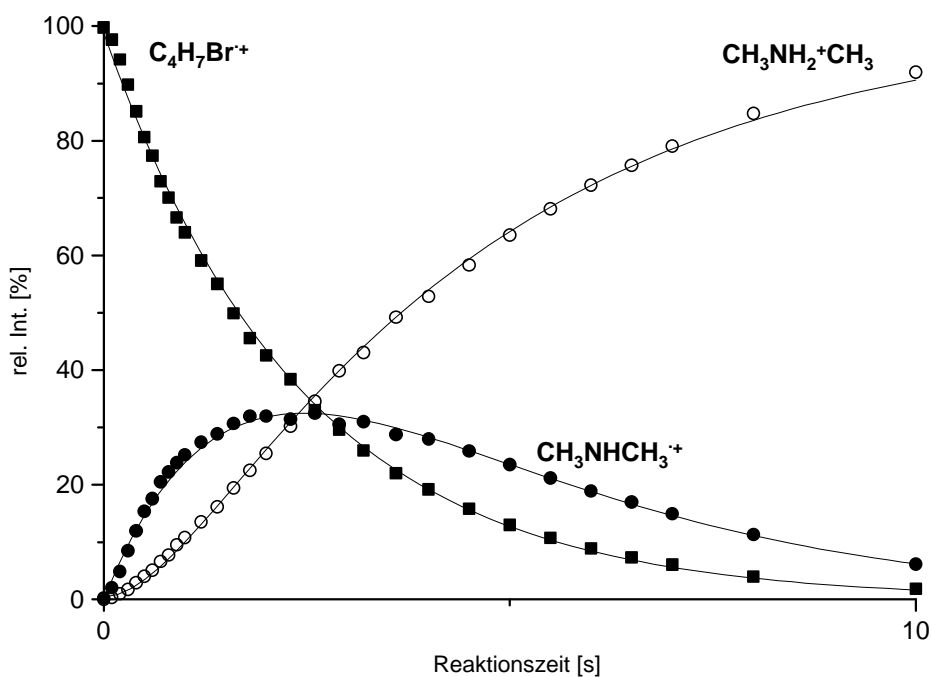


Abbildung 5.11: Intensitäts-Zeit-Verlauf von 7^+ mit Dimethylamin

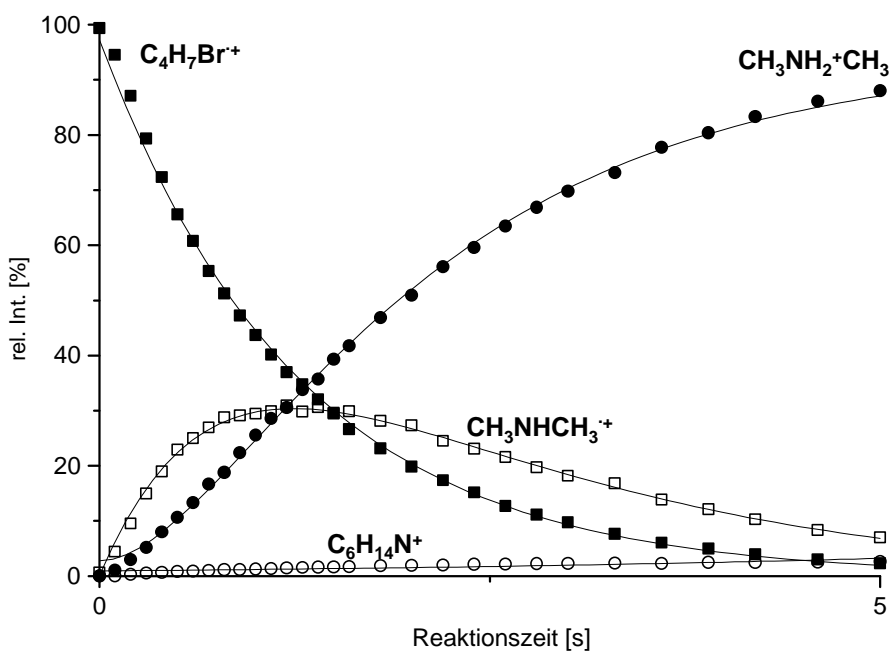


Abbildung 5.12: Intensitäts-Zeit-Verlauf von 8^+ mit Dimethylamin

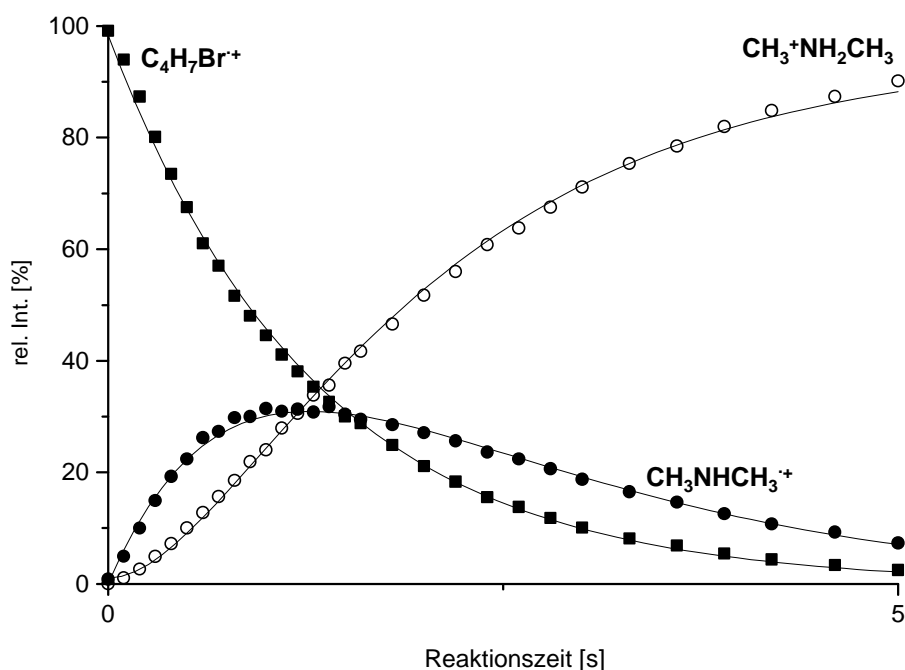


Abbildung 5.13: Intensitäts-Zeit-Verlauf von 9^+ mit Dimethylamin

Die Gesamtreaktion von 7^+ mit Dimethylamin ist mit 86 % praktisch stoßkontrolliert. Bei der Reaktion von 7^+ mit Dimethylamin findet primär ausschließlich Ladungstransferreaktion unter Bildung von ionisiertem Dimethylamin, m/z 45, statt (Abbildung 5.11). Dieses reagiert konsekutiv mit weiterem Dimethylamin durch Protonentransfer zu protoniertem Dimethylamin, m/z 46, das am Ende der Reaktion das einzige Produkt-Ion ist.^[179,180] Dieser Befund ist verständlich, da die Ladungstransferreaktion auf Dimethylamin um 56 kJ/mol bzw. 68 kJ/mol deutlich exothermer ist als die von Ethylamin oder Methylamin (Tabelle 5.1a und 5.1b).

Hauptprodukt am Ende der Reaktion von ionisiertem 1-Brombut-2-en 8^+ mit Dimethylamin ist ebenfalls protoniertes Dimethylamin, m/z 46 (Abbildung 5.12). Dieses entsteht konsekutiv aus dem Molekül-Ion von Dimethylamin, m/z 45. Das ionisierte Dimethylamin entsteht wieder durch exotherme Ladungsaustauschreaktion von 8^+ mit Dimethylamin (Tabelle 5.1a und 5.1b) als überwiegender Primärprozeß. Die Substitutionsreaktion unter Bildung von $C_6H_{14}N^+$, m/z 100, erfolgt lediglich mit einer sehr geringen Intensität von 2 %, obwohl sie als sehr exotherm abgeschätzt wurde (Kapitel 12.3).

Bei der Reaktion von $\mathbf{9}^+$ mit Dimethylamin erfolgt primär ausschließlich Ladungstransfer, wobei ionisiertes Ethylamin, m/z 45, generiert wird (Abbildung 5.13). Diese Reaktion ist sehr exotherm (Tabelle 5.1a und 5.1b). Das Molekül-Ion von Dimethylamin reagiert konsekutiv zu protoniertem Dimethylamin, m/z 46, weiter. Die Effektivität der Gesamtreaktion beträgt 88 %. Damit verläuft die Reaktion praktisch stoßkontrolliert. Weitere Reaktionen wie die Substitution, Hydridübertragung oder Abspaltungen von $\text{CH}_2\text{Br}^\cdot$ bzw. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^\cdot$ wie bei $\mathbf{9}^+/\text{NH}_3$ bzw. $\mathbf{9}^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$ wurden hier nicht beobachtet, obwohl sie alle als sehr exotherm abgeschätzt wurden (Kapitel 12.3).

5.5 Zusammenfassende Diskussion

Für den exothermen Protonentransfer wird in der Reihe Ammoniak, Methylamin, Ethylamin und Dimethylamin erwartet, daß die Protonentransferreaktion aufgrund der steigenden Protonenaffinitäten intensiver wird. Dieses wird auch experimentell beobachtet. Möglicherweise findet aber der Protonentransfer nicht direkt im Kollisionskomplex statt, sondern erfolgt wie die Substitutionsreaktion über einen Additions-/Eliminierungs-Mechanismus. In diesem Fall sind dann die Substitutionsreaktion und Protonentransferreaktion ausgehend vom Addukt-Ion kompetitive Prozesse. Beide Prozesse werden durch die Exothermizität in den Addukt-Ionen vorangetrieben und sind allenfalls abhängig von möglichen Energiebarrieren des Übergangszustands der jeweiligen Reaktion.

Die Hydridtransferreaktion wird in der Reihe Methylamin, Ethylamin und Dimethylamin exothermer und sollte demnach intensiver werden. Experimentell wird dieses aber nicht beobachtet. Offenbar erfolgt die Hydridtransferreaktion ebenfalls über einen Additions-/Eliminierungs-Mechanismus. In einem der Addukt-Ionen muß dann eine Umlagerung erfolgen, die möglicherweise eine hohe Energiebarriere erfordert. Dieses Energiebarriere konnte durch *ab initio* Rechnungen des Reaktionssystems $\mathbf{1}^+/\text{CH}_3\text{OH}$ im folgenden Kapitel 6 und des Reaktionssystems $\text{CH}_3\text{NH}_2^+/\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ gezeigt werden. Die Abschätzung der Reaktionsenthalpien der Ladungstransferreaktionen mit Hilfe der vertikalen Ionisierungsenergien erklären die beobachteten Ergebnisse gut. Aufgrund der Theorie der Elektronentransferreaktion in der Gasphase (Kapitel 2.2) müßten jedoch die adiabatischen Ionisierungsenergien verwendet werden. Der Unterschied der vertikalen und der adiabatischen Ionisierungsenergien von Aminen ist mit etwa $0,7 \text{ eV}^{[162]}$ jedoch besonders hoch. Daher kann angenommen werden, daß die Elektronentransferreaktion vom Halogenalken-Radikalkationen auf das Amin eine hohe Energiebarriere von etwa 15-20 kJ/mol aufweist (Kapitel 2.2).

6. Reaktionen von 2-Halogenpropen-, 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen- und Brombuten-Radikalkationen mit aliphatischen Alkoholen

6.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die Reaktionen der Radikalkationen von 2-Chlorpropen ($\mathbf{1}^+$), 2-Brompropen ($\mathbf{2}^+$), 2-Chlor-3,3,3-trifluorpropen ($\mathbf{4}^+$), 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen ($\mathbf{5}^+$), 3,3,3-Trifluor-2-iodpropen ($\mathbf{6}^+$), 2-Brombut-2-en ($\mathbf{7}^+$), 1-Brombut-2-en ($\mathbf{8}^+$) und 1-Brombut-4-en ($\mathbf{9}^+$) mit den aliphatischen Alkoholen Methanol bzw. Ethanol im FT-ICR-Massenspektrometer diskutiert. Hierbei interessiert vor allem wieder, welchen Einfluß die Substituenten $R = -\text{CH}_3$ bzw. $-\text{CF}_3$ auf die Substitutionsreaktion haben und ob andere Reaktionen ermöglicht werden. Bei der Reaktion von ionisiertem Ethen mit Methanol erfolgt hauptsächlich Protonentransfer vom Ethen-Radikalkation auf das Methanol und mit geringerer Intensität Hydridübertragung von der CH_3 -Gruppe des Methanols auf das Ethen-Radikalkation.^[181-184] Diese Prozesse finden auch bei den Reaktionen von ionisierten Halogenethenen mit Methanol statt.^[180,184-186] Die Substitutionsreaktion ist im Falle der Umsetzung der Chlorethen-Radikalkationen mit Methanol lediglich eine Nebenreaktion, während diese für die Reaktion des Bromethen-Radikalkations mit Methanol der dominierende Prozeß ist. Ein Protonentransfer dagegen wird nicht beobachtet. Die Hydridtransferreaktion ist der primäre Hauptprozeß bei der Umsetzung des Radikalkations von Chlorethen mit Methanol.^[45] Dieser Prozeß ist dagegen für die Umsetzung des ionisierten Bromethens mit Methanol lediglich eine Nebenreaktion. Das beim Hydridtransfer generierte protonierte Formaldehyd reagiert konsekutiv mit Methanol zunächst zu protoniertem Methanol, welches wiederum mit Methanol zu protoniertem Dimethylether weiterreagiert.^[180,184-186] Die Effektivität der Gesamtreaktion beträgt hier für das Reaktionssystem $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}^+/\text{CH}_3\text{OH}$ 36 % und für $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}^+/\text{CH}_3\text{OH}$ 18 %.^[45,184] Die erheblich unterschiedliche Reaktivität des Chlorethen-Radikalkations und des Bromethen-Radikalkations gegenüber Methanol läßt sich gut mit der Berechnung der Reaktionsenthalpien erklären.^[45,184] Die direkte Protonentransferreaktion ist für beide ionisierten Halogenethene endotherm, während die Substitutionsreaktion für beide ionisierten Halogenethene exotherm ist. Die Reaktionsenthalpie der Substitutionsreaktion beträgt für das Reaktionssystem $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}^+/\text{CH}_3\text{OH}$ -19 kJ/mol und für $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}^+/\text{CH}_3\text{OH}$ -46 kJ/mol.^[45,184] Dieser Unterschied der Reaktionsenthalpien ist eine mögliche Erklärung für die unterschiedliche

Intensität der Substitutionsreaktion. Die Hydridtransferreaktion ist für das Reaktionssystem $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}^{\cdot+}/\text{CH}_3\text{OH}$ mit -8 kJ/mol bereits deutlich exotherm und für $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}^{\cdot+}/\text{CH}_3\text{OH}$ mit $+15 \text{ kJ/mol}$ geringfügig endotherm.^[45,184] Diese Berechnungen bestätigen daher die experimentellen Beobachtungen der Reaktion der Halogenethen-Radikalkationen mit CH_3OH .

Aufgrund des besonderen Einflusses auf die Thermochemie im Fall der Reaktion der Halogenethen-Radikalkationen mit CH_3OH wird eine Abschätzung der Bildungsenthalpien der Reaktion von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ und $\mathbf{2}^{\cdot+}$ mit CH_3OH mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen durchgeführt (Kapitel 12.3). Mit diesen Werten wurden die Reaktionsenthalpien für die verschiedenen Reaktionswege berechnet (Tabelle 6.1)

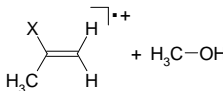
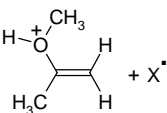
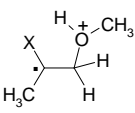
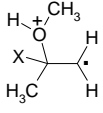
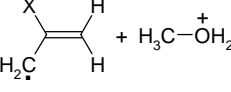
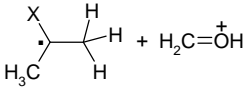
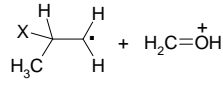
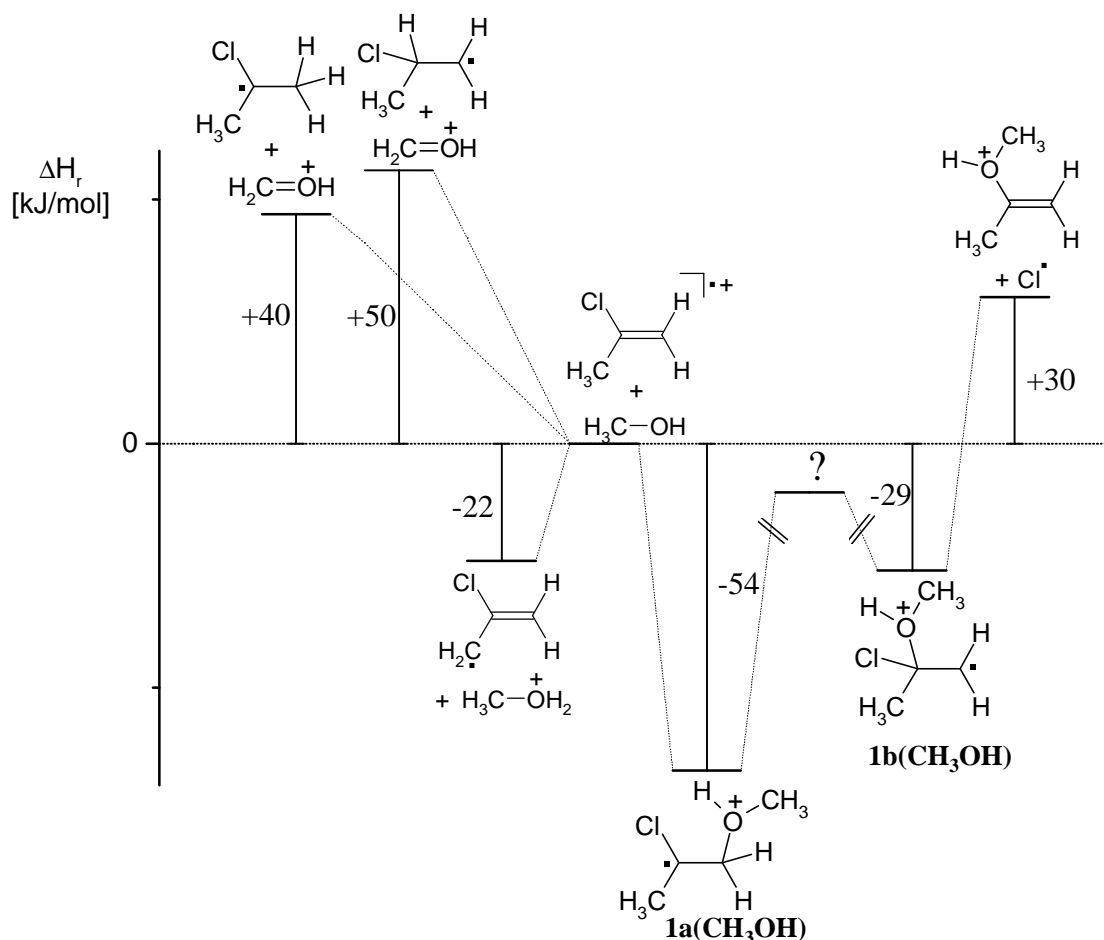
Produkte	Reaktion	X = Cl	X = Br
	Edukte	0	0
	Substitution	+ 30	- 6
	Markownikow- Addukt	- 54	-
	anti-Markownikow- Addukt	- 26	-
	Deprotonierung	- 22	+ 3
	Hydridtransfer	+ 40	+ 62
	Hydridtransfer	+ 50	+ 72

Tabelle 6.1: Abgeschätzte Reaktionsenthalpien [kJ/mol]
der Reaktionen $\mathbf{1}^{\cdot+}$ bzw. $\mathbf{2}^{\cdot+}$ mit CH_3OH

Das Reaktionsenergieprofil der Reaktion von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ mit CH_3OH , welches mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen abgeschätzt wurde, ist in Schema 6.1 abgebildet.



Schema 6.1: Reaktionsenergieprofil der Reaktion von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ mit CH_3OH

Die Substitutionsreaktion von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ mit CH_3OH ist mit $+30$ kJ/mol insgesamt endotherm. Daher wird erwartet, daß dieser Prozeß nicht oder sehr langsam erfolgt. Die Bildung der β -distonischen Addukt-Ionen von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ mit CH_3OH ist allerdings für beide isomeren Addukte exotherm. Da der Substitutionsprozeß endotherm ist, findet statt dessen Rückreaktion zum elektrostatischen Komplex oder Weiterreaktion durch andere Prozesse wie beispielsweise Hydridabstraktion oder Fragmentierung statt. Die Hydridübertragungsreaktion ist je nach Struktur des entstehenden Chlorpropyl-Radikals mit $+40$ kJ/mol bzw. $+50$ kJ/mol wie die Substitutionsreaktion ebenfalls endotherm und kann nicht eintreten. Dagegen ist die Deprotonierungsreaktion mit -22 kJ/mol exotherm und kann als einzige Reaktion erwartet

werden. Dieser Prozeß erfolgt dann aber sehr langsam. Als Produkte werden dabei das protonierte Methanol CH_3OH_2^+ und das 2-Chlorallyl-Radikal gebildet.

Für die Reaktion von $2^{\cdot+}$ mit CH_3OH ergibt die Abschätzung der Reaktionsenthalpien, daß die Substitutionsreaktion der einzige exotherme Prozeß mit einer Reaktionsenthalpie von -6 kJ/mol ist. Die Hydridübertragungsreaktion von CH_3OH auf $2^{\cdot+}$ ist mit $+69$ kJ/mol sehr endotherm und findet sicherlich nicht statt. Die Protonentransferreaktion ist mit $+11$ kJ/mol ebenfalls endotherm und wird nicht erwartet.

Ein Ladungsaustausch des Bromalken-Radikalkations mit Ethanol kann nicht erfolgen, da die Ionisierungsenergie von Methanol mit $10,84$ eV^[162] und von Ethanol mit $10,48$ eV^[162] höher ist, als die der Brombutene (Tabelle 5.1b).

Für ein vertieftes Verständnis wurden für die Reaktion von $1^{\cdot+}$, $2^{\cdot+}$, $4^{\cdot+}$ und $5^{\cdot+}$ mit CH_3OH *ab initio* Rechnungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-31+G(d) durchgeführt. Zur weiteren Kontrolle wurden die dabei erhaltenen Geometrien je nach Rechenaufwand der jeweiligen Struktur Einzelpunktrechnungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-311+G(2d,p)/BHandHLYP/6-31+G(d), BHandHLYP/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/6-31+G(d), BHandHLYP/aug-cc-pVTZ//BHandHLYP/6-31+G(d), CCSD(T)/cc-pVDZ//BHandHLYP/6-31+G(d) und CCSD(T)/6-311+G(2d,p)//BHandHLYP/6-31+G(d) unterzogen (Kapitel 12.2). Dieses wird jedoch nach Beschreibung der experimentellen Befunde diskutiert.

Bei der Reaktion der Brombutene $7^{\cdot+}$ - $9^{\cdot+}$ mit CH_3OH werden gleichfalls die Protonentransferreaktion, die Hydridtransferreaktion und die Substitutionsreaktion erwartet. Zum besseren Verständnis der Reaktionen von $7^{\cdot+}$ - $9^{\cdot+}$ mit CH_3OH wurden die Reaktionsenthalpien für diese Prozesse mit BHandHLYP/6-31+G(d) berechnet oder mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen abgeschätzt (Kapitel 12.3). Dies wird gleichfalls an späterer Stelle diskutiert.

6.2 Reaktionen von 2-Halogenpropen-Radikalkationen mit aliphatischen Alkoholen

Bei der Umsetzung von $1^{\cdot+}$ mit CH_3OH erfolgen drei Reaktionen. Der Intensitäts-Zeit-Verlauf von $1^{\cdot+}$ mit CH_3OH ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Effektivität der Gesamtreaktion ist mit 0,09 % sehr gering. Nur etwa jeder tausendste Stoß von $1^{\cdot+}$ mit CH_3OH führt demnach zur Reaktion. Daher sind alle hier beobachteten Prozesse wahrscheinlich allenfalls geringfügig exotherm oder sogar endotherm, wie dieses bei der Abschätzung der Reaktionsenthalpien auch festgestellt wurde.

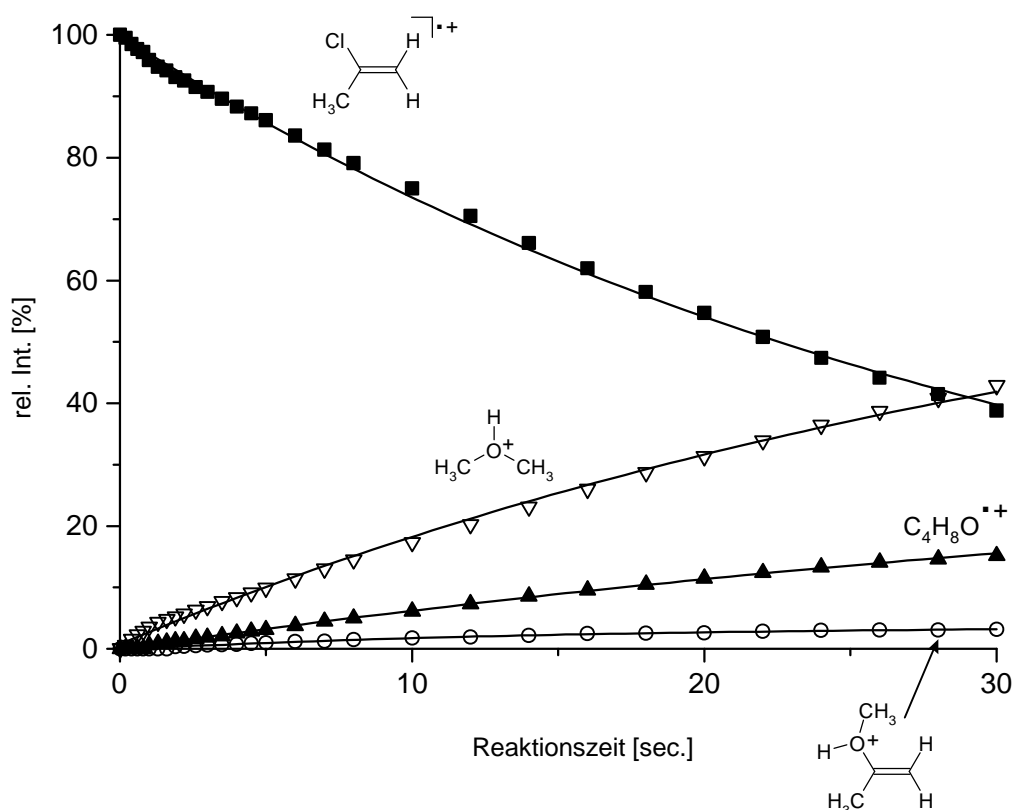
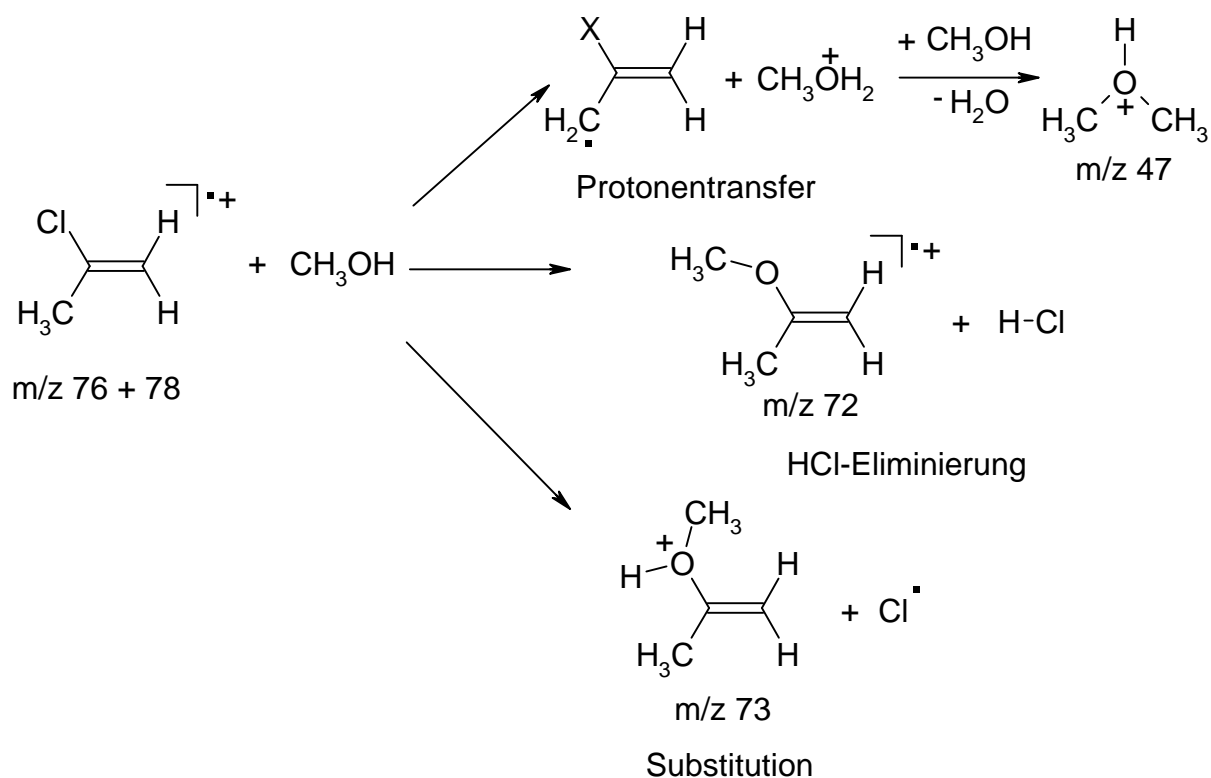


Abbildung 6.1: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $1^{\cdot+}$ mit CH_3OH

Die Substitution des Chlor-Atoms von $1^{\cdot+}$ durch CH_3OH findet nur mit einer relativen Intensität von 4 % statt. Dabei wird als ionisches Produkt $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$ (m/z 73) gebildet. Hauptprodukt mit einer relativen Intensität von 75 % am Ende der Reaktion ist jedoch ein Ion m/z 47. Die Elementzusammensetzung dieses Ions ist $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}^+$, was protoniertem Dimethylether entspricht. Das zweitintensivste Produkt-Ion mit einer relativen Intensität von 35 % ist m/z 72, welches einer Elementzusammensetzung von $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^{\cdot+}$ entspricht. Die drei Prozesse bei der Umsetzung von $1^{\cdot+}$ mit CH_3OH sind in Schema 6.2 abgebildet.

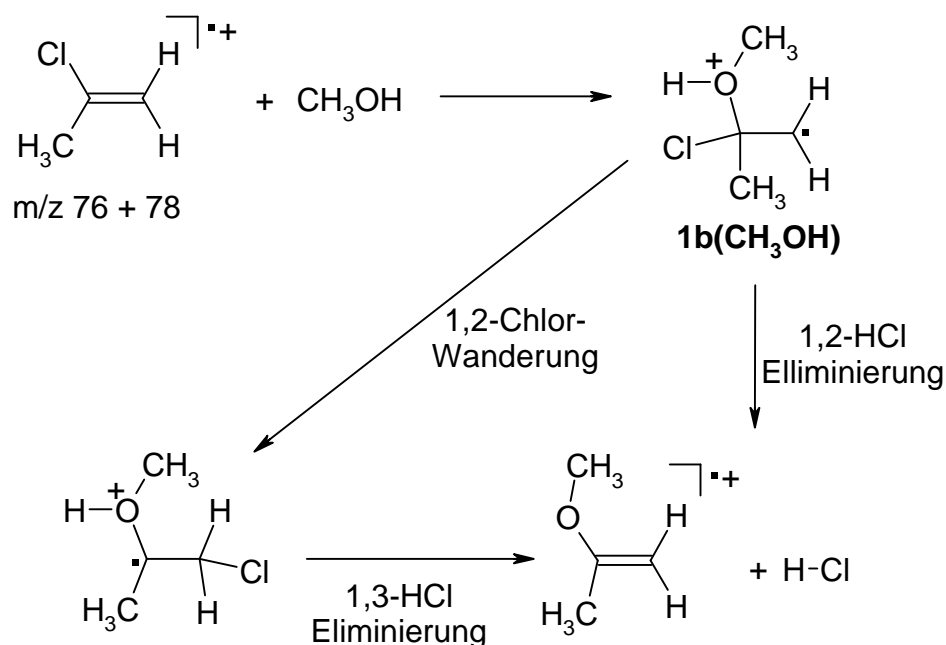


Schema 6.2: Reaktionen bei der Umsetzung von $\mathbf{1}^{\bullet+}$ mit CH_3OH

Die Substitutionsreaktion erfolgt auch hier sehr wahrscheinlich nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus unter Bildung des Markownikow-Addukts $\mathbf{1a}(\text{CH}_3\text{OH})$ als das stabilste Intermediat. Dieses kann möglicherweise in das anti-Markownikow-Addukt $\mathbf{1b}(\text{CH}_3\text{OH})$ durch eine 1,2-Verschiebung von CH_3OH umlagern, denn die Abspaltung des Chlor-Atoms ist energetisch nur aus $\mathbf{1b}(\text{CH}_3\text{OH})$ günstig.^[41,50] Da die abschließende Abspaltung des Chlor-Atoms endotherm ist, besitzt die Substitutionsreaktion nur eine Effektivität von 0,005 %.

Als zur Substitutionsreaktion konkurrierende Reaktion erfolgt eine Eliminierung von HCl aus dem Addukt-Ion. Dabei entsteht $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^{\bullet+}$, m/z 72 , als ionisches Produkt. Die Reaktion findet sehr wahrscheinlich ebenfalls über das β -distonische Addukt-Ion $\mathbf{1b}(\text{CH}_3\text{OH})$ statt. Entsprechende Abspaltungen sind bei den Umsetzungen von $\mathbf{1}^{\bullet+}$ - $\mathbf{3}^{\bullet+}$ mit NH_3 (Kapitel 4) und Aminen (Kapitel 5) aber nicht beobachtet worden, dagegen finden ähnliche HCl -Eliminierungen auch bei der Reaktion von ionisierten Chloranisolen mit Aminen^[41] sowie von 1,1-Dichlorethen mit CH_3OH ^[45,184] statt. Der Reaktionsmechanismus zur Bildung von $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^{\bullet+}$ kann durch eine 1,2- HCl -Eliminierung aus $\mathbf{1b}(\text{CH}_3\text{OH})$ oder durch eine 1,2- Cl -Wanderung in $\mathbf{1b}(\text{CH}_3\text{OH})$ mit abschließender 1,3-Eliminierung von HCl erklärt werden

(Schema 6.3). Es sind aber noch weitere Reaktionsmechanismen der HCl-Eliminierung möglich. Anhand der hier vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen entsteht als Produkt ionisiertes 2-Methoxypropen, und dieser Prozeß ist mit einer berechneten Reaktionsenthalpie von -145 kJ/mol energetisch sehr exotherm (Kapitel 12.2). Eine 1,2-Wanderung eines Chlor-Atoms ist für das Chlorethyl-Radikal nachgewiesen worden, wobei die Energiebarriere hierfür allerdings hoch ist.^[187] Eine ebenfalls hohe Energiebarriere ist für die HCl-Eliminierung aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}^+$ berechnet worden.^[188] Ähnliche hohe Energiebarrieren werden daher auch für die HCl-Eliminierung aus **1b(CH₃OH)** erwartet. Dies würde erklären, daß dieser Prozeß sehr langsam ist, obwohl er sehr exotherm ist.

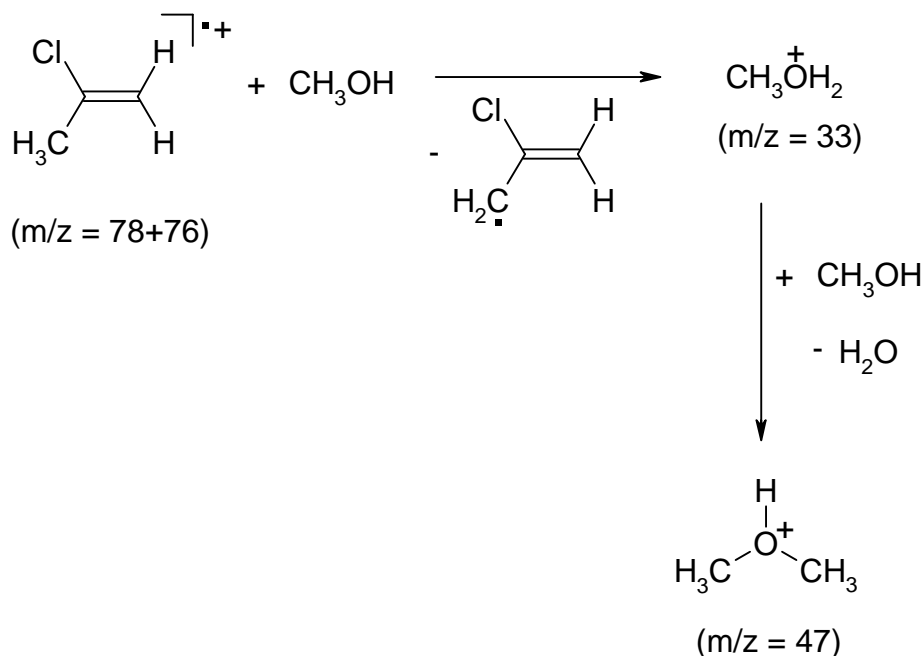


Schema 6.3: Mögliche Reaktionsmechanismen zur Bildung von $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+$, m/z 72

Die denkbare Hydridübertragungsreaktion unter Bildung von protoniertem Methanal $\text{CH}_2=\text{OH}^+$, m/z 31, wird nicht beobachtet. Die Abschätzung der Reaktionsenthalpien mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen ergibt für den Hydridtransfer, daß dieser Prozeß deutlich endotherm ist und nicht eintreten kann.

Der protonierte Dimethylether $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}^+$ (m/z 47) entsteht konsekutiv aus protoniertem Methanol CH_3OH_2^+ , m/z 33, durch Kondensation mit Methanol unter Wasserabspaltung. Diese Kondensation ist in der Literatur bereits untersucht worden.^[180,184-186] Protoniertes

Methanol CH_3OH_2^+ wird nicht detektiert, weil es aufgrund der schnellen Weiterreaktion mit neutralem Methanol keine größere stationäre Konzentration erreicht. Der Reaktionsweg zur Bildung von $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}^+$ (m/z 47) ist in Schema 6.4 dargestellt.



Schema 6.4: Reaktionsweg zur Bildung von $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}^+$ (m/z 47)

Um diesen Reaktionsweg zu verifizieren, wurde die Reaktion von ionisiertem Propen mit CH_3OH untersucht. Der Intensitäts-Zeit-Verlauf ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Als einzigen Primärprozeß beobachtet man die Bildung von protoniertem Methanol (m/z 33). Dieses Ion reagiert ebenfalls konsekutiv mit neutralem Methanol zu protoniertem Dimethylether (m/z 47), das einzige Produkt am Ende der Reaktion ist. Die Effektivität der Gesamtreaktion beträgt hierbei jedoch 72 %. Daher ist diese Reaktion im Vergleich zu $\mathbf{1}^+/\text{CH}_3\text{OH}$ um den Faktor 800 schneller. Das stabilste neutrale Produkt ist das Allyl-Radikal. Die Abschätzung der Reaktionsenthalpie mit Hilfe experimenteller Bildungsenthalpien^[162] ergibt, daß dieser Prozeß mit -20 kJ/mol exotherm ist (Kapitel 12.1). Dieser Befund erklärt gut, warum der Protonentransfer glatt verläuft. Die Reaktionsenthalpie des Hydridtransfers vom Methanol auf das ionisierte Propen ist dagegen mit $+33$ kJ/mol für das Isopropyl-Radikal und $+43$ kJ/mol für das n-Propyl-Radikal abgeschätzt worden. Diese Werte entsprechen etwa denen des analogen Systems $\mathbf{1}^+/\text{CH}_3\text{OH}$ (Tabelle 6.1), bei dem ebenfalls kein Hydridtransfer erfolgte.

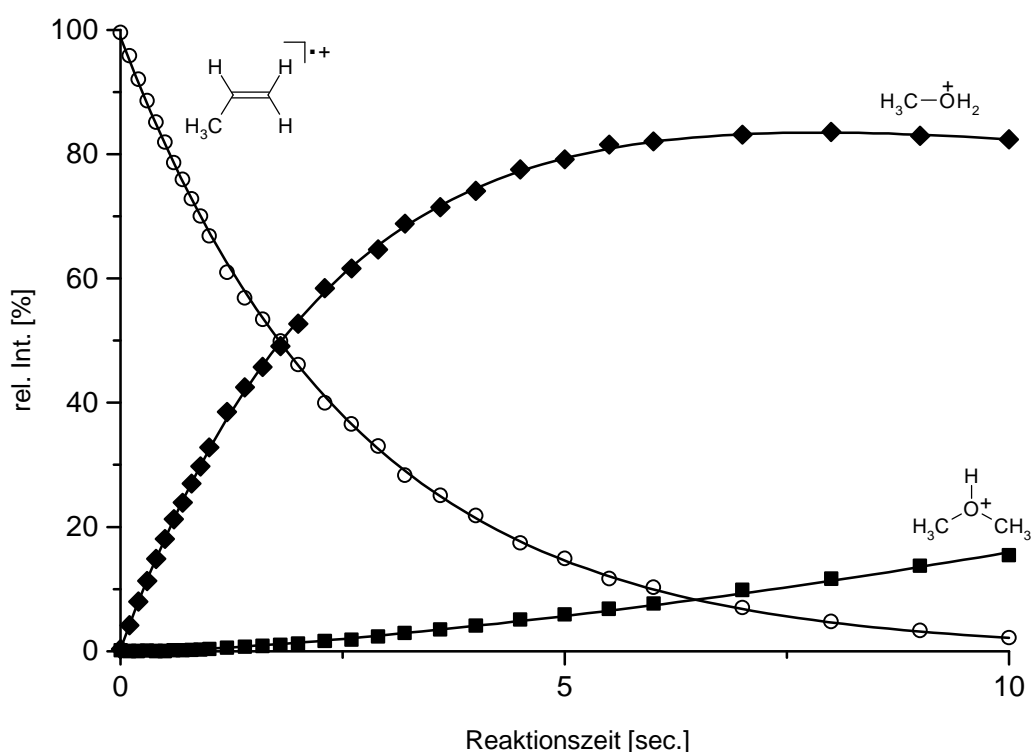


Abbildung 6.2: Intensitäts-Zeit-Verlauf von ionisiertem Propen mit CH_3OH

Um experimentelle Hinweise auf die reversible Bildung eines Addukts aus $\mathbf{1}^{\cdot+}$ und CH_3OH zu erhalten, wurde die Reaktion mit CD_3OH durchgeführt. Die Umsetzung von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ mit CD_3OH ergibt ein komplexes Bild in Bezug auf die Anzahl der Produkte. Daher wurde selektiv die Umsetzung des 2- ^{37}Cl propen-Radikalkations ($^{37}\mathbf{1}^{\cdot+}$) mit CD_3OH untersucht. Der Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ mit CD_3OH ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

Das Hauptprodukt am Ende der Reaktion ist wie erwartet protonierter Di-(trideuteromethyl)-ether $\text{C}_2\text{HD}_6\text{O}^+$ (m/z 53). Dieser entsteht konsekutiv aus CD_3OH_2^+ (m/z 36), das durch Protonentransferreaktion von $^{37}\mathbf{1}^{\cdot+}$ auf CD_3OH gebildet wird (Schema 6.5). Das Ion CD_3OH_2^+ wird nicht detektiert, weil es aufgrund der schnellen Weiterreaktion mit CD_3OH nicht in stationärer Konzentration gebildet wird. Dieses Reaktionsabfolge ist analog zur Reaktion von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ mit CH_3OH . Weder ein Hydrid- bzw. Deuteridtransfer ist hier zu beobachten.

Ein Anteil von $^{37}\mathbf{1}^{\cdot+}$ reagiert mit CD_3OH durch H/D-Austausch, wobei das einfach deuterierte 2- ^{37}Cl propen-Radikalkation $\text{C}_3\text{H}_4\text{D}^{37}\text{Cl}^{\cdot+}$ und durch erneuten H/D-Austausch das zweifach deuterierte H/D- ^{37}Cl propen-Radikalkation $\text{C}_3\text{H}_3\text{D}_2^{37}\text{Cl}^{\cdot+}$ entsteht.

Als Substitutionsprodukt wird $C_4H_6D_3O^+$, m/z 76, und als Eliminierungsprodukt $C_4H_5D_3O^+$, m/z 75, bzw. $C_4H_6D_2O^+$, m/z 74, erwartet. Mit geringer Intensität entsteht jedoch nur ein Ion m/z 77, das einer Elementzusammensetzung von $C_4H_5D_4O^+$ entspricht.

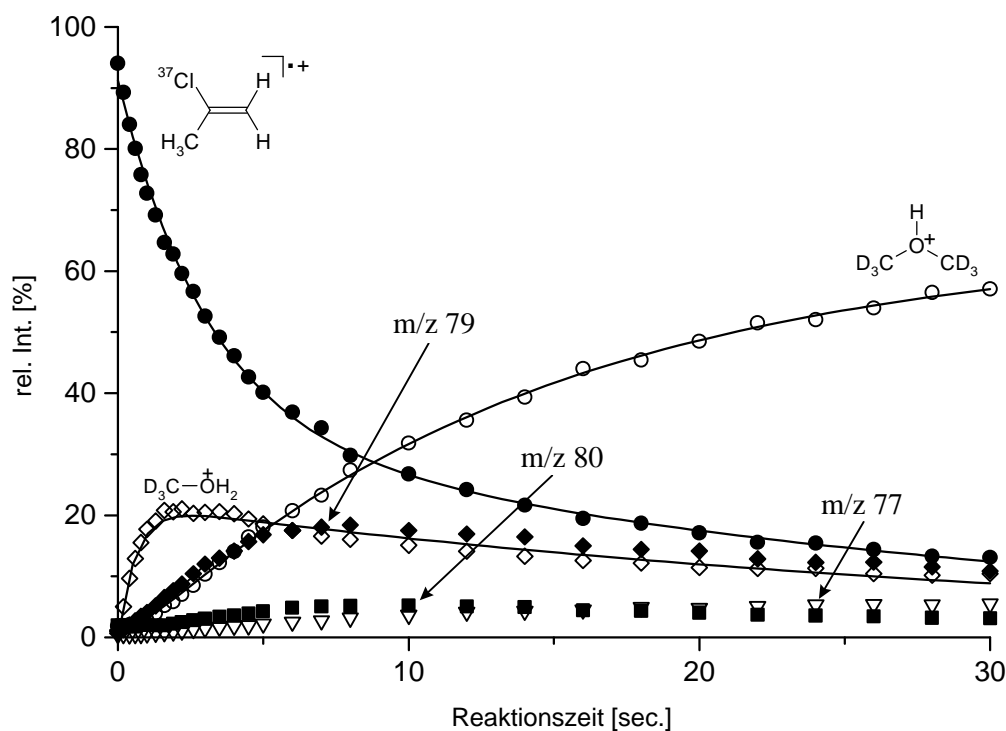
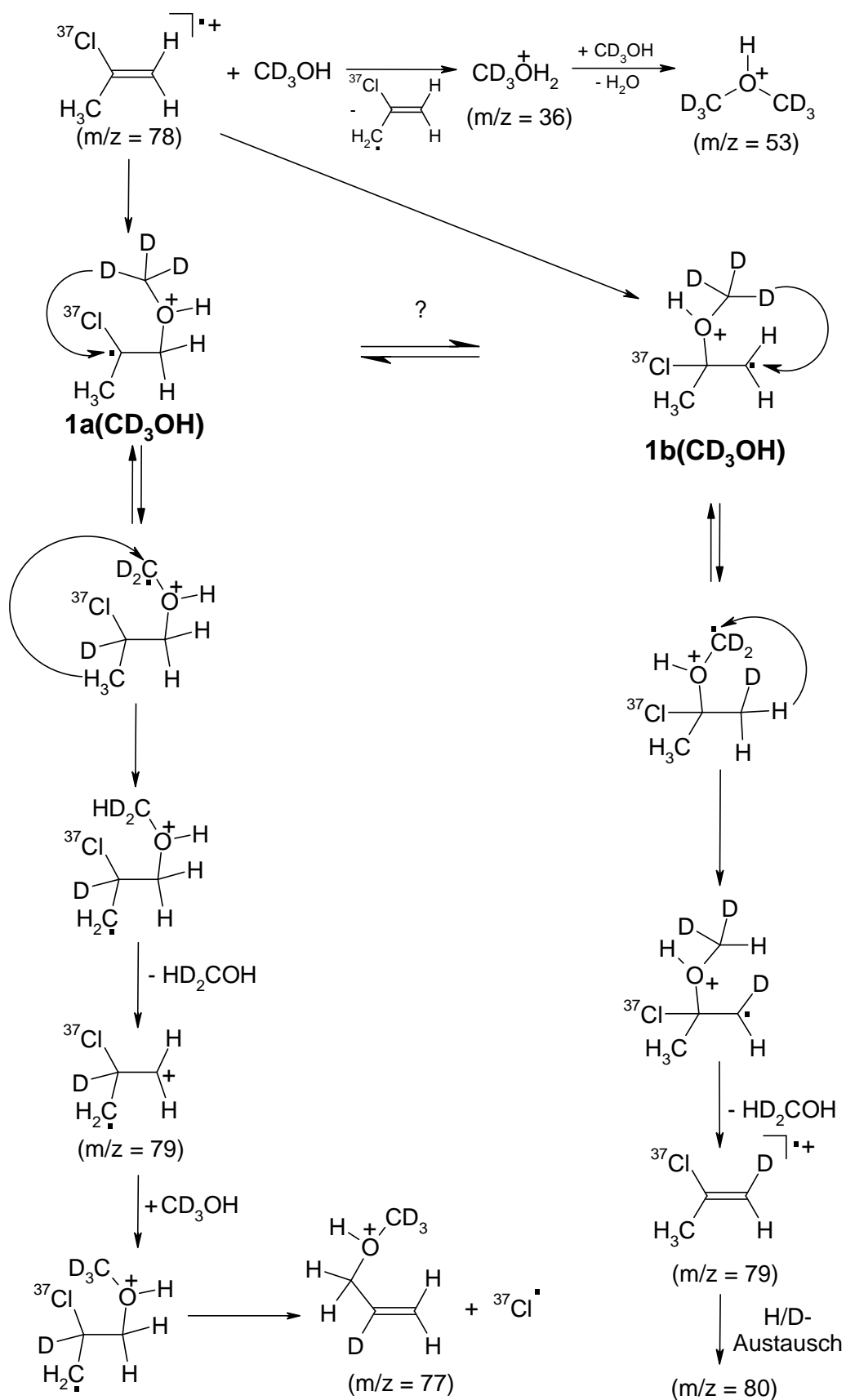


Abbildung 6.3: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $^{37}\mathbf{1}^+$ mit CD_3OH

Die Bildung der Ionen $C_3H_4D^{37}Cl^+$, m/z 79, und $C_3H_3D_2^{37}Cl^+$, m/z 80, kann nur über das Markownikow-Addukt $\mathbf{1a}(CD_3OH)$ und eventuell über das anti-Markownikow-Addukt $\mathbf{1b}(CD_3OH)$ unter Beteiligung von 1,4- und 1,5-H/D-Wanderungen erfolgen (Schema 6.5). Die Entstehung von $C_4H_5D_4O^+$, m/z 77, läßt sich aber nur durch 1,4-H/D-Wanderungen in $\mathbf{1a}(CD_3OH)$ erklären, welches zu einem zu $\mathbf{1a}(CD_3OH)$ isomeren Addukt-Ion führt. Dieses dissoziiert in das β -distonische Ion $C_3H_4D^{37}Cl$ und CHD_2OH und addiert erneut CD_3OH . Anschließend erfolgt Substitution des Chlor-Atoms unter Bildung von $C_4H_5D_4O^+$, m/z 77 (Schema 6.5). Die Bildung von m/z 77 ist ein alternativer Weg der Substitutionsreaktion, der auch bei $\mathbf{1}^+$ mit CH_3OH eintreten kann, da diese Reaktion sehr langsam ist.



Schema 6.5: Reaktionsmechanismen der Deprotonierungsreaktion, des H/D-Austauschs und der Bildung von m/z 77 bei der Reaktion von $^{37}\text{Cl}^{-1+}$ mit CD_3OH

Die Addition ist exotherm und ermöglicht Isomerisierungen durch Deuterium- und Wasserstoff-Umlagerungen und anschließender Rückdissoziation. Diese sind möglich, da die Weiterreaktion sehr langsam ist. Der H/D-Austausch zwischen den Reaktanden ist offensichtlich geringfügig exotherm, die Substitutionsreaktion ist dagegen thermoneutral oder sogar endotherm und kann daher nicht gut konkurrieren. Diese Reaktionsmechanismen werden in Kapitel 6.4 diskutiert.

Eine HCl/DCl-Eliminierung analog zum Reaktionssystem $\mathbf{1}^+/\text{CH}_3\text{OH}$ wurde nicht beobachtet. Dabei wird als Produkt-Ion $\text{C}_4\text{H}_5\text{D}_3\text{O}^+$, m/z 75, bzw. $\text{C}_4\text{H}_6\text{D}_2\text{O}^+$, m/z 74, erwartet. Bei der Reaktion von $\mathbf{1}^+$ mit CH_3OH wurden zwei Reaktionsmechanismen vorgeschlagen (Schema 6.3), die beide vom Addukt-Ion $\mathbf{1b}(\text{CD}_3\text{OH})$ ausgehen. Dabei erfolgt entweder direkte 1,2-HCl-Eliminierung oder eine 1,2-Chlorverschiebung mit abschließender 1,3-HCl-Eliminierung unter Bildung des 2-Methoxypropen-Radikalkations. Beide Reaktionsmechanismen erfordern hohe Energiebarrieren^[187,188] und erklären die sehr geringe Effektivität dieses Prozesses. Da bei dem Reaktionssystem $\mathbf{1}^+/\text{CD}_3\text{OH}$ dieser Prozeß überhaupt nicht beobachtet wurde, liegt vermutlich ein H/D-Isotopeneffekt vor.

Bei der Reaktion von $\mathbf{2}^+$ mit Methanol findet im Gegensatz zur Reaktion von $\mathbf{1}^+$ mit CH_3OH die Substitution des Brom-Atoms durch das CH_3OH als einziger Prozeß statt. Dabei wird das Produkt-Ion $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$ (m/z 73) gebildet. Die Effektivität der Gesamtreaktion ist mit 0,8 % immer noch sehr gering, jedoch signifikant höher als bei dem Reaktionssystem $\mathbf{1}^+/\text{CH}_3\text{OH}$. Der Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $\mathbf{2}^+$ mit CH_3OH ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Anhand der Abschätzung der Reaktionsenthalpien mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen (Kapitel 12.3) ist die Substitutionsreaktion des Halogen-Atoms durch CH_3OH bei $\mathbf{2}^+$ exothermer als bei $\mathbf{1}^+$. Dagegen ist die Hydridübertragungsreaktion und die Protonentransferreaktion bei $\mathbf{1}^+$ exothermer als bei $\mathbf{2}^+$. Das Reaktionsverhalten von $\mathbf{1}^+$ und $\mathbf{2}^+$ gegenüber CH_3OH stimmt somit gut mit den Abschätzungen der jeweiligen Reaktionsenthalpien überein. Der Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $^{81}\mathbf{2}^+$ mit CD_3OH ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Die Umsetzung des 2- $^{81}\text{Brompropen-Radikalkations}$ $^{81}\mathbf{2}^+$ mit CD_3OH ergibt keine erheblichen Unterschiede zur entsprechenden Umsetzung von $\mathbf{2}^+$ mit CH_3OH . Hauptprozeß mit einer relativen Intensität von 95 % ist die Substitutionsreaktion unter Bildung von $\text{C}_4\text{H}_6\text{D}_3\text{O}^+$, m/z 76. Ein H/D-Austausch wie bei $^{37}\mathbf{1}^+/\text{CD}_3\text{OH}$ findet hier nicht statt, da dieser offensichtlich nicht mit der exothermen Substitutionsreaktion konkurrieren kann.

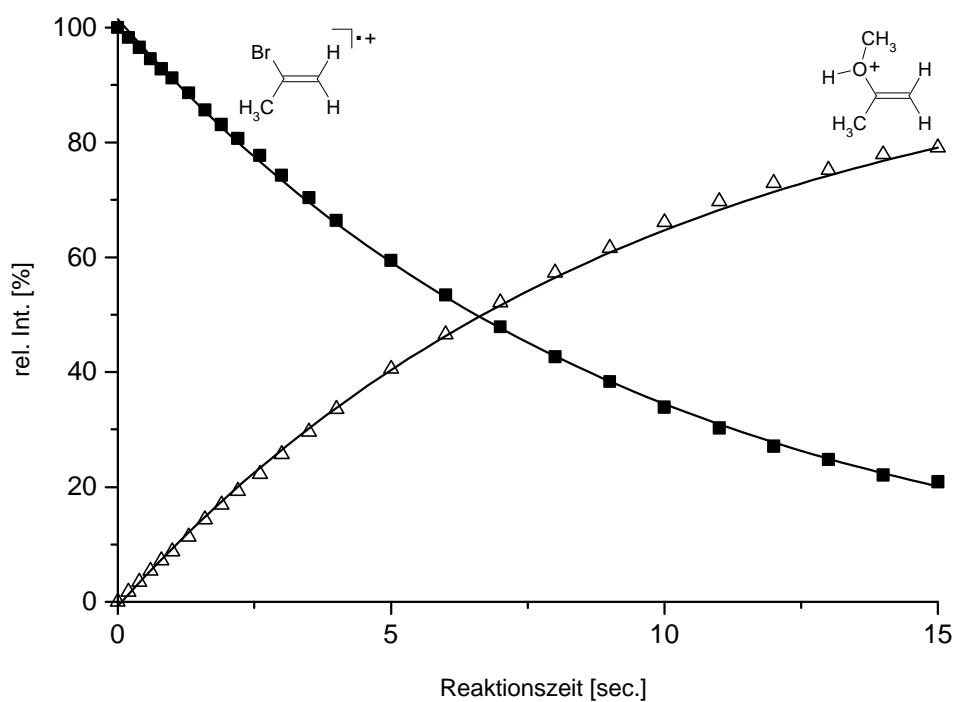


Abbildung 6.4: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 2^{+} mit CH_3OH

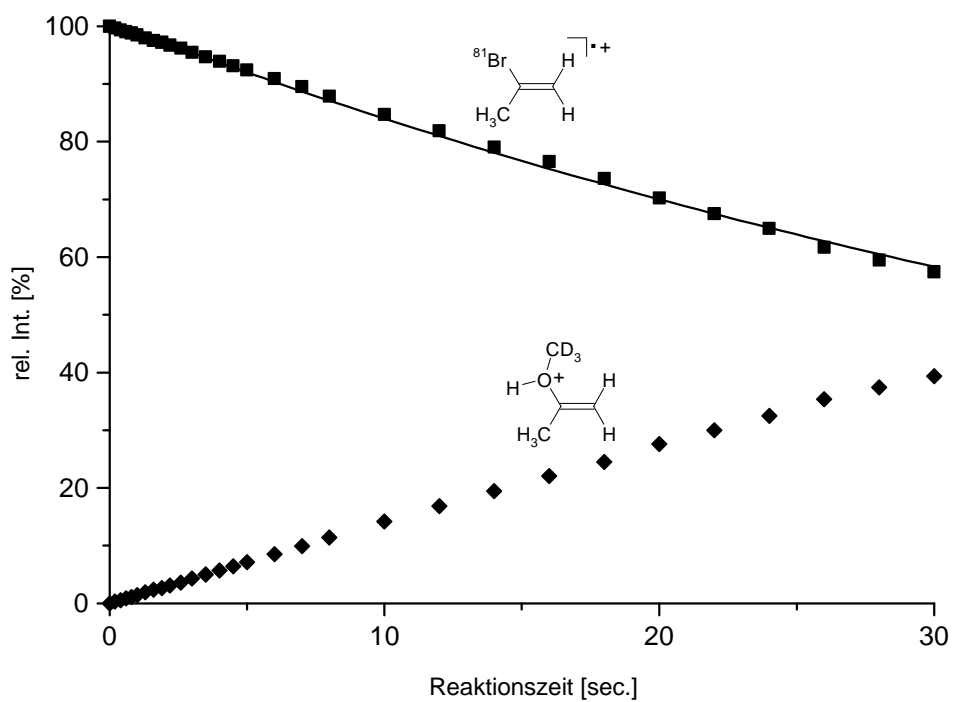


Abbildung 6.5: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $^{81}2^{+}$ mit CD_3OH

Der Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $1^{+\cdot}$ mit C_2H_5OH ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Die Effektivität der Gesamtreaktion beträgt 41 %. Bei der Umsetzung von $1^{+\cdot}$ mit Ethanol findet primär nur die Hydridübertragungsreaktion von C_2H_5OH auf $1^{+\cdot}$ statt, wobei protoniertes Ethanal $H_4C_2=OH^+$, m/z 45, entsteht. Dieses wird auch als reaktives Zwischenprodukt nachgewiesen und reagiert mit C_2H_5OH durch Protonenübertragungsreaktion zu protoniertem Ethanol $C_2H_5OH_2^+$ (m/z 47). Protoniertes Ethanol reagiert wiederum konsekutiv mit Ethanol durch Kondensation zum Ion $C_4H_{11}O^+$, m/z 75, das protoniertem Diethylether entspricht. Da die Effektivität der Gesamtreaktion 41 % beträgt, ist diese Reaktion sehr viel schneller als bei $1^{+\cdot}/CH_3OH$, was darauf hinweist, daß die Hydridtransferreaktion von C_2H_5OH auf $1^{+\cdot}$ viel exothermer ist. Dagegen wird erwartet, daß die Substitutionsreaktion immer noch endotherm ist und hier auch nicht beobachtet wird.

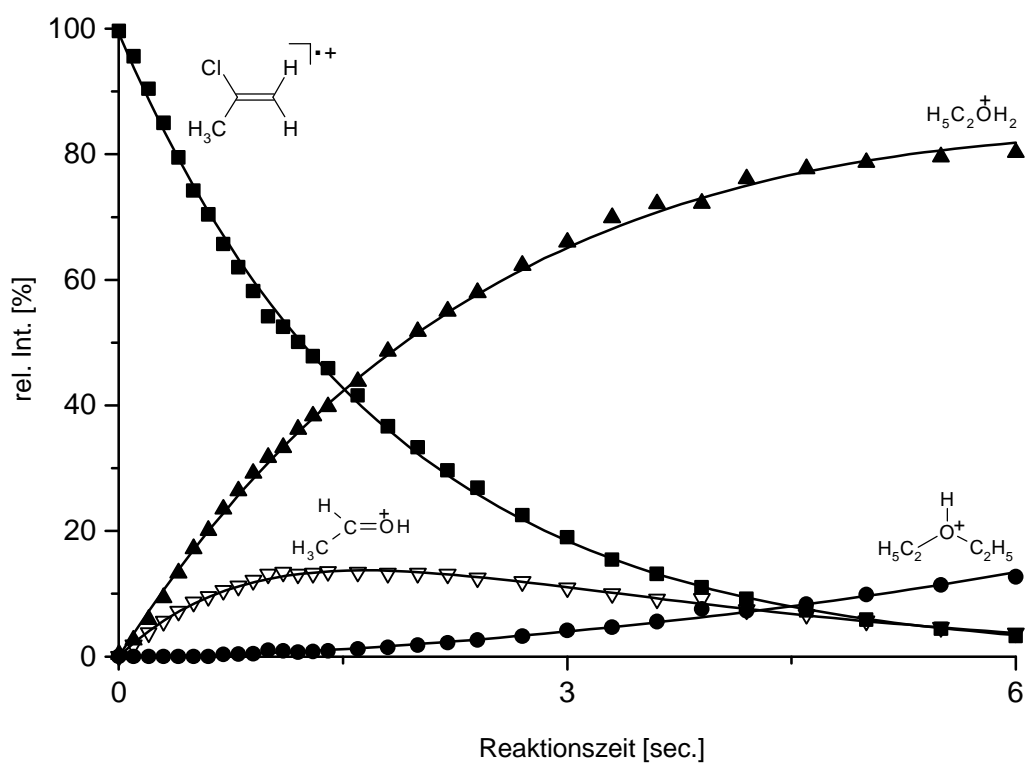


Abbildung 6.6: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $1^{+\cdot}$ mit C_2H_5OH

Der Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 2^{++} mit C_2H_5OH ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Die Effektivität der Gesamtreaktion beträgt 37 %. Damit führt etwa jeder dritte Stoß von 2^{++} mit C_2H_5OH zur Reaktion. Der primäre Hauptprozess bei der Reaktion von 2^{++} mit C_2H_5OH ist die Hydridübertragungsreaktion unter Bildung von $H_4C_2=OH^+$, m/z 45. Dieses Ion reagiert konsekutiv weiter durch Protonentransfer auf C_2H_5OH unter Bildung von $C_2H_5OH_2^+$, m/z 47. Dieses Ion kondensiert anschließend mit C_2H_5OH unter Abspaltung von H_2O zu $C_4H_{11}O^+$, m/z 75. Die Substitutionsreaktion findet nur mit sehr geringer Intensität statt ($I_{rel} = 3 \%$), wobei $C_5H_{11}O^+$, m/z 87, generiert wird.

Weitere Prozesse sind die Bildung der Ionen m/z 73 ($I_{rel.} = 5 \%$) und m/z 69 ($I_{rel.} = 10 \%$). Die Elementzusammensetzung von m/z 73 entspricht $C_5H_9O^+$ und von m/z 69 $C_5H_9^+$. Der Bildungsmechanismus beider Kationen ist unklar. Nicht ganz auszuschließen ist jedoch, daß es sich bei diesen beiden Ionen um Artefakte handelt, die durch eine Verunreinigung im Ethanol in der FT-ICR-Zelle hervorgerufen werden kann.

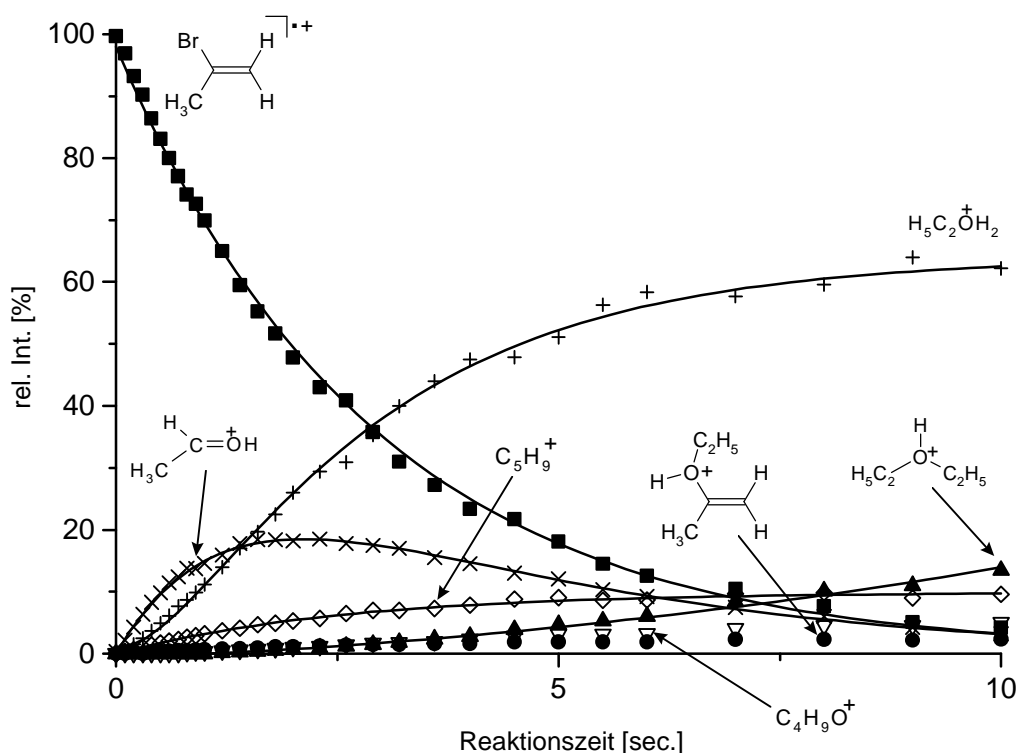


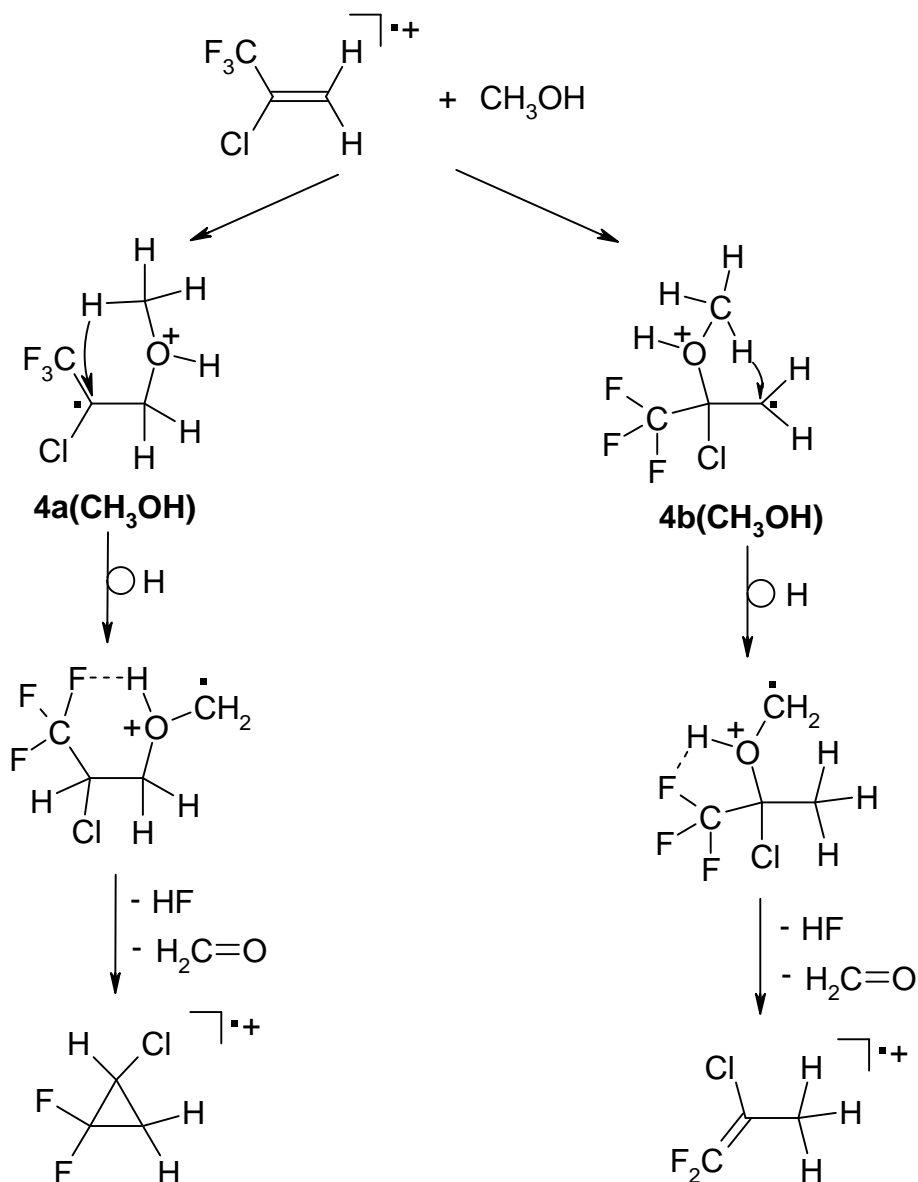
Abbildung 6.7: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 2^{++} mit C_2H_5OH

6.3 Reaktionen von 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkationen mit aliphatischen Alkoholen

Bei der Reaktion der Radikalkationen von 2-Chlor-3,3,3-trifluorpropen, $\mathbf{4}^+$, mit Methanol entstehen als Hauptprodukt ein chlorhaltiges Ion m/z 112 bzw. m/z 114 mit einer relativen Intensität von zusammen 55 %. Parallel dazu entsteht ein Ion m/z 31, welches konsekutiv zu m/z 33 und nachfolgend zu m/z 47 reagiert. Die Summe der relativen Intensitäten der Ionen m/z 31, m/z 33, m/z 47 betragen 45 %. Die Effektivität der Gesamtreaktion ist 50 %. Damit führt etwa jeder zweite Stoß von $\mathbf{4}^+$ mit CH_3OH zur Reaktion. Die Substitutionsreaktion, bei der das Produkt-Ion $\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_3\text{O}^+$, m/z 127, entsteht, ist hier nicht zu beobachten.

Die Elementzusammensetzungen der Ionen m/z 112 bzw. m/z 114 entsprechen $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^{35}\text{Cl}^+$ bzw. $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^{37}\text{Cl}^+$. Formal entspricht die Bildung dieser Ionen dem Verlust von HF und CH_2O aus dem Markownikow-Addukt, $\mathbf{4a}(\text{CH}_3\text{OH})$, oder anti-Markownikow-Addukt, $\mathbf{4b}(\text{CH}_3\text{OH})$. Zu erwarten ist, daß die Bildung von $\mathbf{4a}(\text{CH}_3\text{OH})$ und $\mathbf{4b}(\text{CH}_3\text{OH})$ sehr exotherm ist und diese β -distonischen Ionen energetisch sehr hoch angeregt sind, da die Bildung der analogen Addukte mit NH_3 erheblich exotherm ist (Kapitel 4.5). Mit dieser Überschußenergie können nun die Folgerreaktionen vorangetrieben werden. Ein möglicher Reaktionsmechanismus dafür ist in Schema 6.6 dargestellt und beinhaltet eine Wasserstoffverschiebung von der CH_3 -Gruppe der Methanoleinheit des $\mathbf{4a}(\text{CH}_3\text{OH})$ oder $\mathbf{4b}(\text{CH}_3\text{OH})$ auf die Radikalstelle des jeweiligen β -distonischen Ions. Durch Wechselwirkung eines Fluoratoms der CF_3 -Gruppe und eines Wasserstoff-Atoms des $\cdot\text{CH}_2\text{-OH}$ -Substituenten wird eine HF- und CH_2O -Abspaltung ermöglicht. Die Struktur des dabei gebildeten $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}^+$ entspricht dann ionisiertem 2-Chlor-1,1-difluor-prop-1-en oder 1-Chlor-2,2-difluorcyclopropan.

Da die Bildung von HF und CH_2O thermodynamisch günstig ist, ist auch der Prozeß zur Bildung von $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}^+$, HF und CH_2O exotherm. Über mögliche Energiebarrieren lassen sich bei dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus jedoch ohne aufwendige Berechnungen keine Aussagen machen. Da die Gesamtreaktion vergleichsweise schnell und die Bildung von $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}^+$ der Hauptprozeß ist, können mögliche Energiebarrieren allerdings keinen großen Einfluß haben.



Schema 6.6: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}^+$

Die Hydridübertragung verläuft wahrscheinlich über die Addukte **4a(CH₃OH)** oder **4b(CH₃OH)** (Schema 6.6). Anstatt eines Verlustes von HF und CH₂O nach der Wasserstoffwanderung wird protoniertes Methanal abgespalten. Dieser Gesamtprozeß ist für das anti-Markownikow-Addukt, **4b(CH₃OH)**, thermodynamisch leicht begünstigt. Eine Bestätigung für den hier vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus für die HF/CH₂O-Abspaltung und der Hydridübertragungsreaktion ergibt sich auch aus der Umsetzung von 4^+ mit CD₃OH. Als Produkte entstehen hierbei D₂C=OH₂⁺ (m/z 33) und C₃H₃F₂Cl⁺ (m/z 113 bzw. m/z 115). Das Deuterium-Atom stammt daher eindeutig vom α-C-Atom des CD₃OH.^[45,181-184]

Der Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von ionisiertem 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen $5^{+\cdot}$ mit CH_3OH ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Die Effektivität der Gesamtreaktion beträgt 44 %. Damit führt ebenfalls etwa jeder zweite Stoß von $5^{+\cdot}$ mit CH_3OH zur Reaktion.

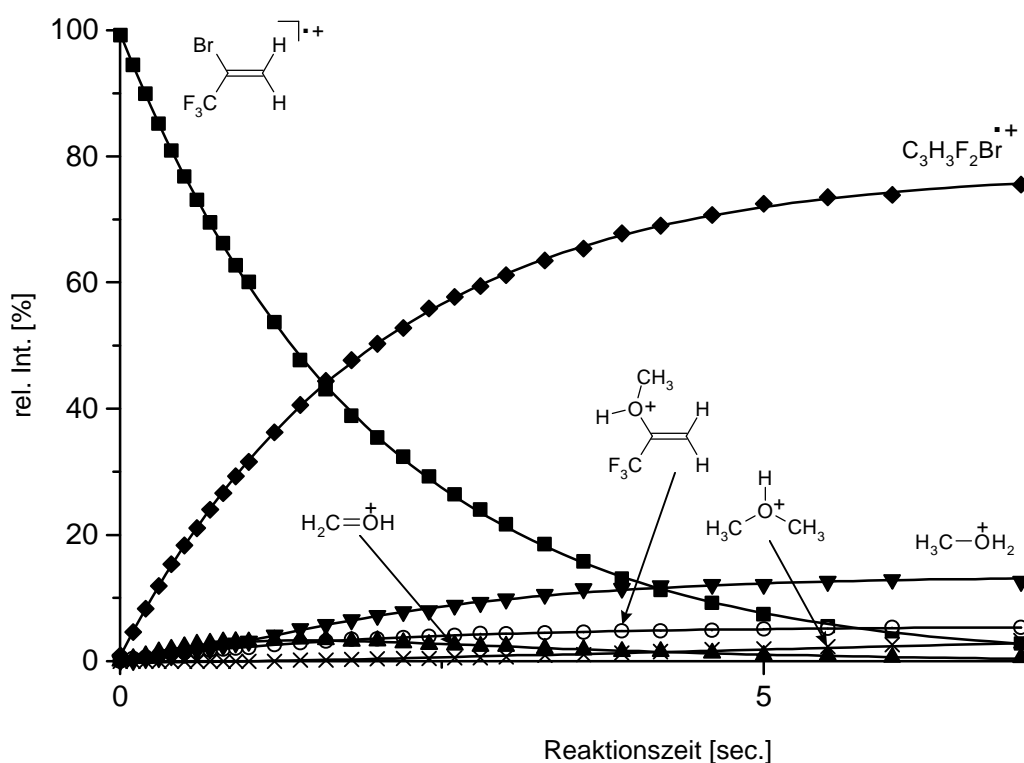


Abbildung 6.8: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $5^{+\cdot}$ mit CH_3OH

Hauptprozeß ist die Bildung der Ionen m/z 156 und m/z 158 mit den jeweiligen Elementzusammensetzungen $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^{79}\text{Br}^{+\cdot}$ bzw. $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^{81}\text{Br}^{+\cdot}$ mit einer relativen Intensität von insgesamt 80 %. Diese entstehen offensichtlich analog wie bei der Reaktion von $4^{+\cdot}$ mit CH_3OH durch Addition mit nachfolgender HF- und CH_2O -Abspaltung aus dem hier ebenfalls energetisch hoch angeregten Markownikow-Addukt **5a(CH₃OH)** oder **5b(CH₃OH)** nach einem Additions-/Eliminierungsmechanismus mit einer H-Wanderung.

Der zweitintensivste Prozeß ist die Hydridtransferreaktion von CH_3OH auf $5^{+\cdot}$, wobei $\text{H}_2\text{C}=\text{OH}^+$, m/z 31, entsteht. Dieses reagiert konsekutiv wie üblich mit Methanol durch Protonentransferreaktion zu CH_3OH_2^+ (m/z 33) und anschließend durch Kondensation mit Methanol unter Wasserabspaltung zu $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}^+$ (m/z 47) weiter.^[45,184-186] Die Summe der relativen Intensitäten von m/z 31, m/z 33 und m/z 47 beträgt 15 %. Die einfache Substitution

des Brom-Atoms durch CH_3OH unter Bildung von $\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_3\text{O}^+$, m/z 127, findet lediglich mit einer relativen Intensität von 5 % statt. Offensichtlich kann die Substitutionsreaktion nicht mit der Bildung von $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{Br}^+$ konkurrieren. Bei der Reaktion des ionisierten Bromethens mit CH_3OH war die Substitutionsreaktion mit einer relativen Intensität von 75 % der dominierende Prozeß, während der Anteil der Hydridübertragungsreaktion und dessen Folgeprozesse lediglich einen Anteil von 25 % aufwies.

Die Reaktion von ionisiertem 3,3,3-Trifluor-2-iodpropen $\mathbf{6}^+$ mit CH_3OH ergibt ein ähnliches Reaktionsverhalten wie bei den anderen 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkationen $\mathbf{4}^+$ und $\mathbf{5}^+$. Der Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $\mathbf{6}^+$ mit CH_3OH ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Die Effektivität der Gesamtreaktion beträgt jedoch nur 0,6 %. Damit verläuft die Reaktion anders als bei Radikalkationen $\mathbf{4}^+$ und $\mathbf{5}^+$ sehr langsam.

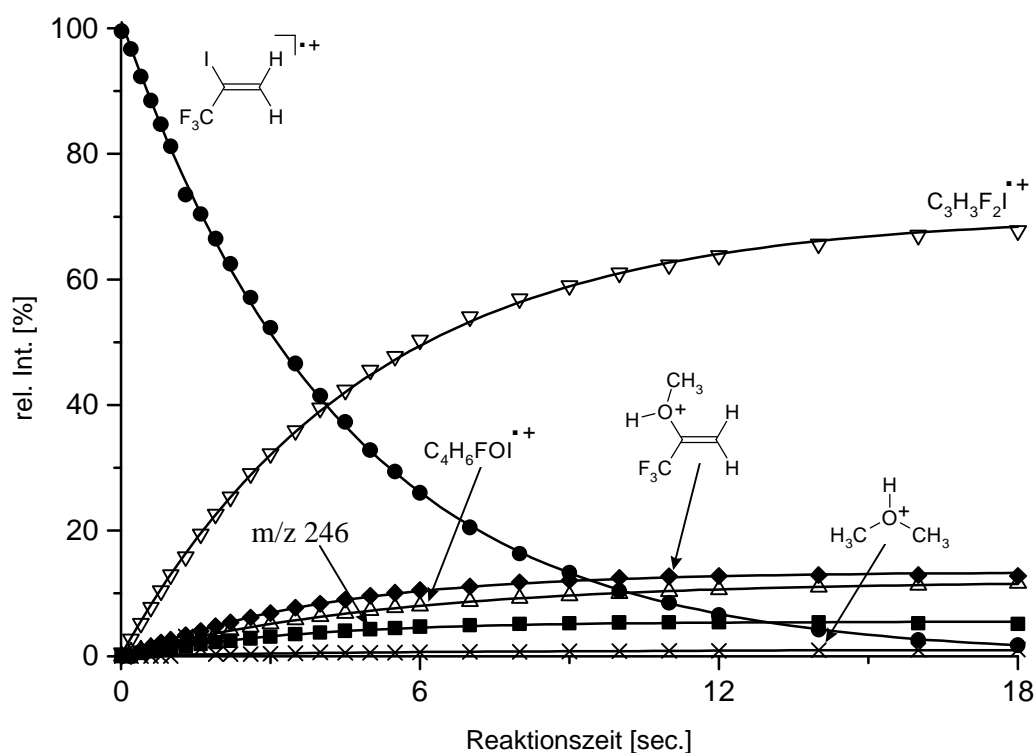


Abbildung 6.9: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $\mathbf{6}^+$ mit CH_3OH

Hauptprozeß ist wiederum die Bildung von $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{I}^+$, m/z 204, mit einer relativen Intensität von 68 %. Auch hier verläuft diese Reaktion über einen Additions-/Eliminierungs-

mechanismus. Dabei wird zunächst das Markownikow-Addukt **6a(CH₃OH)** bzw. **6b(CH₃OH)** gebildet. Nach einer H-Wanderung erfolgt Abspaltung von HF und CH₂O nach dem Mechanismus, der bereits bei der Reaktions von **4⁺** mit CH₃OH beschrieben wurde. Eine weitere Reaktion mit einer relativen Intensität von 13 % ist die Bildung eines Ions m/z 127, das dem Substitutionsprodukt C₄H₆F₃O⁺ entspricht.

Die Hydridübertragungsreaktion unter Bildung des protonierten Methanals, m/z 31, und dessen konsekutiven Folgeprodukte (m/z 33 bzw. m/z 47) findet nur noch mit einer relativen Intensität von 1 % statt. Nachgewiesen ist lediglich das zweite Konsekutivprodukt C₂H₇O⁺, m/z 47. Die Vorläufer-Ionen (m/z 31 bzw. m/z 33) reagieren offenbar unter diesen Bedingungen so schnell weiter, daß ihre relativen Intensitäten unterhalb der Nachweisgrenze des FT-ICR sind.

Als weiteres Produkt beobachtet man ein Ion m/z 216 mit einer relativen Intensität von 12 % am Ende der Reaktion. Die Elementzusammensetzung entspricht C₄H₆FOI⁺. Die Bildung dieses Ions korrespondiert formal zu einer doppelten Fluor-Atom-Abspaltung oder zum Verlust eines F₂-Moleküls aus dem Markownikow-Addukt **6a(CH₃OH)** bzw. anti-Markownikow-Addukt **6b(CH₃OH)**. Eine einfache Abspaltung eines Fluor-Atoms sowie entsprechende Reaktionen unter Bildung des Ions C₄H₆FOX⁺ (X = -Cl; -Br) wurden nicht beobachtet. Unklar ist, wie die Reaktion abläuft. Beide β-distonischen Addukt-Ionen **6a(CH₃OH)** und **6b(CH₃OH)** sind energetisch hoch angeregt. Die doppelte Abspaltung von Fluor wird wahrscheinlich durch die Überschußenergie in den Addukt-Ionen **6a(CH₃OH)** bzw. **6b(CH₃OH)** vorangetrieben, ist jedoch eine thermodynamisch ungünstige Reaktion. Dieser Prozeß verläuft parallel zur Substitutionsreaktion und ist nahezu genauso intensiv. Offensichtlich finden in den Addukt-Ionen mehrere Umlagerungen statt, bevor C₄H₆FOI⁺ entsteht.

Ein weiteres Produkt-Ion ist das Ion m/z 246, daß mit einer relativen Intensität von 6 % am Ende der Reaktion gebildet wird. Dieses Ion entsteht kompetitiv zu m/z 216, m/z 127 und m/z 204. Die Elementzusammensetzung dieses Ions entspricht C₅H₈FO₂I⁺. Die Entstehung und die Struktur dieses Ions sind unklar.

6.4 Berechnung der Reaktionsenthalpien der Reaktionen von 2-Halogenpropen- und 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkationen mit Methanol

Zum besseren Verständnis der Reaktionen von ionisiertem 2-Chlorpropen, 1^+ , 2-Brompropen, 2^+ , 2-Chlor-3,3,3-trifluorpropen, 4^+ , und 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen, 5^+ , mit CH_3OH wurden die jeweiligen Reaktionsenergieprofile mit Hilfe von *ab initio* Rechnungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-31+G(d) erstellt. Dazu wurden die Bildungsenthalpien der Edukte, Produkte und relevanten Intermediate berechnet. Zur weiteren Kontrolle wurden die dabei erhaltenen Geometrien je nach Rechenaufwand der jeweiligen Struktur Einzelpunktrechnungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-311+G(2d,p)//BHandHLYP/6-31+G(d), BHandHLYP/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/6-31+G(d), BHandHLYP/aug-cc-pVTZ//BHandHLYP/6-31+G(d), CCSD(T)/cc-pVDZ//BHandHLYP/6-31+G(d) und CCSD(T)/6-311+G(2d,p)//BHandHLYP/6-31+G(d) unterzogen (Kapitel 12.2). Das Reaktionssystem von $1^+/\text{CH}_3\text{OH}$ wurde eingehend untersucht, indem verschiedene mögliche Übergangszustände berücksichtigt wurden. Die mit BHandHLYP/6-31+G(d) erhaltenen Geometrien, die potentiellen Energien, die Nullpunktsschwingungsenergien, die Energiebeiträge bei 298 K, die kleinsten Schwingungsfrequenzen und die S^2 -Werte sind ebenfalls im Anhang (Kapitel 12.2) aufgeführt. Die Berechnung der Bildungsenthalpien $H^{298\text{K}}$ erfolgt nach Gleichung (3.14). Als relativer Bezugspunkt zur Berechnung der Reaktionsenthalpie bzw. der Differenzen der Bildungsenthalpien wurde die Summe der Enthalpien des jeweiligen Halogenalken-Radikalkations und CH_3OH verwendet.

Die auf diese Weise berechneten Reaktionsenergieprofile von 1^+ mit CH_3OH sind in Abbildung 6.10-6.12 dargestellt. Das globale Potentialminimum entlang des Reaktionsenergieprofils (Abbildung 6.10) ist das Markownikow-Addukt $1a(\text{CH}_3\text{OH})$. Dieses entsteht durch nukleophilen Angriff des CH_3OH auf das C1-Atom von 1^+ . Ein weiteres Potentialminimum ist das anti-Markownikow-Addukt $1b(\text{CH}_3\text{OH})$, das durch nukleophilen Angriff des CH_3OH auf das C2-Atom von 1^+ gebildet wird. Beide Addukte sind β -distonische Ionen. Die Differenz der Bildungsenthalpien für die Bildung von $1a(\text{CH}_3\text{OH})$ beträgt -81 kJ/mol, die von $1b(\text{CH}_3\text{OH})$ beträgt -51 kJ/mol und liegt damit um 30 kJ/mol höher. Diese Differenz ist etwas größer als die entsprechende Differenz von 19 kJ/mol der beiden isomeren Addukt-Ionen bei der Reaktion von ionisiertem Chlorethen mit CH_3OH .^[45,184] Dagegen ist die Differenz der Bildungsenthalpien für die Bildung der beiden Addukt-Ionen $1a(\text{NH}_3)$ und $1b(\text{NH}_3)$ von 28 kJ/mol nahezu identisch mit der von $1a(\text{CH}_3\text{OH})$ und $1b(\text{CH}_3\text{OH})$. Dieser Vergleich bestätigt die Regioselektivität bei der Addition von CH_3OH an 1^+ , wobei

energetisch das Markownikow-Addukt bevorzugt wird. Der Methylsubstituent hat einen signifikanten Einfluß auf die Differenz der Bildungsenthalpien des Markownikow- und des anti-Markownikow-Addukts von $\mathbf{1}^+$ / NH_3 bzw. $\mathbf{1}^+$ / CH_3OH .

Ein Übergangszustand für eine 1,2-Verschiebung des CH_3OH zwischen $\mathbf{1a}(\text{CH}_3\text{OH})$ und $\mathbf{1b}(\text{CH}_3\text{OH})$ wie bei dem Reaktionssystem $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}^+/\text{CH}_3\text{OH}$ ^[45,184] wurde nicht gefunden. Dagegen wurde ein scheinbarer Übergangszustand für die Addition von CH_3OH an $\mathbf{1}^+$ nach anti-Markownikow gefunden ($\mathbf{1bTS}(\text{CH}_3\text{OH})$). Die Differenz der Bildungsenthalpien beträgt hierfür -52 kJ/mol . Dieser Wert entspricht praktisch der Differenz der Bildungsenthalpien zur Bildung von $\mathbf{1b}(\text{CH}_3\text{OH})$. Dieses bedeutet, daß diese Addition von CH_3OH an $\mathbf{1}^+$ wie bei den übrigen Reaktionssystemen barriereelos erfolgt. Dieses Resultat steht im Einklang mit dem Postulat, daß die Addition von Nukleophilen an ionisierte Alkene allgemein ohne Energiebarriere erfolgt.^[164]

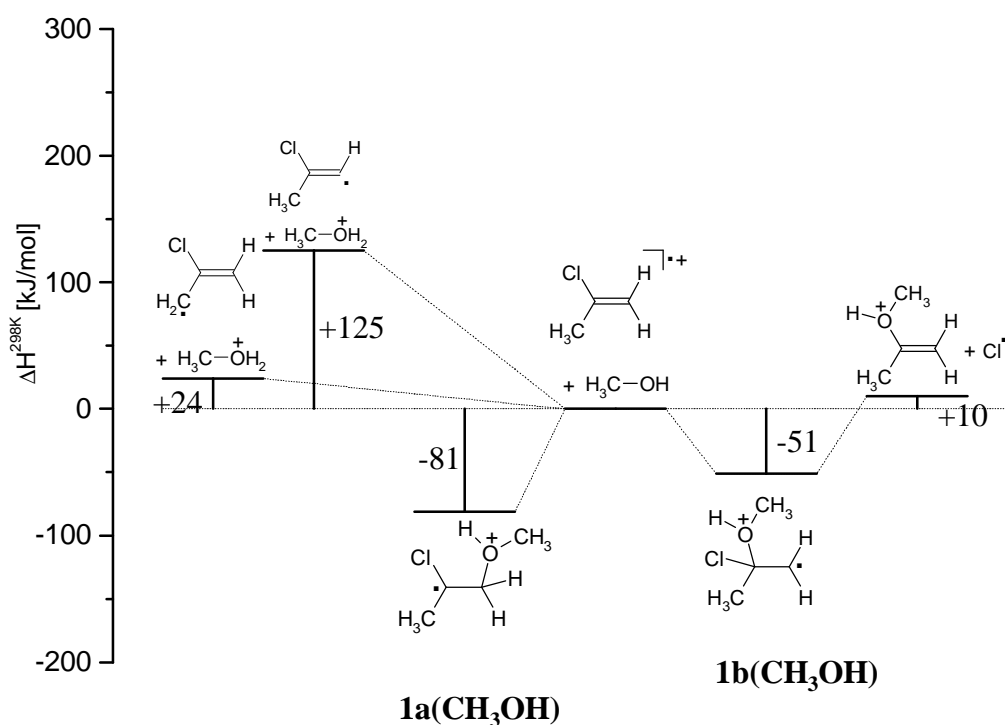


Abbildung 6.10: Reaktionsenergieprofil der Substitutionsreaktion und der Deprotonierungsreaktion von $\mathbf{1}^+$ mit CH_3OH

Energetisch günstig ist die Abspaltung des Chlor-Atoms nur aus der ipso-Position des anti-Markownikow-Addukts, **1b(CH₃OH)**.^[41,45,184] Sie ist wahrscheinlich ebenfalls barriereelos. Dabei entsteht das positiv geladene Substitutionsprodukt. Der Gesamtprozeß ist jedoch nach den Berechnungen mit + 10 kJ/mol endotherm und sollte demnach nicht oder allenfalls sehr langsam erfolgen. Die Protonentransferreaktion von **1⁺** auf CH₃OH ist endotherm. Die Reaktionsenthalpie hierfür beträgt + 24 kJ/mol und ist damit sogar um 14 kJ/mol höher als die der Substitutionsreaktion. Beide Prozesse finden experimentell sehr langsam statt (Abbildung 6.1). Diese endothermen Prozesse können beobachtet werden, weil ein Anteil der Edukte entsprechend der Maxwell-Boltzmann-Verteilung eine höhere kinetische Energie aufweist, die für die Überwindung der Reaktionsenthalpie gebraucht wird.

Obwohl die Protonentransferreaktion endothermer ist als die Substitutionsreaktion, ist diese Reaktion experimentell der Hauptprozeß. Ähnliche Befunde ergeben sich bei der Reaktion von ionisiertem Chlorethen mit CH₃OH.^[45,184] Hier ist zwar die Hydridtransferreaktion mit -6 kJ/mol geringfügig exotherm, ist aber um 13 kJ/mol endothermer als die Substitutionsreaktion und trotzdem der primäre Hauptprozeß. Möglicherweise ergibt die Berechnung des 2-Chlorallyl-Radikals auf dem Niveau BHandHLYP/6-31+G(d) eine zu hohe Bildungsenthalpie, denn die Abschätzung mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen (Tabelle 6.1) ergibt eine Reaktionsenthalpie von -4 kJ/mol. Damit wäre dieser Prozeß geringfügig exotherm, und die abgeschätzte Reaktionsenthalpie erklärt das tatsächliche Reaktionsverhalten. Bei der Reaktion von **1⁺** mit CH₃OH findet die Protonentransferreaktion vermutlich nicht über einen entropisch anspruchsvollen Additions-/Eliminierungsmechanismus statt, sondern als direkter Protonentransfer aus der aciden Methylgruppe. Daraus folgt, daß es keine Energiebarrieren gibt, die die Protonentransferreaktion erschweren.

Die Bildung von O-methyliertem Aceton als Substitutionsprodukt von **1⁺** ergibt eine Reaktionsenthalpie von -134 kJ/mol. Dieser Reaktionsverlauf ist damit um 144 kJ/mol energetisch günstiger als die in Abbildung 6.10 diskutierte Bildung des O-protonierten Propenylethers. Sie erfordert jedoch eine zusätzliche 1,3-H-Wanderung in einem der β -distonischen Addukt-Ionen. Das hierfür berechnete Reaktionsenergieprofil ist in Abbildung 6.11 dargestellt.

Ein Bildungsweg ausgehend vom **1b(CH₃OH)** über den Übergangszustand **1d(CH₃OH)** ergibt **1e(CH₃OH)**. **1e(CH₃OH)** liefert nach Abspaltung des Chlor-Atoms O-methyliertes Aceton. Die Differenz der Bildungsenthalpien des Übergangszustands **1d(CH₃OH)** beträgt +67 kJ/mol und die von **1e(CH₃OH)** -67 kJ/mol. Da die Bildung von **1e(CH₃OH)** eine so

hohe Aktivierungsbarriere erfordert, kann die Substitutionsreaktion von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ mit CH_3OH unter Bildung des O-methylierten Acetons ausgeschlossen werden.

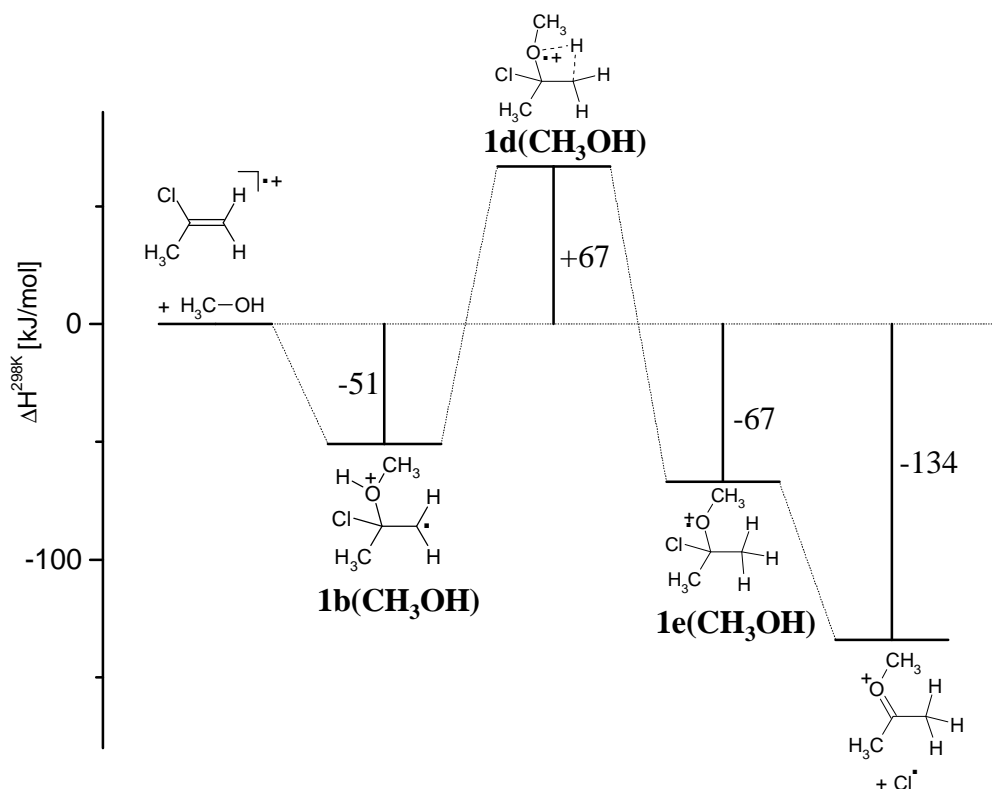


Abbildung 6.11: Reaktionsenergieprofil zur Bildung von O-methyliertem Aceton

Die Reaktionsenthalpie der Hydridtransferreaktion wird mit +42 kJ/mol für das 2-Chlor-2-propyl-Radikal bzw. +65 kJ/mol für das 2-Chlor-1-propyl-Radikal sehr endotherm berechnet, sie wird experimentell auch nicht beobachtet. Im Gegensatz dazu ist dieser Prozeß bei der Reaktion von ionisiertem Chlorethen mit CH_3OH mit -6 kJ/mol insgesamt geringfügig exotherm.^[45,184] Offenbar wird $\mathbf{1}^{\cdot+}$ durch die elektronenschiebende CH_3 -Gruppe im Vergleich zum Chlorethen-Radikalkation signifikant stabilisiert.

Für die Umlagerung des Addukt-Ions $\mathbf{1a}(\text{CH}_3\text{OH})$ in $\mathbf{1g}(\text{CH}_3\text{OH})$ wurde ein Übergangszustand, $\mathbf{1f}(\text{CH}_3\text{OH})$, gefunden (Abbildung 6.12a). $\mathbf{1g}(\text{CH}_3\text{OH})$ ergibt nach Abspaltung von $\text{H}_2\text{C}=\text{OH}^+$ das 2-Chlor-1-propyl-Radikal. Die Differenz der Bildungsenthalpien des Übergangszustands $\mathbf{1f}(\text{CH}_3\text{OH})$ beträgt +62 kJ/mol und die von $\mathbf{1g}(\text{CH}_3\text{OH})$ -29 kJ/mol. Auch dieser Reaktionsweg kann daher ausgeschlossen werden.

Der Übergangszustand für die Umlagerung des Addukt-Ions $\mathbf{1b}(\text{CH}_3\text{OH})$ zu $\mathbf{1i}(\text{CH}_3\text{OH})$ konnte auf dem UHF/6-31+G(d), nicht jedoch auf dem BHandHLYP/6-31+G(d) Niveau lokalisiert werden. Die auf dem Niveau UHF/6-31+G(d) erhaltene relative Enthalpie von

1h(CH₃OH) ist um 29 kJ/mol kleiner als die von **1d(CH₃OH)**. Dieser Differenzbetrag wird von der mit BHandHLYP/6-31g(d) berechneten relativen Enthalpie von **1d(CH₃OH)** abgezogen. Man erhält für **1h(CH₃OH)** eine abgeschätzte Differenz der Bildungsenthalpie von +33 kJ/mol. Die relative Bildungsenthalpie von **1i(CH₃OH)** beträgt -32 kJ/mol. **1i(CH₃OH)** ergibt nach Abspaltung von H₂C=OH⁺ das 2-Chlor-2-propyl-Radikal (Abbildung 6.12b). Diese Reaktion kann wegen der Energiebarriere ausgeschlossen werden.

Diese Energiebarrieren, verursacht durch **1d(CH₃OH)** oder **1h(CH₃OH)**, schließen auch den vorgeschlagenen Mechanismus für den H/D-Austausch (Schema 6.5) und die Bildung des Ions C₄H₅D₄O⁺ aus. Die Reaktionsenthalpie für das vorgeschlagene Substitutionsprodukt, O-protoniertes 3-Methoxyprop-1-en, ist mit +4 kJ/mol berechnet worden und damit sogar um +6 kJ/mol energetisch günstiger als das Substitutionsprodukt, entstanden durch Chlorabspaltung aus **1b(CH₃OH)**. Der Mechanismus für den H/D-Austausch und die Bildung des Ions C₄H₅D₄O⁺ bleiben daher unklar.

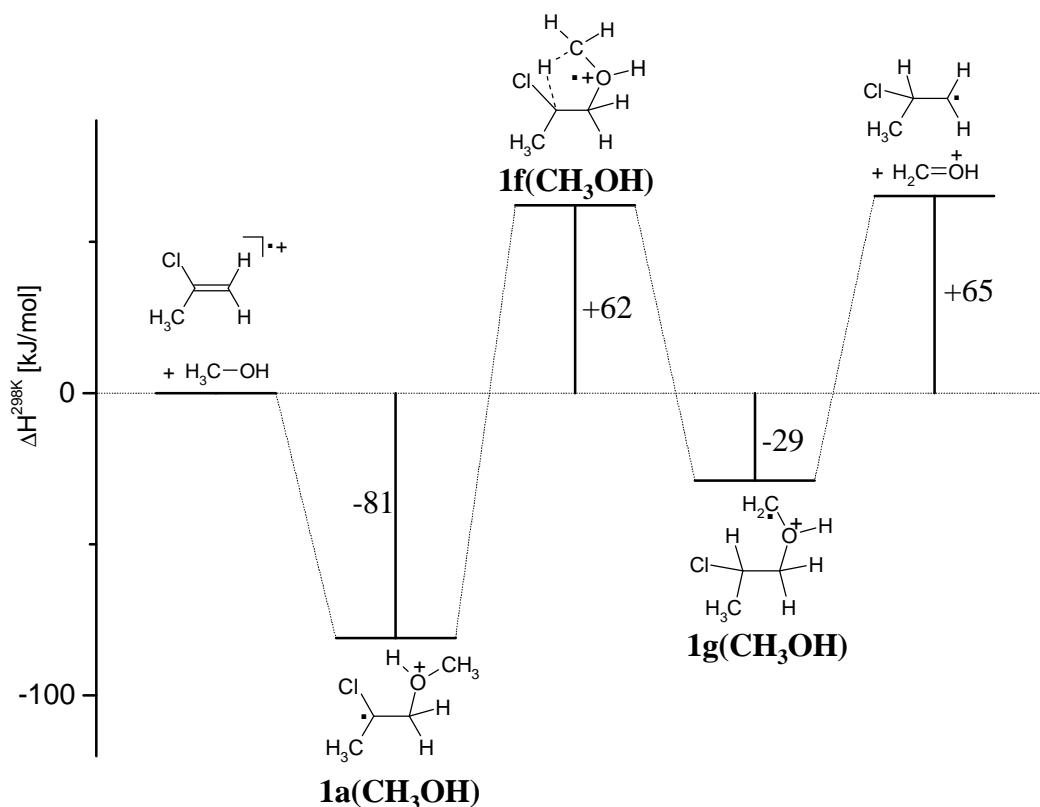


Abbildung 6.12a: Reaktionsenergieprofil der Hydrid-
übertragung von CH₃OH auf **1⁺** über **1a(CH₃OH)**

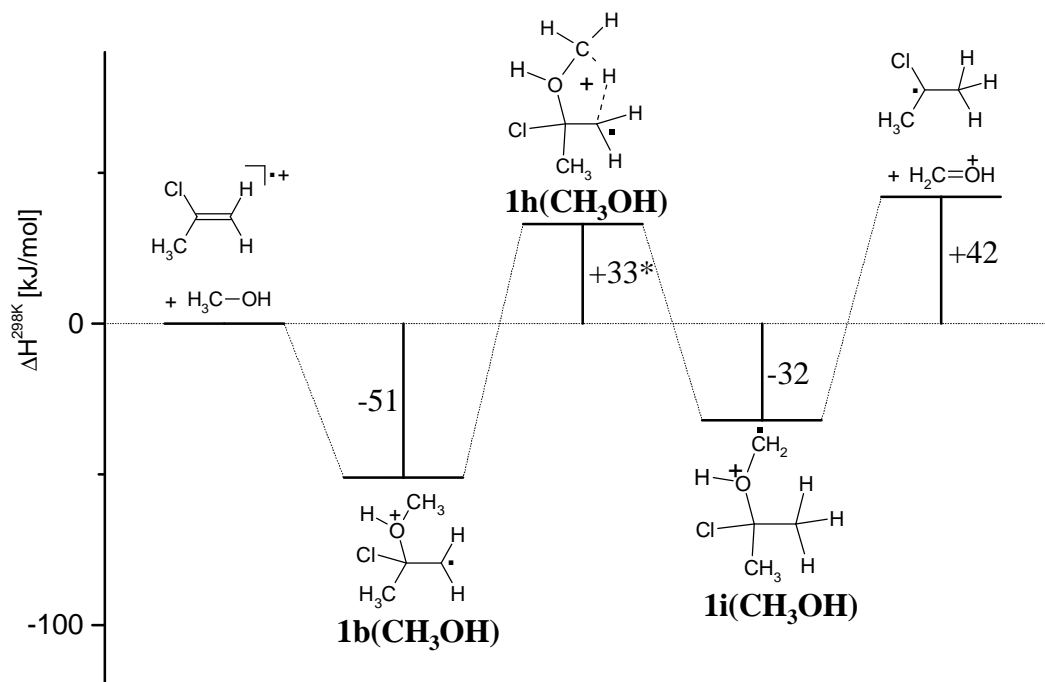


Abbildung 6.12b: Reaktionsenergieprofil der Hydridübertragung von CH₃OH auf 1⁺ über 1b(CH₃OH) (* abgeschätzter Wert; siehe Text)

Das Reaktionsenergieprofil der Reaktion von 2⁺ mit CH₃OH ist in Abbildung 6.13 dargestellt. Globales Potentialminimum entlang des Reaktionsenergieprofils ist das Markownikow-Addukt 2a(CH₃OH). Die entsprechende Differenz der Bildungsenthalpien beträgt -79 kJ/mol. Ein weiteres energetisch niedriges Potentialminimum ist das anti-Markownikow-Addukt 2b(CH₃OH), das eine entsprechende Differenz der Bildungsenthalpien von -50 kJ/mol aufweist. Die nukleophile Addition des CH₃OH ist nach diesen Berechnungen regioselektiv, wobei die Bildung von 2a(CH₃OH) bevorzugt ist. Die Differenz der Bildungsenthalpien von 2a(CH₃OH) bzw. 2b(CH₃OH) entspricht praktisch der von 1a(CH₃OH) bzw. 1b(CH₃OH), wie dieses bereits für das Reaktionssystem von 1⁺ bzw. 2⁺ mit NH₃ beobachtet wurde. Die Substitutionsreaktion erfolgt aus dem Addukt-Ion 2b(CH₃OH), welches wie bei dem Reaktionssystem 1⁺/CH₃OH durch direkte Addition und nicht durch Umlagerung von 2a(CH₃OH) gebildet werden muß.

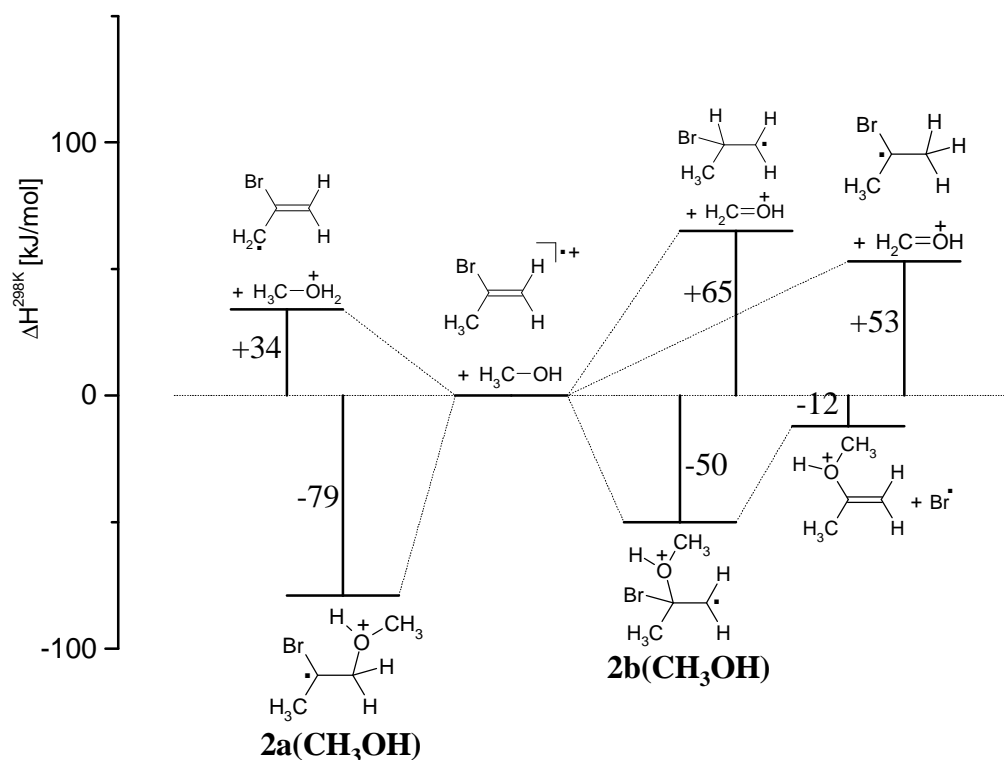


Abbildung 6.13: Reaktionsenergieprofil von 2^+ mit CH_3OH

Die Hydridübertragungsreaktion ist dagegen endotherm mit einer Reaktionsenthalpie von $+53 \text{ kJ/mol}$ bzw. $+65 \text{ kJ/mol}$ je nach Struktur des entstehenden Radikals. Die Protonentransferreaktion unter Bildung des 2-Bromallyl-Radikals und protonierten Methanol wird mit $+34 \text{ kJ/mol}$ als ebenfalls endotherm berechnet und ist um 10 kJ/mol endothermer als bei der entsprechenden Reaktion von 1^+ mit CH_3OH . Die Reaktionsenthalpie der Substitutionsreaktion ist bei $2^+/\text{CH}_3\text{OH}$ mit -12 kJ/mol signifikant exothermer als bei $1^+/\text{CH}_3\text{OH}$ und wird experimentell als einziger, jedoch langsamer Prozeß beobachtet.

Diese theoretischen Berechnungen stehen somit im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen bei $2^+/\text{CH}_3\text{OH}$. Weiterhin geben die berechneten Reaktionsenergieprofile auch die experimentell gefundenen Unterschiede bei der Reaktion von 1^+ oder 2^+ mit CH_3OH wieder.

Das Reaktionsenergieprofil von 4^{+} mit CH_3OH ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Das globale Potentialminimum entlang des Reaktionsenergieprofils ist nach den Berechnungen wieder das Markownikow-Addukt **4a(CH₃OH)**. Die Differenz der Bildungsenthalpien für seine Bildung beträgt -141 kJ/mol und ist damit um 60 kJ/mol erheblich negativer als bei **1a(CH₃OH)**. Diese Differenz ist nahezu identisch mit der entsprechenden Differenz von **1a(NH₃)** und **4a(NH₃)**. Die Differenz der Bildungsenthalpien des Markownikow-Addukts **4a(CH₃OH)** und anti-Markownikow-Addukts **4b(CH₃OH)** beträgt 38 kJ/mol, wobei die Bildung des Markownikow-Addukts energetisch bevorzugt ist. Dieser Unterschied weist wieder auf eine Regioselektivität der Addition hin. Der Einfluß der stark elektronenziehenden Trifluormethylgruppe bewirkt offensichtlich eine Destabilisierung von 4^{+} und damit eine signifikant größere Exothermizität bei der Bildung von **4a(CH₃OH)** und **4b(CH₃OH)**.

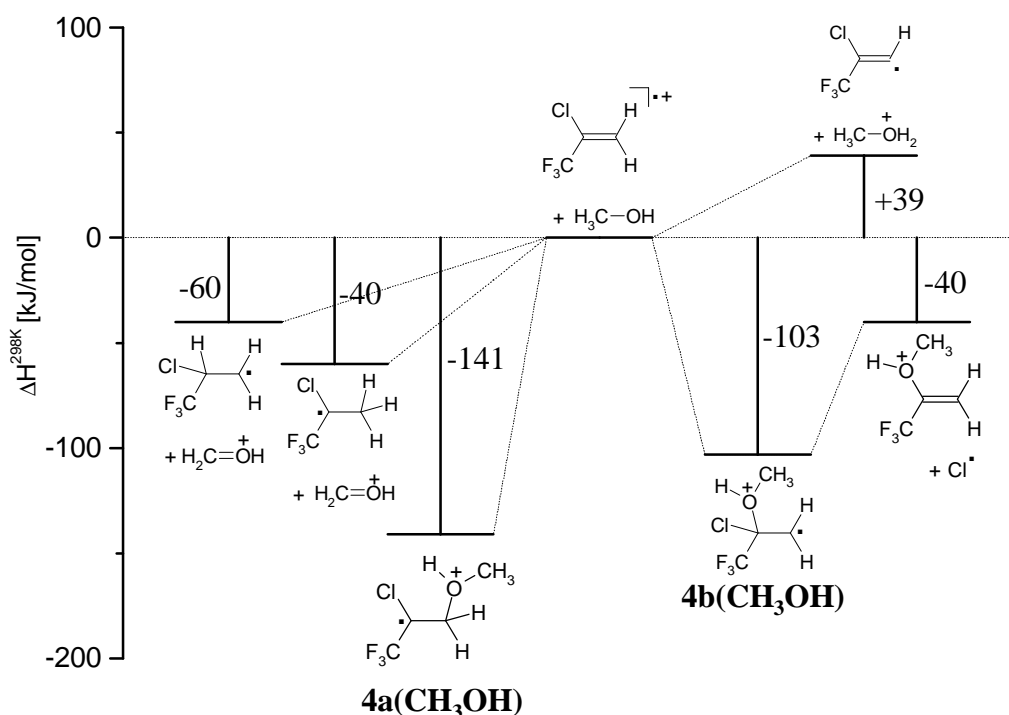


Abbildung 6.14: Reaktionsenergieprofil von 4^{+} mit CH_3OH

Der Protonentransfer wird mit $+39$ kJ/mol als sehr endotherm berechnet. Dieses ist verständlich, da das Proton von einer vinyllischen Position abgelöst werden muß und kein Allyl-Radikal entstehen kann. Dagegen ergibt sich die Hydridaustauschreaktion unabhängig von der Struktur des dabei entstehenden Radikals als erheblich exotherm (Abbildung 6.14). Die Substitutionsreaktion wird ebenfalls mit -40 kJ/mol als exotherm berechnet. Nicht

berechnet wurde die Reaktionsenthalpie der Bildung von $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}^+$, HF und CH_2O , da der genaue Bildungsweg und die Struktur von $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}^+$ nicht bekannt sind.

Auch bei der Reaktion von $\mathbf{4}^+$ mit CH_3OH werden die experimentellen Ergebnisse durch die theoretischen Berechnungen größtenteils bestätigt. Die Protonentransferreaktion wird als endothermer Prozeß experimentell nicht beobachtet. Dagegen ist die Hydridtransferreaktion sehr exotherm und wird bei der Reaktion von $\mathbf{4}^+$ mit CH_3OH auch als intensiver Prozeß beobachtet. Die exotherme Substitutionsreaktion wird jedoch überraschend experimentell nicht beobachtet, sondern als Hauptreaktion die Bildung von $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}^+$. Auch hier stellt sich wieder die Frage, ob dieser Prozeß und die Hydridübertragungsreaktion aus den energetisch hoch angeregten β -distonischen Addukt-Ionen $\mathbf{4a}(\text{CH}_3\text{OH})$ bzw. $\mathbf{4b}(\text{CH}_3\text{OH})$ erfolgen. Ein möglicher Reaktionsmechanismus dafür wurde bereits in Kapitel 6.3 diskutiert. Dabei findet eine Wasserstoffverschiebung vom CH_3OH -Substituenten des $\mathbf{4a}(\text{CH}_3\text{OH})$ auf die Radikalstelle dieses β -distonischen Ions statt. Mit Hilfe der Überschußenergie in diesem Addukt-Ion $\mathbf{4a}(\text{CH}_3\text{OH})$ können nun Folgerreaktionen vorangetrieben werden, wie beispielsweise die kombinierte Abspaltung von HF und CH_2O . Die Struktur des dabei gebildeten $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}^+$ entspräche demnach ionisiertem 2-Chlor-1,1-difluorprop-1-en. Da die Bildung von HF und CH_2O energetisch günstig ist, ist der Gesamtprozeß der Bildung von $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}^+$ sehr exotherm. Eventuelle Energiebarrieren können keinen hohen Einfluß haben, da dieser Prozeß schnell erfolgt.

Auch bei $\mathbf{5}^+/\text{CH}_3\text{OH}$ bestätigen die theoretischen Berechnungen im wesentlichen die experimentellen Ergebnisse. Das Reaktionsenergieprofil der Reaktion von $\mathbf{5}^+$ mit CH_3OH ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Globales Potentialminimum entlang des Reaktionsenergieprofils ist die Bildung des Markownikow-Addukts $\mathbf{5a}(\text{CH}_3\text{OH})$ mit einer Differenz der Bildungsenthalpien von -128 kJ/mol. Die CH_3OH -Addition ist damit um 49 kJ/mol exothermer als bei der Bildung von $\mathbf{2a}(\text{CH}_3\text{OH})$. Ein ebenfalls energetisch niedrig liegendes Potentialminimum ist das anti-Markownikow-Addukt $\mathbf{5b}(\text{CH}_3\text{OH})$. Die Differenz der Bildungsenthalpien von $\mathbf{5b}(\text{CH}_3\text{OH})$ beträgt -93 kJ/mol. Die Differenz der Bildungsenthalpien von $\mathbf{5a}(\text{CH}_3\text{OH})$ und $\mathbf{5b}(\text{CH}_3\text{OH})$ beträgt 35 kJ/mol und entspricht somit etwa den entsprechenden Differenzen von $\mathbf{4a}(\text{CH}_3\text{OH})$ und $\mathbf{4b}(\text{CH}_3\text{OH})$, $\mathbf{2a}(\text{CH}_3\text{OH})$ und $\mathbf{2b}(\text{CH}_3\text{OH})$ sowie $\mathbf{5a}(\text{NH}_3)$ und $\mathbf{5b}(\text{NH}_3)$.

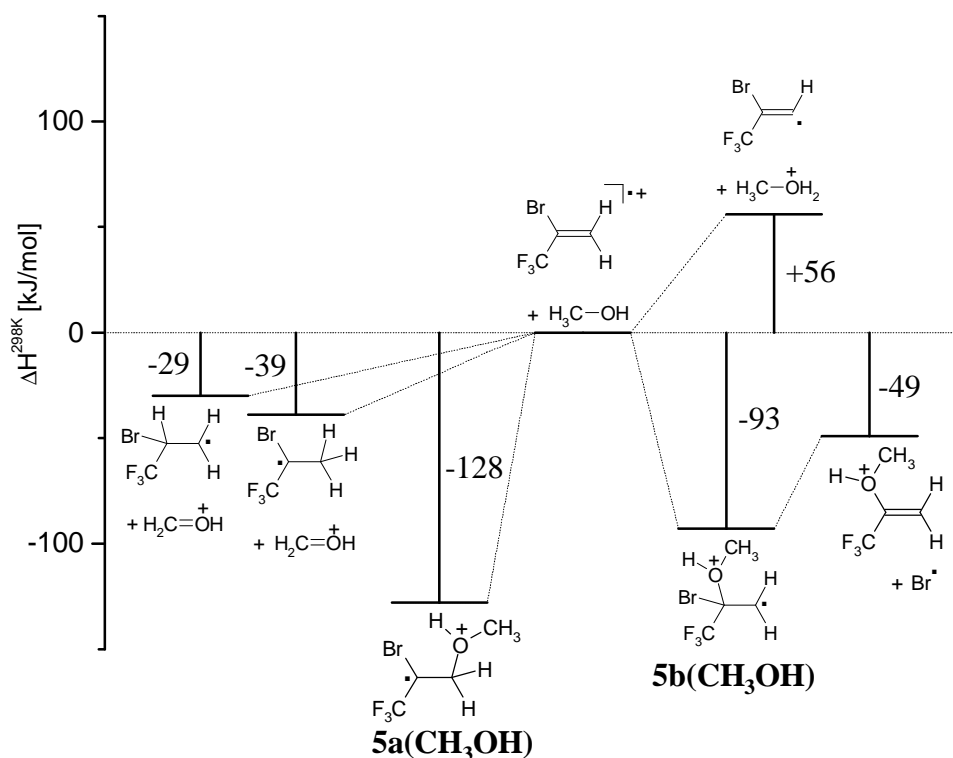


Abbildung 6.15: Reaktionsenergieprofil von 5^+ mit CH_3OH

Die Protonenübertragungsreaktion bei der Reaktion von 5^+ mit CH_3OH ergibt sich nach den Berechnungen mit $+56 \text{ kJ/mol}$ als noch endothermer als bei der entsprechenden Reaktion von 4^+ . Sie wird experimentell auch nicht beobachtet. Die Hydridübertragungsreaktion ist dagegen unabhängig von der Struktur des entstehenden Radikals exotherm, wenn auch geringer als bei $4^+/\text{CH}_3\text{OH}$. Dabei werden protoniertes Methanal und entweder das 2-Brom-1,1,1-trifluor-3-propyl-Radikal ($\Delta H_r = -29 \text{ kJ/mol}$) oder das 2-Brom-1,1,1-trifluor-2-propyl-Radikal ($\Delta H_r = -39 \text{ kJ/mol}$) gebildet. Dieser Prozeß kann bei der Reaktion von 5^+ mit CH_3OH experimentell beobachtet werden, ist jedoch nicht so intensiv wie bei der Reaktion von 4^+ mit CH_3OH .

Ebenfalls als exotherm wird die Substitutionsreaktion berechnet, mit einer Reaktionsenthalpie von -49 kJ/mol . Das ist geringfügig mehr als bei dem Reaktionssystem $4^+/\text{CH}_3\text{OH}$. Dieser Prozeß wurde mit geringer Intensität beobachtet, kann aber nur mäßig mit der Bildung von $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{Br}^+$ konkurrieren, der noch vorherrschender ist als bei $4^+/\text{CH}_3\text{OH}$. Die Reaktionsenthalpie der Bildung von $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{Br}^+$, HF und CH_2O wurde nicht berechnet, da der genaue Bildungsweg und die Struktur von $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{Br}^+$ nicht bekannt sind.

Die mit BHandHLYP erhaltenen Geometrien wurden Einzelpunktrechnungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-311+G(2d,p)//BHandHLYP/6-31+G(d), BHandHLYP/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/6-31+G(d), BHandHLYP/aug-cc-pVTZ//BHandHLYP/6-31+G(d), CCSD(T)/cc-pVDZ//BHandHLYP/6-31+G(d) und CCSD(T)/6-311+G(2d,p)//BHandHLYP/6-31+G(d) unterzogen.

Die berechneten Reaktionsenthalpien für die Substitutions-, Hydridtransfer- und Deprotonierungsreaktion sowie die Differenzen der Bildungsenthalpien des Markownikow-Addukts und des anti-Markownikow-Addukts von CH_3OH an die Halogenalken-Radikalkationen $\mathbf{1}^+$, $\mathbf{2}^+$, $\mathbf{4}^+$ bzw. $\mathbf{5}^+$ sind bei Rechnungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-311+G(2d,p)//BHandHLYP/6-31+G(d), BHandHLYP/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/6-31+G(d) und BHandHLYP/aug-cc-pVTZ//BHandHLYP/6-31+G(d) praktisch identisch oder zumindest sehr ähnlich, während die auf dem Niveau CCSD(T)/6-311+G(2d,p)//BHandHLYP/6-31+G(d) berechneten Reaktionsenthalpien und Differenzen der Bildungsenthalpien geringfügig größer sind als bei den zuvor genannten Methoden. Dagegen weichen die auf dem Niveau CCSD(T)/cc-pVDZ//BHandHLYP/6-31+G(d) berechneten Reaktionsenthalpien und Differenzen der Bildungsenthalpien meistens signifikant von den Werten ab, die mit den übrigen Methoden berechnet wurden. Offensichtlich haben diffuse Basissatzfunktionen auf die berechnete Bildungsenthalpie einen erheblichen Einfluß. Da im Basissatz cc-pVDZ diffuse Basissatzfunktionen nicht enthalten sind, ist diese Methode für den vorliegenden Fall nicht gut geeignet. Die zuverlässigsten Ergebnisse liefert sehr wahrscheinlich die Methode CCSD(T)/6-311+G(2d,p)//BHandHLYP/6-31+G(d).

Die Einzelpunktrechnungen verstärken die Aussagen über die Reaktionsenergieprofile, die mit der Methode BHandHLYP/6-31+G(d) erhalten wurden. Die berechneten Reaktionsenthalpien und Differenzen der Bildungsenthalpien sind jetzt meistens etwas größer, so daß die Reaktionsenthalpien der Substitutions- und Hydridtransferreaktion sowie die Deprotonierungsreaktion jeweils noch endothermer werden.

Anhand der zuvor beschriebenen *ab initio* Berechnungen (BHandHLYP/6-31+G(d)) der Reaktionsenthalpien der Substitutions-, Hydridtransfer- und Protonentransferreaktion für die Umsetzungen von $\mathbf{1}^+$ bzw. $\mathbf{2}^+$ mit CH_3OH wird eine Abschätzung der Reaktionsenthalpien für die Reaktionen von $\mathbf{1}^+$ und $\mathbf{2}^+$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen durchgeführt (Kapitel 12.3). Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

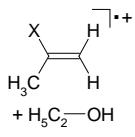
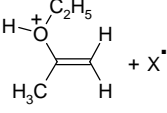
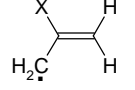
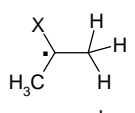
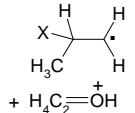
Produkte	Reaktion	X = Cl	X = Br
 $+ \text{H}_3\text{C}_2\text{-OH}$	Edukte	0	0
 $+ \text{X}^\bullet$	Substitution	-5	-27
 $+ \text{H}_3\text{C}_2\text{-OH}_2^+$	Deprotonierung	+2	+12
 $+ \text{H}_4\text{C}_2\text{=OH}^+$	Hydridtransfer	-34	-23
 $+ \text{H}_4\text{C}_2\text{=OH}^+$	Hydridtransfer	-11	-11

Tabelle 6.2: Abgeschätzte Reaktionsenthalpien [kJ/mol] für die Reaktionen von $\mathbf{1}^{\bullet+}$ und $\mathbf{2}^{\bullet+}$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen

Die experimentellen Befunde für die Reaktionssysteme von $\mathbf{1}^{\bullet+}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $\mathbf{2}^{\bullet+}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ stimmen mit diesen Abschätzungen der Reaktionsenthalpien gut überein. Der Protonentransfer von $\mathbf{1}^{\bullet+}$ bzw. $\mathbf{2}^{\bullet+}$ auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ist endotherm. Weiterhin ist die Hydridtransferreaktion bei $\mathbf{1}^{\bullet+}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ exothermer als bei $\mathbf{2}^{\bullet+}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, während die Substitutionsreaktion von $\mathbf{2}^{\bullet+}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ exothermer ist als bei $\mathbf{1}^{\bullet+}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. In der Tat ist die Hydridtransferreaktion bei $\mathbf{1}^{\bullet+}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ der einzige Primärprozeß und die Substitutionsreaktion findet nicht statt, während die Substitutionsreaktion bei dem Reaktionssystem $\mathbf{2}^{\bullet+}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mit geringer relativer Intensität gefunden wurde.

6.5 Reaktionen von Brombuten-Radikalkationen mit Methanol

Bei der Reaktion des trans- und cis-Isomeren vom 2-Brombut-2-en-Radikalkation, $7^{+\cdot}$, mit CH_3OH wurde selbst bei sehr hohem Partialdruck von Methanol in der FT-ICR-Zelle keine Reaktion beobachtet. Die Berechnungen der Reaktionsenthalpien auf dem Niveau BHandHLYP/6-31+G(d) für die Hydridtransfer- und die Protonentransferreaktion und die Abschätzungen mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen ergeben, daß alle diese Prozesse unabhängig von den jeweiligen Isomeren endotherm sind (Kapitel 12.2 und 12.3).

Im Gegensatz zur Reaktion von $7^{+\cdot}$ mit CH_3OH finden bei der Umsetzung vom 1-Brombut-2-en-Radikalkation, $8^{+\cdot}$, mit CH_3OH zwei Prozesse statt. Der eine Prozeß ist die Bildung des Ions m/z 87 mit einer relativen Intensität von 75 %. Kompetitiv erfolgt die Bildung des Ions m/z 86 % mit einer relativen Intensität von 25 %. Der Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $8^{+\cdot}$ mit CH_3OH ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Die Effektivität der Gesamtreaktion beträgt 24 %. Damit führt etwa jeder vierte Stoß von $8^{+\cdot}$ mit CH_3OH zur Reaktion.

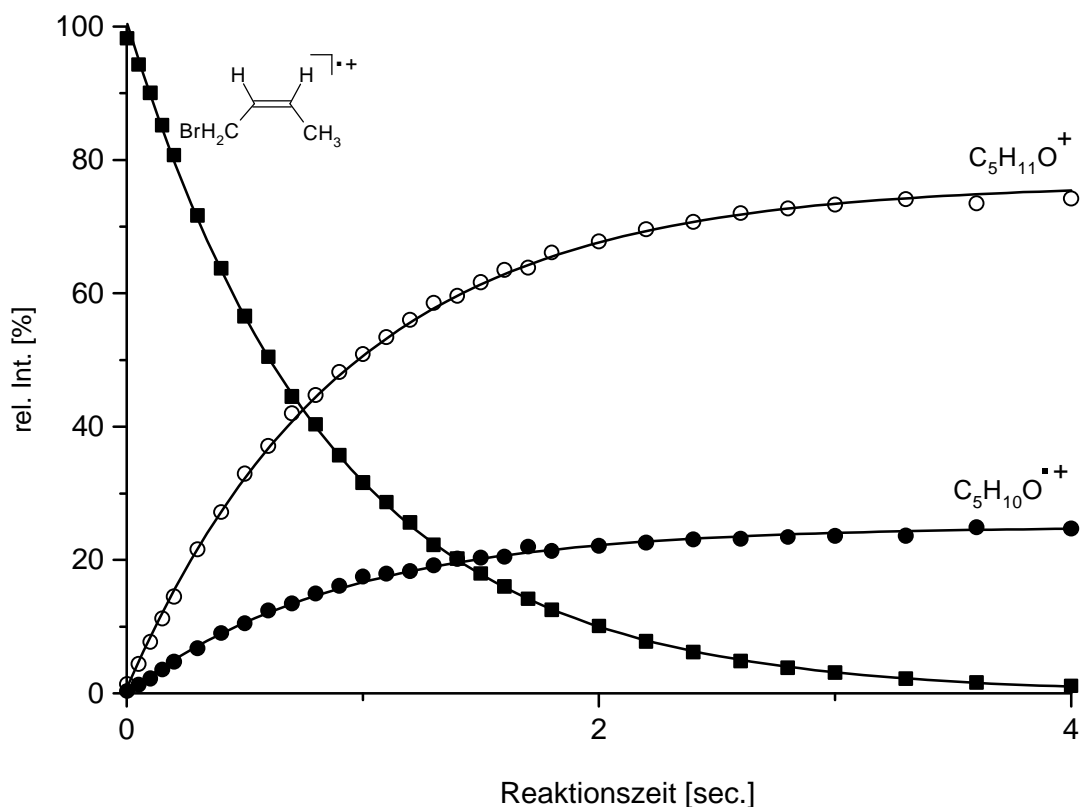
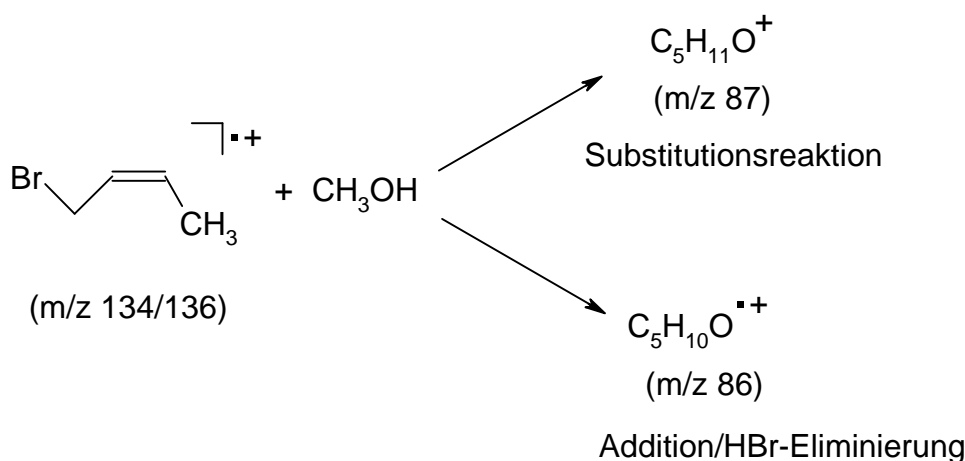


Abbildung 6.16: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $8^{+\cdot}$ mit CH_3OH

Das Ion mit m/z 87 entspricht einer Elementzusammensetzung von $C_5H_{11}O^+$ und entsteht durch Substitution des Brom-Atoms durch CH_3OH . Das Ion m/z 86 entspricht einer Elementzusammensetzung von $C_5H_{10}O^+$. Dieses Ion wird durch HBr-Abspaltung aus dem Markownikow-Addukt **8a(CH₃OH)** bzw. anti-Markownikow-Addukt **8b(CH₃OH)** generiert. Die beiden Reaktionen von 8^+ mit CH_3OH sind in Schema 6.7 aufgeführt.



Schema 6.7: Reaktionen von 8^+ mit CH_3OH

Ebenfalls zwei Prozesse erfolgen bei der Reaktion vom 4-Brombut-1-en-Radikalkation, 9^+ , mit CH_3OH . Der Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 9^+ mit CH_3OH ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Wie bei der Reaktion von 8^+ mit CH_3OH werden auch bei $9^+/CH_3OH$ die Ionen m/z 87 und m/z 86 gebildet, die der Elementzusammensetzung $C_5H_{11}O^+$ bzw. $C_5H_{10}O^+$ entsprechen. Das Verhältnis der relativen Intensitäten von m/z 87 : m/z 86 beträgt hier allerdings 54:46. Die Effektivität der Gesamtreaktion beträgt 13 %. Damit führt nur noch etwa jeder achte Stoß von 9^+ mit CH_3OH zur Reaktion. Die Bildung von m/z 87 ist ebenfalls auf eine Substitution des Brom-Atoms durch CH_3OH zurückzuführen. Das Ion m/z 86 wird wieder durch HBr-Abspaltung aus dem Markownikow-Addukt **9a(CH₃OH)** bzw. anti-Markownikow-Addukt **9b(CH₃OH)** generiert. Die beiden Reaktionen von 9^+ mit CH_3OH sind in Schema 6.8 aufgeführt.

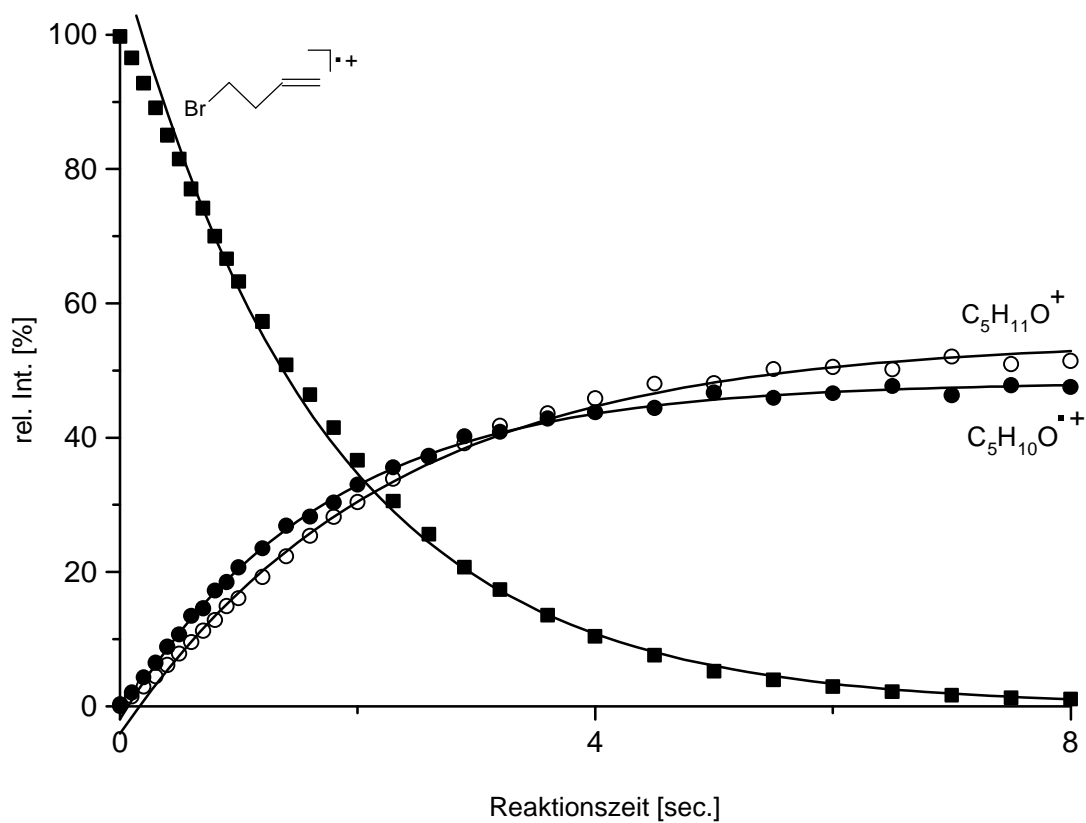
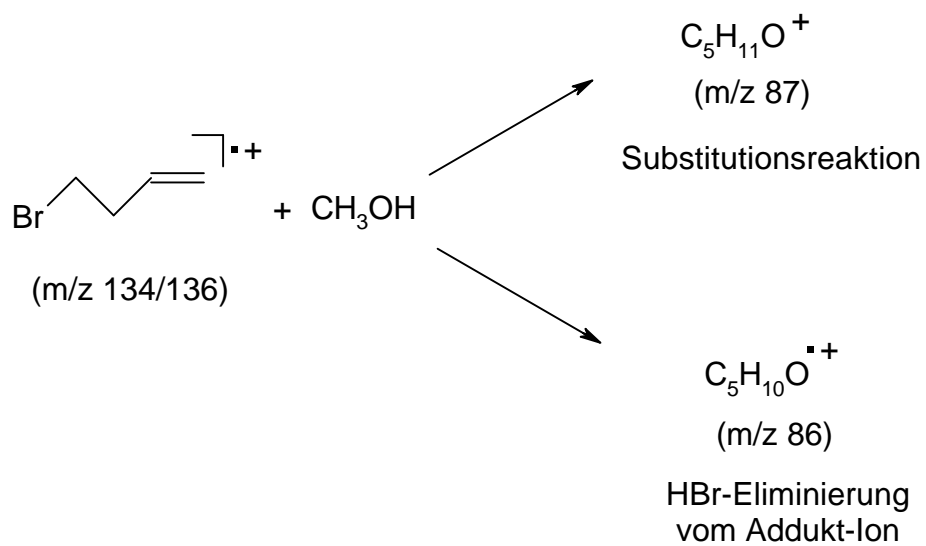


Abbildung 6.17: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von $\mathbf{9}^+$ mit CH_3OH

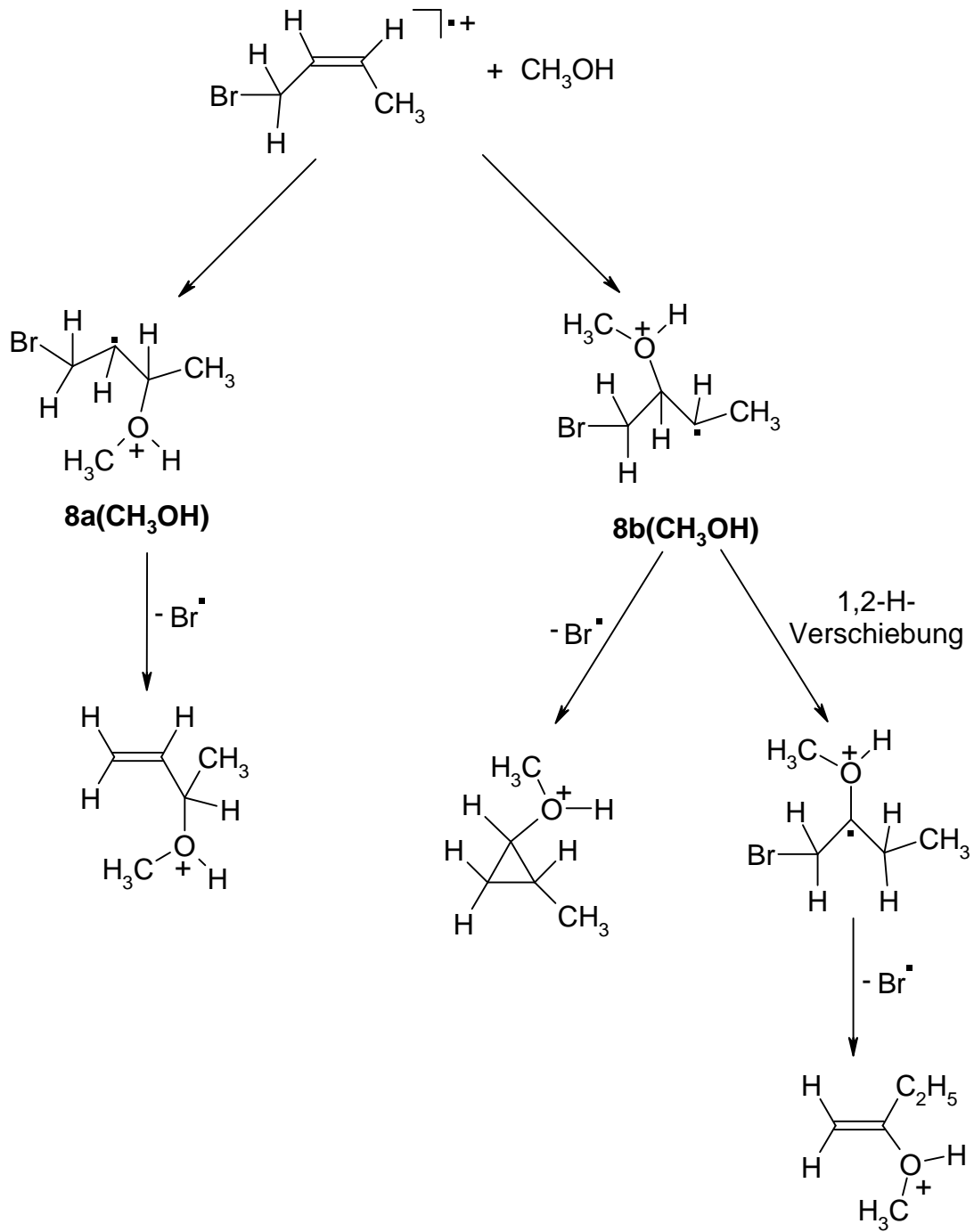


Schema 6.8: Reaktionen von $\mathbf{9}^+$ mit CH_3OH

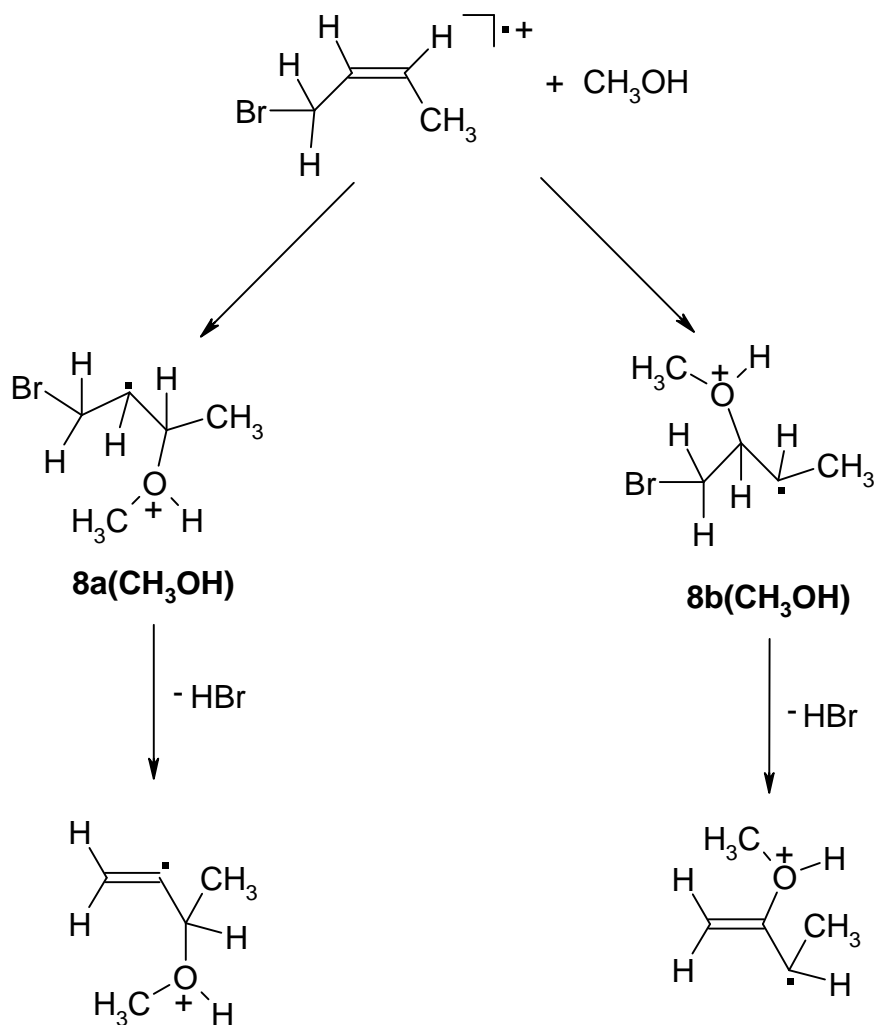
Der Reaktionsmechanismus der Substitution des Brom-Atoms von $\mathbf{8}^+$ durch CH_3OH läßt sich gut über einen Additions-/Eliminierungsmechanismus formulieren. Energetisch begünstigt bei der Addition von CH_3OH an $\mathbf{8}^+$ ist sicherlich wieder das Markownikow-Addukt $\mathbf{8a}(\text{CH}_3\text{OH})$, da dieses bei allen hier durchgeführten *ab initio* Rechnungen gefunden wurde. Im vorliegenden Fall kann die Abspaltung des Brom-Atoms auch aus dem energetisch geringfügig günstigeren Addukt-Ion $\mathbf{8a}(\text{CH}_3\text{OH})$ erfolgen (Schema 6.9), während dieses für die C2- und C3-Monohalogenalken-Radikalkationen nur aus den jeweiligen anti-Markownikow-Addukten möglich ist. Als Substitutionsprodukt ist O-protonierter 3-Methylprop-1-enyl-3-methylether oder O-protonierter 2-Methylcyclopropylmethylether möglich (Schema 6.9). Die Reaktionsenthalpie des O-protonierten 3-Methylprop-1-enyl-3-methylethers ist mit +1 kJ/mol als praktisch thermoneutral abgeschätzt worden (Kapitel 12.3). Die Reaktionsenthalpie des O-protonierten 2-Methylcyclopropylmethylether ist mit +36 kJ/mol abgeschätzt worden (Kapitel 12.3).

Die Hydridtransferreaktion und die Deprotonierungsreaktion wurde unabhängig von der Struktur der entstehenden Radikale und der Isomere der Edukte als endotherm abgeschätzt. (Kapitel 12.3).

Die Bildung des Ions m/z 86 erfolgt durch HBr-Eliminierung aus dem Markownikow-Addukt $\mathbf{8a}(\text{CH}_3\text{OH})$ bzw. anti-Markownikow-Addukt $\mathbf{8b}(\text{CH}_3\text{OH})$ (Schema 6.10). Obwohl HX-Eliminierungen ($\text{X} = \text{Cl}; -\text{Br}$) aus Radikalkationen allgemein exotherm sind, erfordern sie oftmals eine hohe Energiebarriere.^[187,188] Daher kann dieser Prozeß nicht effektiv mit der Substitutionsreaktion konkurrieren.

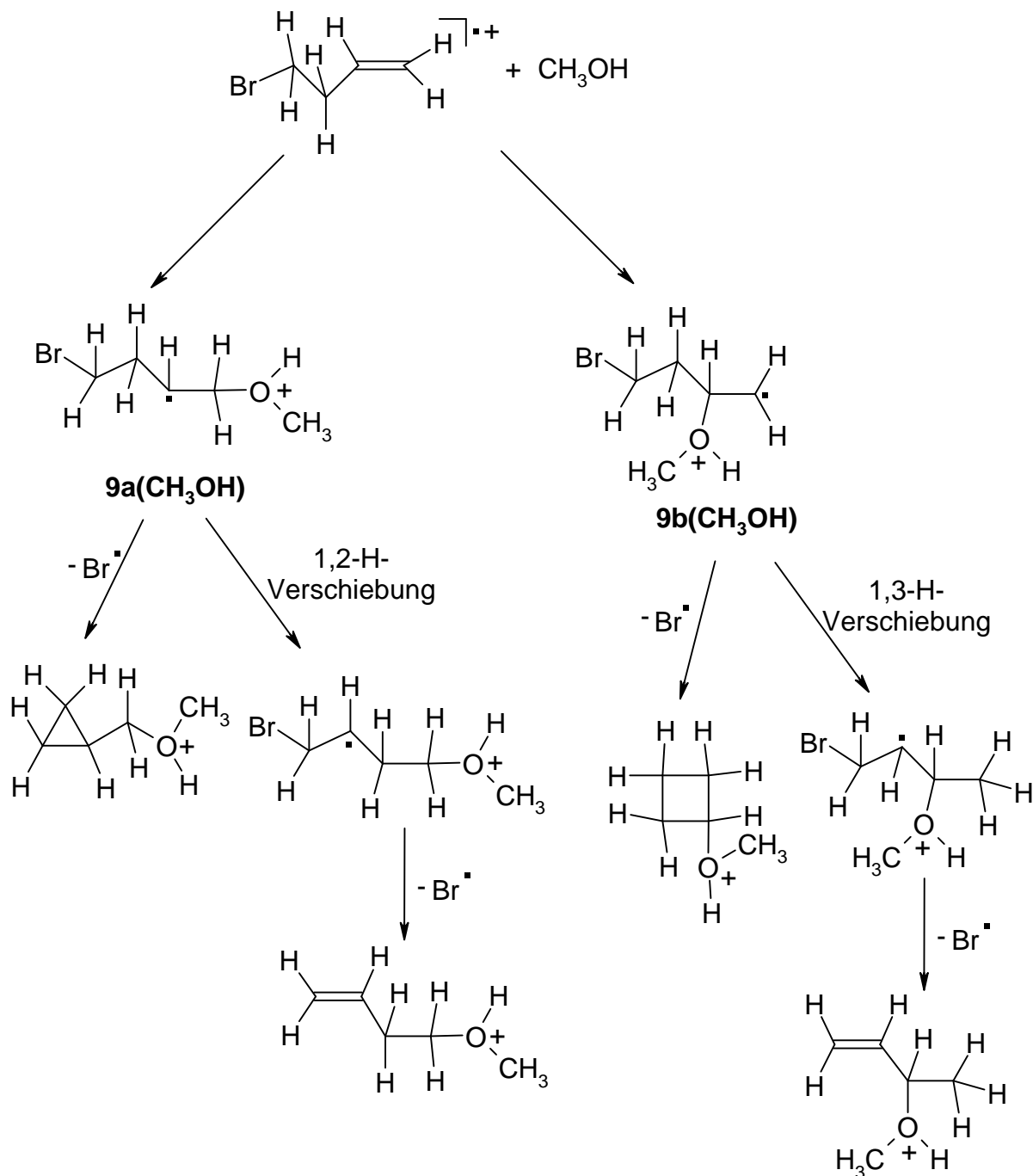


Schema 6.9: Reaktionsmechanismus der Substitution von $\mathbf{8}^+$ und CH_3OH



Schema 6.10: Möglicher Reaktionsmechanismus der HBr-Eliminierung von $\mathbf{8}^{\cdot+}$ und CH_3OH

Der Reaktionsmechanismus der Substitution des Brom-Atoms von $\mathbf{9}^{\cdot+}$ durch CH_3OH lässt sich gleichfalls durch einen Additions-/Eliminierungsmechanismus beschreiben. Die Regio-selektivität der Addition ist hier sicher nicht so ausgeprägt wie bei den anderen Halogenalken-Radikalkationen. Für die Bildung des Ions m/z 87, welches aus der Reaktion von $\mathbf{9}^{\cdot+}$ mit CH_3OH gebildet wird, sind vier isomere Substitutionsprodukte möglich. Aus dem Addukt-Ion $\mathbf{9a(CH_3OH)}$ wird dabei O-protoniertes Ethoxycyclopropan und aus dem Addukt-Ion $\mathbf{9b(CH_3OH)}$ wird O-protoniertes Methoxycyclobutan generiert (Schema 6.11). Beide Reaktionen sind mit -28 kJ/mol bzw. -44 kJ/mol als exotherm abgeschätzt worden.



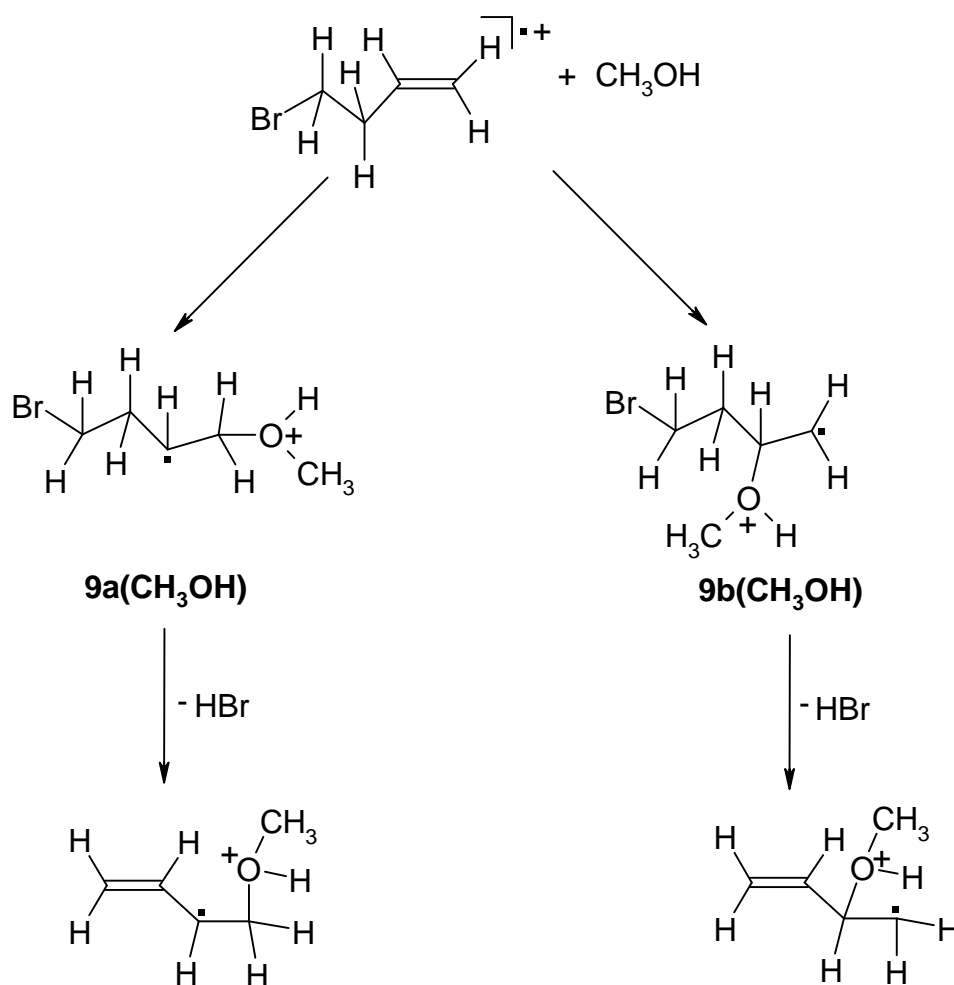
Schema 6.11: Reaktionsmechanismus der Substitutionsreaktion von $\mathbf{9}^+$ und CH_3OH

Möglich ist aber auch, daß H-Wanderungen in den jeweiligen β -dystonischen Addukt-Ionen von $\mathbf{9}^+$ mit CH_3OH erfolgen, wie dieses bereits in Kapitel 4.6 (Schema 4.15) bei $\mathbf{9}^+$ / NH_3 diskutiert wurde. Bei der Reaktion von $\mathbf{9}^+$ und CH_3OH kann analog eine 1,2-H-Wanderung im Addukt-Ion **9a** (CH_3OH) letztendlich zur Bildung von O-protonierten 4-Methoxybut-1-en führen. Dieser Prozeß ist mit -42 kJ/mol als exotherm abgeschätzt worden und ist damit

praktisch genauso exotherm, wie die Bildung des O-protoniertes Methoxycyclobutans. Bemerkenswert ist aber, daß trotzdem die Substitutionsreaktion im Reaktionssystem $9^+/\text{CH}_3\text{OH}$ mit einer Effektivität von 7 % signifikant langsamer ist als bei $8^+/\text{CH}_3\text{OH}$, welches eine Effektivität der Substitutionsreaktion von 18 % aufweist. Offensichtlich ist der Grund dafür die H-Wanderungen in den distonischen Addukt-Ionen.

Die Hydridtransferreaktion ist unabhängig von der Struktur der entstehenden Radikale und der jeweiligen Isomere der Edukte als endotherm abgeschätzt worden (Kapitel 12.3), während die Deprotonierungsreaktion mit -11 kJ/mol exotherm ist (Kapitel 12.3). Letzter Prozeß wird experimentell aber nicht beobachtet.

Die Bildung des Ions m/z 86 erfolgt wieder durch HBr-Eliminierung aus dem Markownikow-Addukt $9a(\text{CH}_3\text{OH})$ bzw. anti-Markownikow-Addukt $9b(\text{CH}_3\text{OH})$ (Schema 6.12). Die Energiebarriere bei diesen HBr-Eliminierungen ist offensichtlich ähnlich hoch, da diese beiden Prozesse jeweils eine Effektivität der Eliminierungsreaktion von 6% aufweisen.



Schema 6.12: Möglicher Reaktionsmechanismus der HBr-Eliminierung von 9^+ und CH_3OH

7. Reaktionen von 2-Chlorethen- und 2-Brompropen-Radikalkationen mit Methylmercaptan

In diesem Kapitel werden die Reaktionen von ionisiertem Chlorethen und 2-Brompropen ($2^{\cdot+}$) mit CH_3SH vorgestellt und diskutiert. Die Ionisierungsenergie vom Methylmercaptan ($\text{IE} = 9,44 \text{ eV}^{[162]}$) ist signifikant kleiner als die von Chlorethen ($\text{IE} = 10,20 \text{ eV}^{[162]}$) und von **2** ($\text{IE} = 9,58 \text{ eV}^{[162]}$). Aus diesen Werten läßt sich die Reaktionsenthalpie für die Umladungsreaktion berechnen (Tabelle 7.1). Mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen sind die Reaktionsenthalpien für die Substitutions-, die Hydridtransfer- und für die Protonentransferreaktion abgeschätzt (Tabelle 7.1) worden. Die isodesmischen Reaktionen werden im Anhang (Kapitel 12.3) erläutert.

	Umladungs- reaktion	Substitutions- reaktion	Hydridtransfer- reaktion	Protonentrans- ferreaktion
Chlorethen- Radikalkation	-73	-89	+3	+32
$2^{\cdot+}$	-14	-82	+62	+15

Tabelle 7.1: Reaktionsenthalpien für die Umladungsreaktion und abgeschätzte Reaktionsenthalpien (für die Substitutions- Hydridtransfer- und Protonentransferreaktion von ionisiertem Chlorethen bzw. $2^{\cdot+}$ und CH_3SH)

Die Substitutionsreaktion ist nach dieser Abschätzung der Reaktionsenthalpie bei Chlorethen-Radikalkation/ CH_3SH mit -89 kJ/mol und bei $2^{\cdot+}/\text{CH}_3\text{SH}$ mit -82 kJ/mol erheblich exotherm. Auch die Umladungsreaktion von Chlorethen-Radikalkation/ CH_3SH ist jedoch sehr exotherm ($\Delta H_r = -73 \text{ kJ/mol}$), während diese bei $2^{\cdot+}/\text{CH}_3\text{SH}$ mit $\Delta H_r = -14 \text{ kJ/mol}$ erheblich weniger exotherm ist. Die Protonentransfer- und die Hydridtransferreaktion sind für Chlorethen-Radikalkation/ CH_3SH bzw. $2^{\cdot+}/\text{CH}_3\text{SH}$ jeweils sehr endotherm und werden daher nicht

erwartet. Von besonderem Interesse an diesen Reaktionssystemen ist daher die Konkurrenz der Substitutions- und Umladungsreaktion.

Die Intensitäts-Zeit-Verläufe der Reaktionen des Radikalkations von Chlorethen und von 2^+ mit CH_3SH sind in Abbildung 7.1 - 7.2 dargestellt. In Tabelle 7.2 sind die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten (k_{bi}), berechneten Stoßgeschwindigkeitskonstanten (k_{cpt}) und die Effektivitäten (Eff %), der Reaktion von ionisiertem Chlorethen und 2^+ mit CH_3SH aufgeführt.

Edukt	k_{bi} [$10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	k_{cpt} [$10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	Eff. [%]
Chlorethen-Radikalkation	13,4	16,0	84
2^+	9,1	14,2	64

Tabelle 7.2: Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten (k_{bi}), berechnete Stoßgeschwindigkeitskonstanten (k_{cpt}) und Effektivitäten (Eff %) der Reaktion von ionisiertem Chlorethen und 2^+ mit CH_3SH

Bei der Reaktion der Radikalkationen von Chlorethen mit Methylmercaptan entsteht als primäres Hauptprodukt ausschließlich das Umladungsprodukt CH_3SH^+ , m/z 48. Dieses reagiert konsekutiv mit neutralem Methylmercaptan zu CH_3SH_2^+ , m/z 49, welches das einzige Produkt am Ende der Reaktion ist. Diese Reaktionsabfolge des CH_3SH^+ ist gut bekannt.^[189] Die Effektivität der Gesamtreaktion beträgt 84 % (Tabelle 7.2). Damit ist diese Reaktion praktisch stoßkontrolliert.

Hauptprodukt aus der Umsetzung von 2^+ mit CH_3SH mit einer relativen Intensität von 70 % ist dagegen das Ion $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}^+$, m/z 89. Dieses entspricht der Substitution des Brom-Atoms durch CH_3SH . Als primäres Nebenprodukt entsteht mit einer Intensität von 30 % wieder das Umladungsprodukt CH_3SH^+ , m/z 48. Dieses reagiert wie beim Reaktionssystem Chlorethen-Radikalkation/ CH_3SH konsekutiv mit neutralem Methylmercaptan zu CH_3SH_2^+ , m/z 49. Die

Effektivität der Gesamtreaktion ist 64 % (Tabelle 7.2). Damit ist diese Reaktion zwar effektiv, aber signifikant langsamer als bei dem Reaktionssystem Chlorethen-Radikalkation/ CH_3SH . Die Protonentransfer- und die Hydridtransferreaktion sind nicht zu beobachten.

Die experimentellen Beobachtungen der Umsetzungen von Chlorethen- und von $\mathbf{2}^+$ mit CH_3SH stimmen gut mit den Abschätzungen der Reaktionsenthalpien (Tabelle 7.1) überein. Bemerkenswert ist, daß bei der Umsetzung der Chlorethen-Radikalkationen mit CH_3SH ausschließlich die Umladungsreaktion erfolgt, obwohl hier die Substitution sogar geringfügig exothermer als bei $\mathbf{2}^+$ ist. Man kann annehmen, daß die Substitutionsreaktion der Halogenalken-Radikalkationen mit CH_3SH wie bei der Reaktion mit Aminen und Alkoholen nach einem Additions-/Eliminierungsmechanismus erfolgt. Dabei ist die Bildung der jeweiligen Markownikow-Addukte bzw. anti-Markownikow-Addukte vom Chlorethen-Radikalkation mit CH_3SH ebenso wie die von $\mathbf{2}^+$ mit CH_3SH sicherlich sehr exotherm. Die Substitutionsreaktion im Reaktionssystem $\mathbf{2}^+/\text{CH}_3\text{SH}$ ist im Gegensatz zu $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^+/\text{CH}_3\text{SH}$ deshalb der Hauptprozeß, da die Umladungsreaktion nicht mehr sehr exotherm ist (Tabelle 7.1) und eine geringe Energiebarriere aufweist Kapitel 2.2. Daraus läßt sich schließen, daß die Substitutionsreaktion ohne große Energiebarrieren erfolgen muß, wie dieses bereits in den vorherigen Kapiteln 4-6 gezeigt werden konnte.

Bei dem Reaktionssystem $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^+/\text{CH}_3\text{SH}$ ist die Ladungstransferreaktion sehr exotherm. Obwohl hier die Substitutionsreaktion sogar geringfügig exothermer ist als die Ladungstransferreaktion, kann sie nicht mit der Umladung konkurrieren. Da die vertikale Störungsenergie bei der Ladungstransferreaktion sehr klein ist, wird daher lediglich eine geringe Energiebarriere für die Ladungstransferreaktion erwartet (Kapitel 2.2). Offensichtlich ist die Umladungsreaktion im Gegensatz zur Substitutionsreaktion entropisch kaum anspruchsvoll, so daß die Substitutionsreaktion nicht konkurrieren kann.

Auf die Untersuchungen der Reaktionen der Halogenalken-Radikalkationen von Bromethen und Chlorpropen ($\mathbf{1}^+$) wurde verzichtet, da hier analog die Umladungs- und die Substitutionsreaktion zu erwarten sind und keine neuen Befunde liefern.

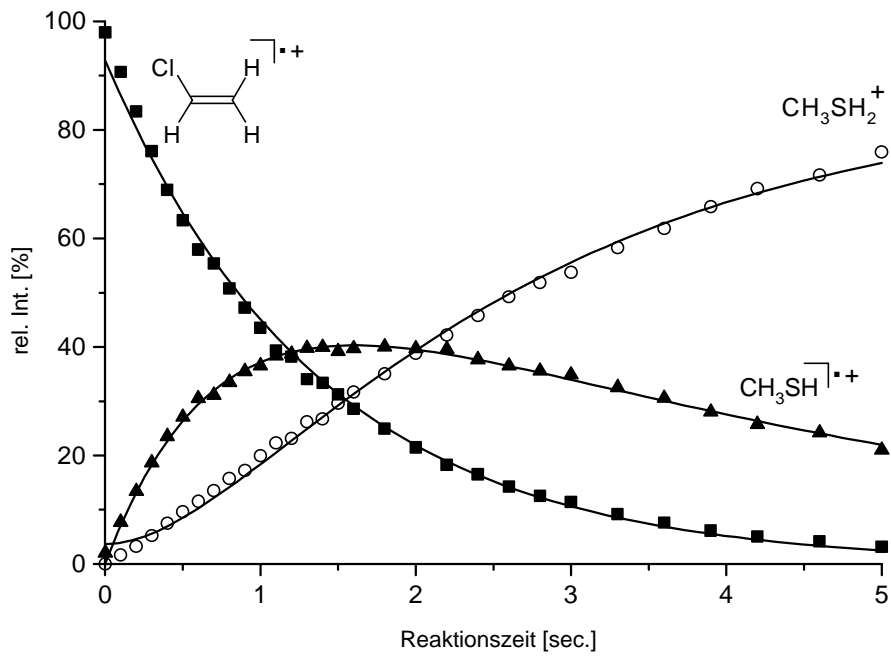


Abbildung 7.1: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von ionisiertem Chlorethen mit CH_3SH

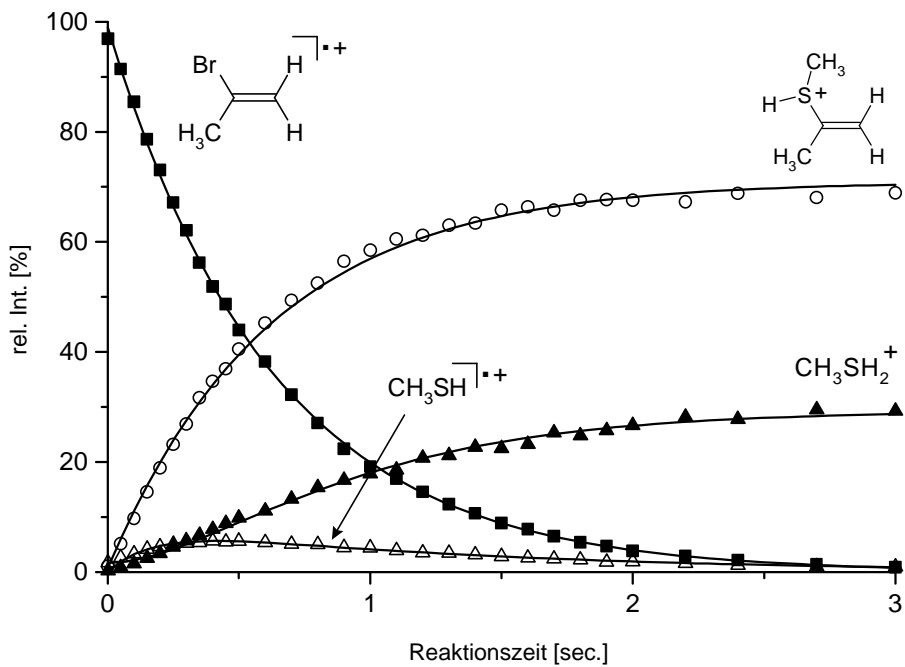


Abbildung 7.2: Intensitäts-Zeit-Verlauf von $2^{\cdot+}$ mit CH_3SH

8. Reaktionen von Halogenethen- und 2-Halogenpropen-Radikalkationen mit *tert.*-Butylmethylether und Trimethylsilylmethylether

8.1 Einleitung

Zu weiteren Untersuchungen der Reaktivität der Radikalkationen der Halogenalkene Chlorethen, Bromethen, 2-Chlorpropen ($\mathbf{1}^{\cdot+}$) und 2-Brompropen ($\mathbf{2}^{\cdot+}$) gegenüber O-Nukleophilen wurden die Ether *tert.*-Butylmethylether (MTBE) und Trimethylsilylmethylether (MTSE) als Reaktanden verwendet. Wie bei den entsprechenden Reaktionssystemen Halogenalken-Radikalkation/ CH_3OH bzw. Halogenalken-Radikalkation/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ werden die Protonentransferreaktion und die Hydridtransferreaktion neben der Substitutionsreaktion erwartet. Die Abschätzungen der Reaktionsenthalpien des Protonentransfers vom ionisiertem Chlorethen, Bromethen, von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ und $\mathbf{2}^{\cdot+}$ auf MTBE bzw. MTSE ergeben, daß dieser Prozeß für alle hier untersuchten ionisierten Halogenalkene deutlich exotherm ist (Tabelle 8.1). Im Anhang (Kapitel 12.3) wird die Abschätzung der Reaktionsenthalpien mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen erläutert.

	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^{\cdot+}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}^{\cdot+}$	$\mathbf{1}^{\cdot+}$	$\mathbf{2}^{\cdot+}$
MTBE	-29	-13	-75	-65
MTSE	-34	-18	-80	-70

Tabelle 8.1: Abgeschätzte Reaktionsenthalpien des Protonentransfers vom Chlorethen-Radikalkation, Bromethen-Radikalkation, von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ und $\mathbf{2}^{\cdot+}$ auf MTBE bzw. MTSE

Die Ladungstransferreaktion ist ebenfalls für fast alle ionisierten Halogenalkene Chlorethen (IE = 10,20 eV^[162]), Bromethen (IE = 9,89 eV^[162]), $\mathbf{1}^{\cdot+}$ (IE = 9,89 eV (abgeschätzter Wert: Kapitel 12.4)) und $\mathbf{2}^{\cdot+}$ (IE = 9,58 eV^[162]) exotherm (Tabelle 8.2) und kann möglicherweise dominieren, da die vertikale Ionisierungsenergie vom *tert.*-Butylmethylether mit 9.41-9,48 eV^[162] und vom Trimethylsilylmethylether mit 9.61 eV^[162] geringer ist. Lediglich $\mathbf{2}^{\cdot+}$ weist eine um +3 kJ/mol höhere Ionisierungsenergie als der Trimethylsilylmethylether auf, so daß die Ladungstransferreaktion in diesem System geringfügig endotherm ist (Tabelle 8.2).

	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^{\cdot+}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}^{\cdot+}$	$\mathbf{1}^{\cdot+}$	$\mathbf{2}^{\cdot+}$
MTBE	-72	-42	-42	-13
MTSE	-57	-27	-27	+3

Tabelle 8.2: Reaktionsenthalpien der Ladungsaustauschreaktion von Chlorethen-Radikalkation, Bromethen-Radikalkation, $\mathbf{1}^{\cdot+}$ und $\mathbf{2}^{\cdot+}$ mit MTBE bzw. MTSE

Die Reaktionsenthalpie der Substitutionsreaktion konnte nicht mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen abgeschätzt werden, da es hierzu nur unzureichend Daten gibt.

8.2 Reaktionen der Halogenethen- und 2-Halogenpropen-Radikalkationen mit *tert.*-Butylmethylether

Der jeweilige Intensitäts-Zeit-Verlauf des Radikalkations von Chlorethen und Bromethen sowie von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ und $\mathbf{2}^{\cdot+}$ mit *tert.*-Butylmethylether (MTBE) ist in Abbildung 8.1 - 8.4 dargestellt. In Tabelle 8.3 sind die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten (k_{bi}), berechnete Stoßgeschwindigkeitskonstanten (k_{cpt}) und Effektivitäten (Eff %) der Reaktion von ionisiertem Chlorethen und Bromethen sowie von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ und $\mathbf{2}^{\cdot+}$ mit mit *tert.*-Butylmethylether aufgeführt.

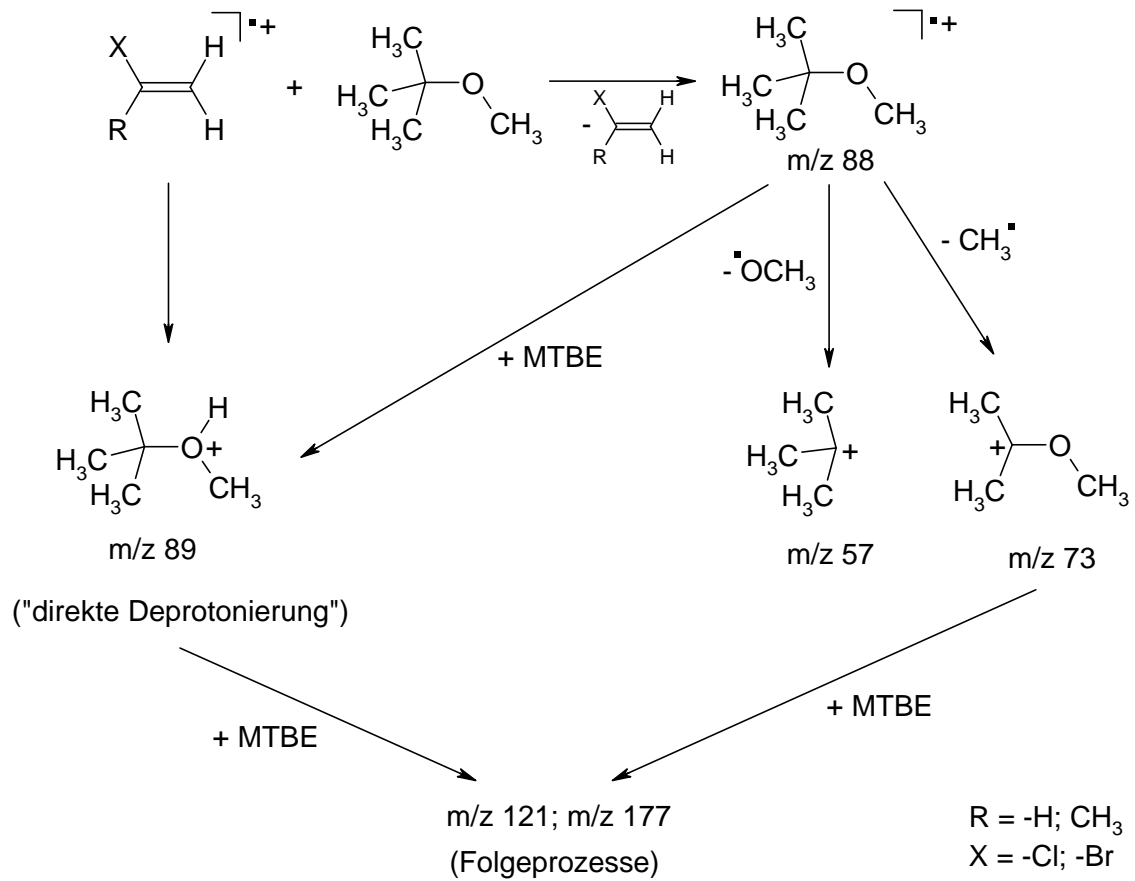
Edukt	k_{bi} [$10^{-10}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	k_{cpt} [$10^{-10}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	Eff.%
Chlorethen-Radikalkation	11,1	16,2	69
Bromethen-Radikalkation	9,7	14,2	68
$\mathbf{1}^{\cdot+}$	10,7	15,4	70
$\mathbf{2}^{\cdot+}$	9,2	13,8	67

Tabelle 8.3: Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten (k_{bi}), berechnete Stoßgeschwindigkeitskonstanten (k_{cpt}) und Effektivitäten (Eff %) von Chlorethen-Radikalkation, Bromethen-Radikalkation, $\mathbf{1}^{\cdot+}$ und $\mathbf{2}^{\cdot+}$ mit MTBE

Die Reaktionen der Radikalkationen von Chlorethen, Bromethen, 1^+ und 2^+ mit *tert.*-Butylmethylether, MTBE, sind gut zu verstehen. Das Hauptprodukt bei der Reaktion aller hier untersuchten Halogenalken-Radikalkationen mit MTBE ist das Ion m/z 73 mit der Elementzusammensetzung $C_4H_9O^+$. Dieses Ion ist durch Verlust einer Methylgruppe aus ionisiertem MTBE zu erklären. Weiterhin erfolgt die Bildung von protoniertem MTBE, m/z 89, mit mittlerer Intensität. Ein Prozeß mit geringer Intensität ist die Bildung des *tert.*-Butyl-Kations $C_4H_9^+$, m/z 57. Bemerkenswert ist, daß diese drei Ionen auch im EI- und CI(Isobutan)-Massenspektrum von MTBE auftreten (siehe Abbildung 9.1 und 9.3 im Kapitel 9). Die Bildung dieser Ionen sind kompetitive Prozesse, ausgehend vom ionisierten MTBE, das durch eine Umladungsreaktion der jeweiligen ionisierten Halogenalken-Radikalkationen mit MTBE entsteht. Das Radikalkation von MTBE, $C_5H_{12}O^+$, wird jedoch nicht beobachtet, da es aufgrund der schnellen Weiterreaktion wie Protonentransfer auf neutrales MTBE zu protoniertem MTBE, m/z 89, oder Fragmentierungen sofort abreagiert und dadurch nicht ausreichend intensiv gebildet wird, um detektiert zu werden. Analoge Reaktionen wurden auch bei der Reaktion der Radikalkationen von Aminen (Kapitel 5) und Methylmercaptan (Kapitel 7) beobachtet. Die Umladungsreaktion der jeweiligen Halogenalken-Radikalkationen mit MTBE ist energetisch möglich (Tabelle 8.2). Das Ion m/z 89 kann auch direkt durch Deprotonierung aus den Halogenalken-Radikalkationen und neutralem MTBE entstehen. Auch dieser Prozeß ist für alle Halogenalken-Radikalkationen exotherm (Tabelle 8.1). In Schema 8.1 sind die Reaktionen der hier untersuchten Halogenalken-Radikalkationen mit MTBE dargestellt. Die Substitutionsreaktion oder dessen mögliche Folgeprodukte werden dagegen nicht beobachtet. Ebenfalls nicht beobachtet wird der Hydridtransfer vom MTBE auf das jeweilige Halogenalken-Radikalkation. Beide Prozesse können offensichtlich nicht mit dem exothermen Protonentransfer und der exothermen Umladungsreaktion und dessen Folgereaktionen konkurrieren.

Die Bildung der Ionen $C_6H_{17}O_2^+$, m/z 121, und $C_{10}H_{25}O_2^+$, m/z 177, erfolgt wahrscheinlich durch Folgereaktionen des Ions m/z 89 mit neutralem MTBE unter Bildung von protonengebundenen Homodimeren oder Heterodimeren.

Eine detaillierte Studie der Ionen m/z 73 und 89 und deren Reaktionen gegenüber ausgewählten Nukleophilen erfolgt in Kapitel 9.



Schema 8.1: Prozesse bei der Reaktion von ionisiertem Chlorethen, ionisiertem Bromethen, $\mathbf{1}^+$ und $\mathbf{2}^+$ mit MTBE

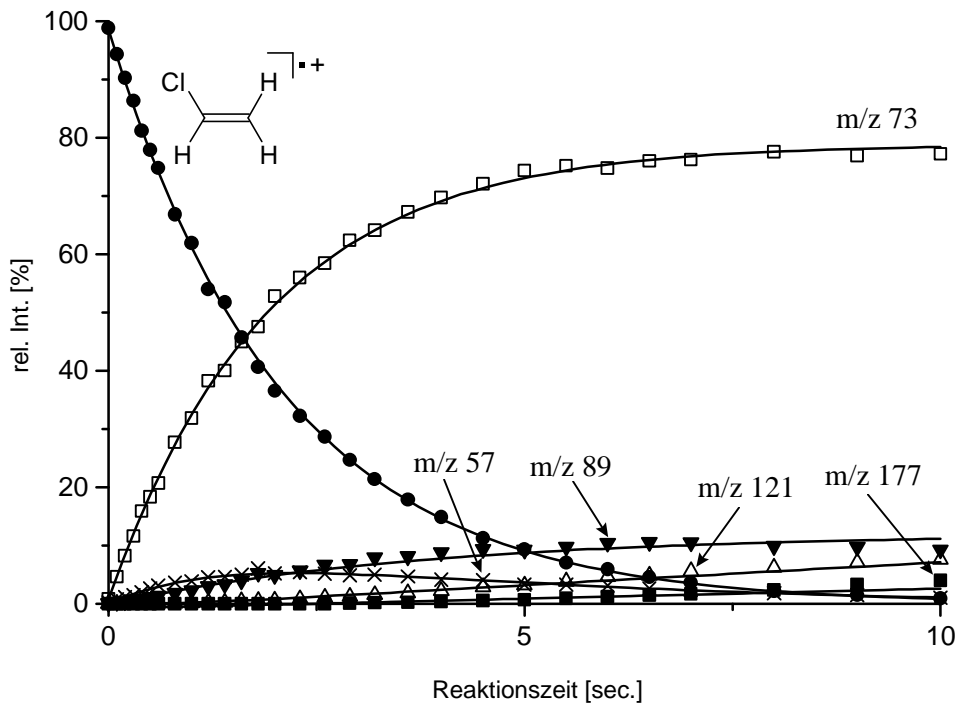


Abbildung 8.1: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von ionisiertem Chlorethen mit MTBE

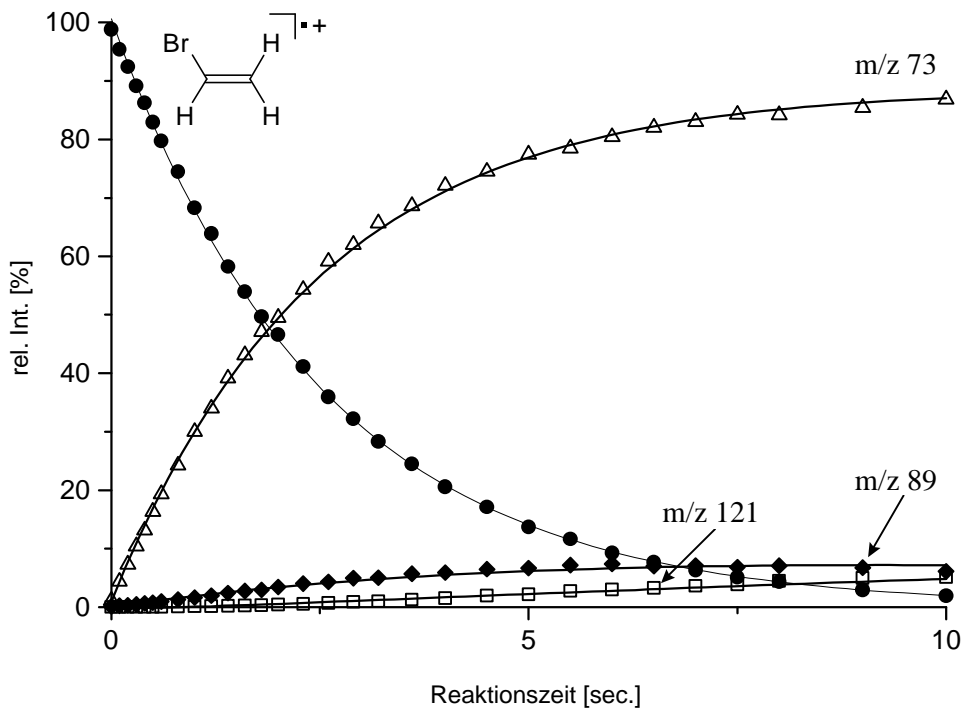
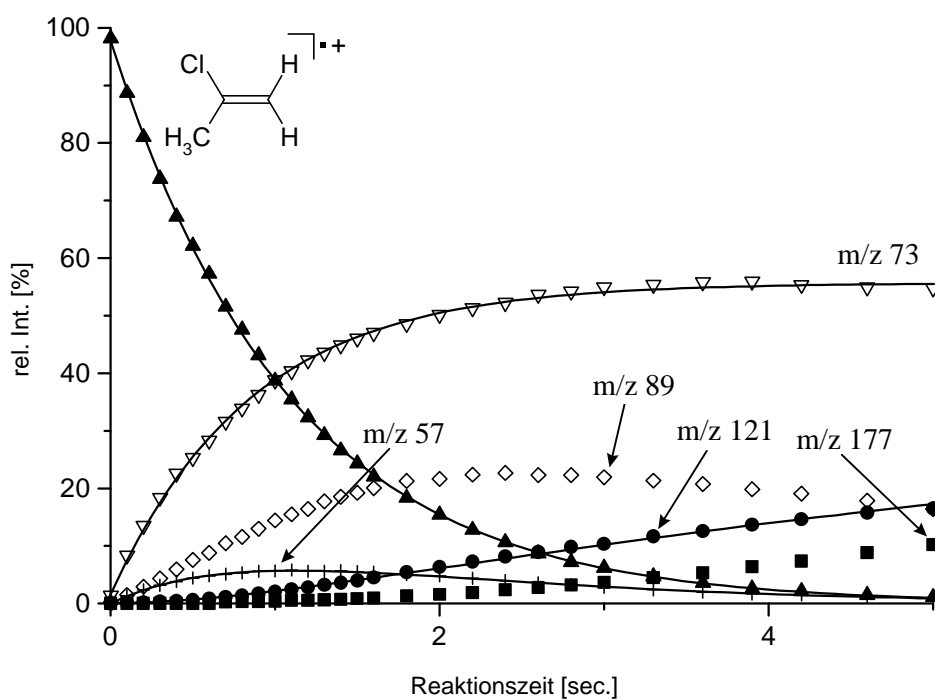
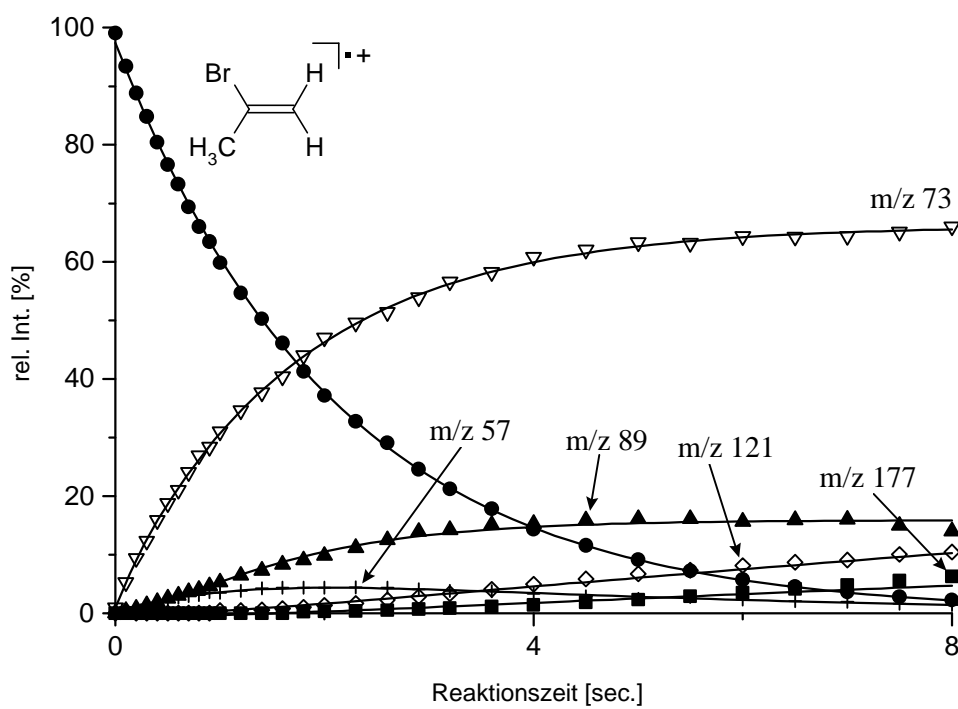


Abbildung 8.2: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von ionisiertem Bromethen mit MTBE

Abbildung 8.3: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 1^+ mit MTBEAbbildung 8.4: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 2^+ mit MTBE

8.3 Reaktionen der Halogenethen- und 2-Halogenpropen-Radikalkationen mit Trimethylsilylmethylether

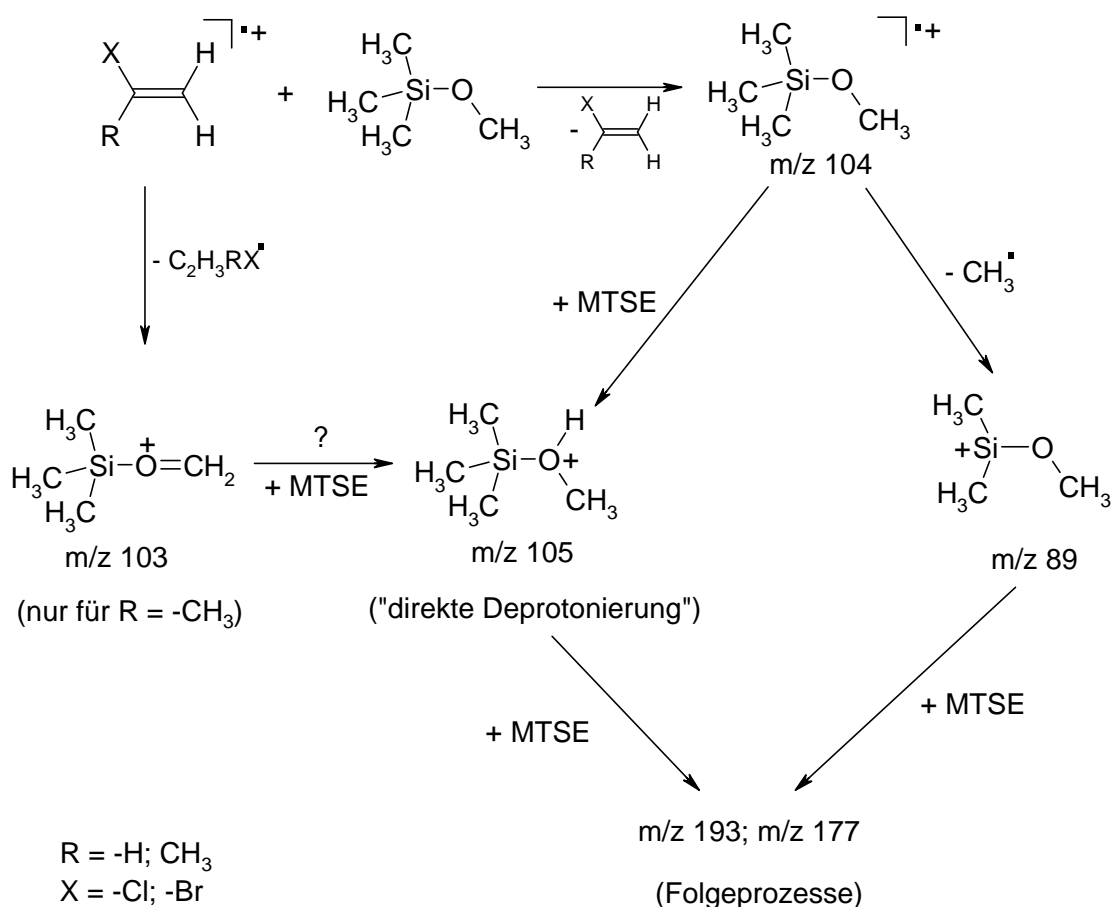
Der jeweilige Intensitäts-Zeit-Verlauf des Radikalkations von Chlorethen und Bromethen sowie von 1^+ und 2^+ mit Trimethylsilylmethylether (MTSE) ist in Abbildung 8.5 - 8.8 dargestellt. In Tabelle 8.4 sind die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten (k_{bi}), berechneten Stoßgeschwindigkeitskonstanten (k_{cpt}) und Effektivitäten (Eff %) der Reaktion von ionisiertem Chlorethen und Bromethen sowie von 1^+ und 2^+ mit Trimethylsilylmethylether aufgeführt.

Edukt	k_{bi} [$10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	k_{cpt} [$10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	Eff. %
Chlorethen-Radikalkation	12,1	16,2	75
Bromethen-Radikalkation	10,9	13,9	79
1^+	9,7	15,2	64
2^+	9,2	13,5	68

Tabelle 8.4: Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten (k_{bi}), berechnete Stoßgeschwindigkeitskonstanten (k_{cpt}) und Effektivitäten (Eff %) von ionisiertem Chlorethen, ionisiertem Bromethen, 1^+ und 2^+ mit MTSE

Auch die Reaktionen des ionisierten Chlorethens, Bromethens, von 1^+ und 2^+ mit Trimethylsilylmethylether, MTSE, sind einfach zu verstehen. Das Hauptprodukt am Ende der Reaktion von Chlorethen- bzw. Bromethen-Radikalkationen ist das Ion m/z 193, $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Si}_2^+$. Wie in Kapitel 9.3 gezeigt wird, entsteht dieses Ion aus dem Ion m/z 89, $\text{C}_3\text{H}_9\text{OSi}^+$, das im EI-Massenspektrum von MTSE das Hauptsignal liefert. Das Ion m/z 89 entsteht wiederum aus m/z 104, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{OSi}^+$, welches durch exotherme Umladungsreaktion aus dem Halogenethen-Radikalkation mit MTSE entsteht (Tabelle 8.2). Ein weiteres Produkt mit mäßiger Intensität ist protonierter MTSE, m/z 105. Dieses Ion entsteht sowohl durch exotherme „direkte“ Deprotonierung des Halogenethen-Radikalkations von MTSE als auch durch Protonentransfer des MTSE-Radikalkations auf neutrales MTSE. Das zweitintensivste Produkt am Ende der Reaktion ist das Ion m/z 177, $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{OSi}_2^+$, welches konsekutiv aus m/z 105 entsteht, wie ebenfalls in Kapitel 9 gezeigt. Dieselben Reaktionabfolgen werden bei der Reaktion von 1^+ bzw. 2^+ mit MTSE beobachtet, allerdings unterscheiden sich die Intensitäten der auftretenden

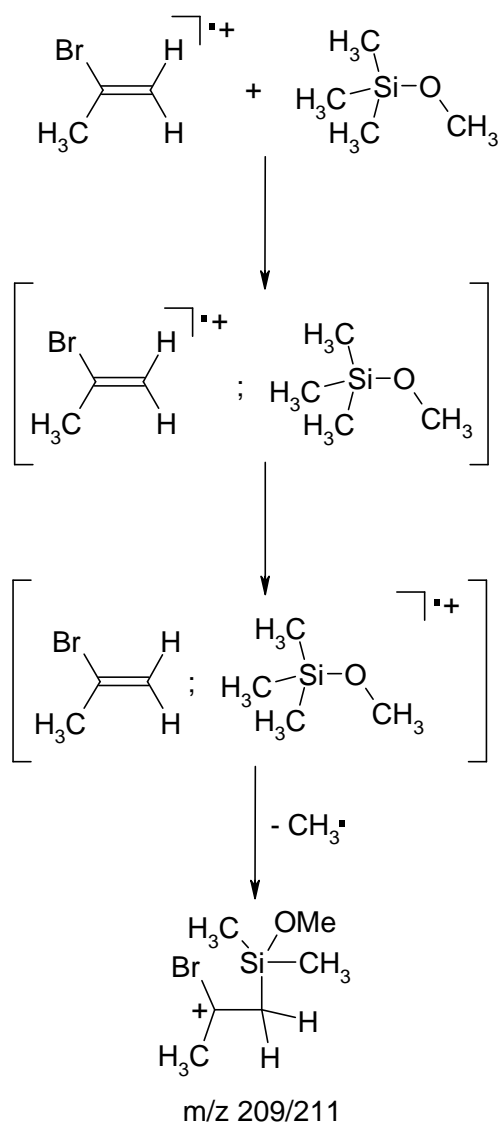
Ionen von denen aus den Reaktionen der Halogenethen-Radikal-kationen mit MTSE. Zusätzlich werden mit geringer Intensität die Ionen m/z 103 und m/z 251 beobachtet. Das Ion m/z 103, $C_4H_{11}OS_2^+$, wird durch Hydridtransfer vom MTSE auf das 2-Halogenpropen-Radikalkation gebildet. Anschließend kann dieses Ion durch Protonentransferreaktion auf neutralen MTSE protonierten MTSE bilden. Dieser Prozeß ist analog wie bei den Reaktionen der Halogenalken-Radikalkationen mit Aminen (Kapitel 5) oder Alkoholen (Kapitel 6). Dieses ist offenbar ein Hinweis auf die Addition von MTSE an 1^+ bzw 2^+ .



Schema 8.2: Prozesse bei der Reaktion von ionisiertem Chlorethen, ionisiertem Bromethen, 1^+ und 2^+ mit MTSE

Das Ion m/z 251 entsteht vermutlich aus Bis-(trimethyl)silylether, welches als Verunreinigung im MTSE nachgewiesen worden ist, und dem Ion m/z 89. Weiterhin entsteht bei der Reaktion von 2^+ mit MTSE ein Ion mit m/z 209/211. Die Addition von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+\text{OCH}_3$ und 2^+ unter Bildung von m/z 209/211 wäre nicht ungewöhnlich, da analoge Additions-Produkte bei der Reaktion des Trimethylsilicenium-Ions mit methylsubstituierten Alkenen bereits von Li und Stone nachgewiesen wurden, wobei die Addition analog zu Markownikow die energetisch

stabilste Struktur liefert.^[190] Dieses würde die Bildung von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+\text{OCH}_3$ erfordern, die prinzipiell aus dem ionisierten MTSE leicht erfolgt. Da die Umladungsreaktion von 2^+ mit MTSE aber als nahezu thermoneutral abgeschätzt worden ist (Tabelle 8.2), erfolgt möglicherweise im Stoßkomplex aus 2^+ und MTSE eine Umladung mit anschließender Methylabspaltung, die aus der Trimethylsilyl-Einheit energetisch günstig ist. Dabei entsteht ein Komplex aus $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+\text{OCH}_3$ und **2**, der anschließend zum Additions-Produkt führt (Schema 8.3). Die Substitutionsreaktion wird bei der Reaktion aller hier untersuchten Halogenalken-Radikalkationen und insbesondere bei 2^+ mit MTSE nicht beobachtet. Eine detaillierte Studie der Ionen m/z 89 und 105 und deren Reaktionen gegenüber ausgewählten Nukleophilen erfolgt in Kapitel 9.



Schema 8.3: Vermuteter Bildungsweg von m/z 209/211 aus der Reaktion von 2^+ mit MTSE

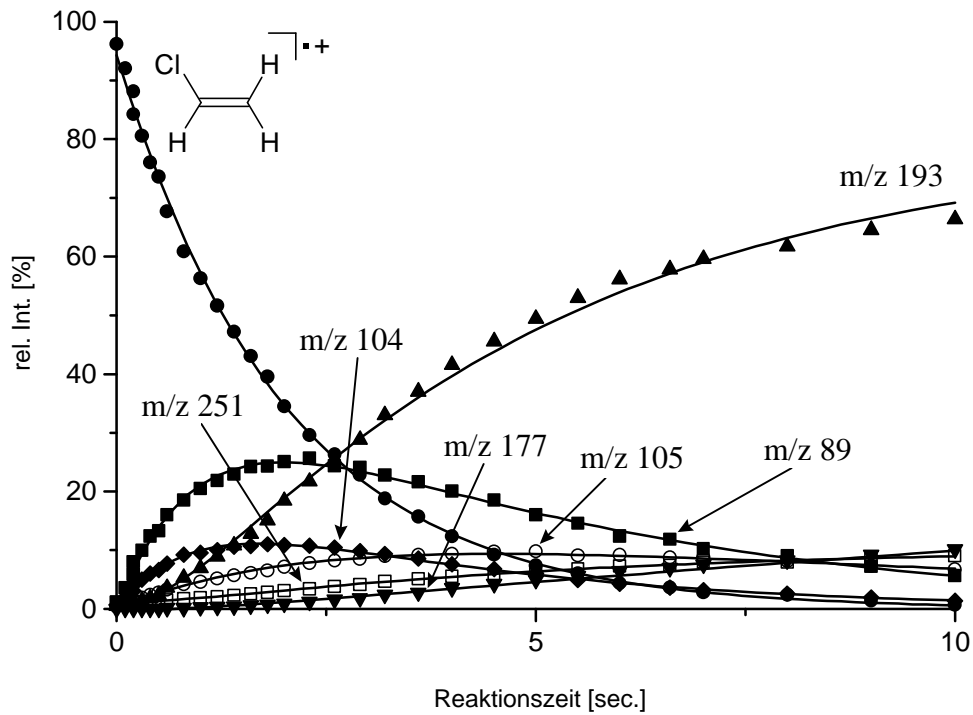


Abbildung 8.5: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von ionisiertem Chlorethen mit MTSE

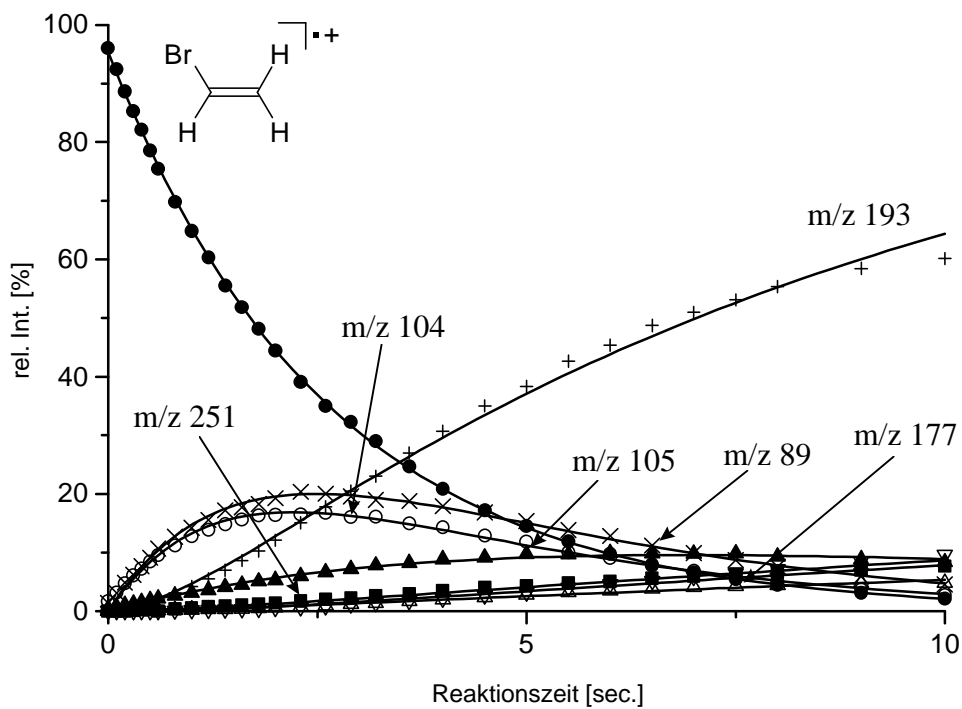
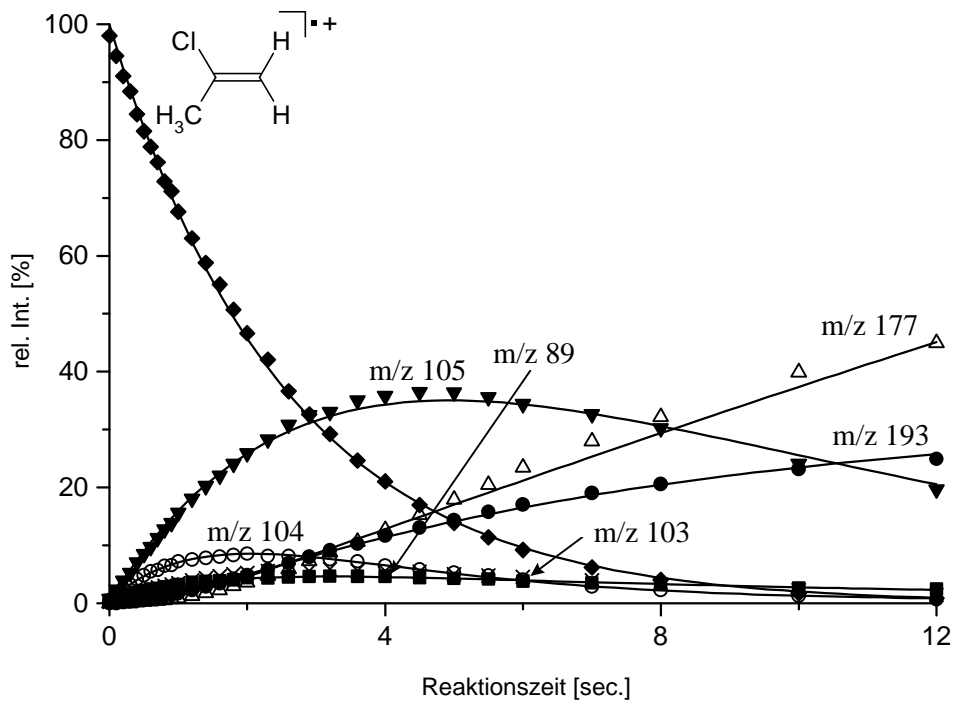
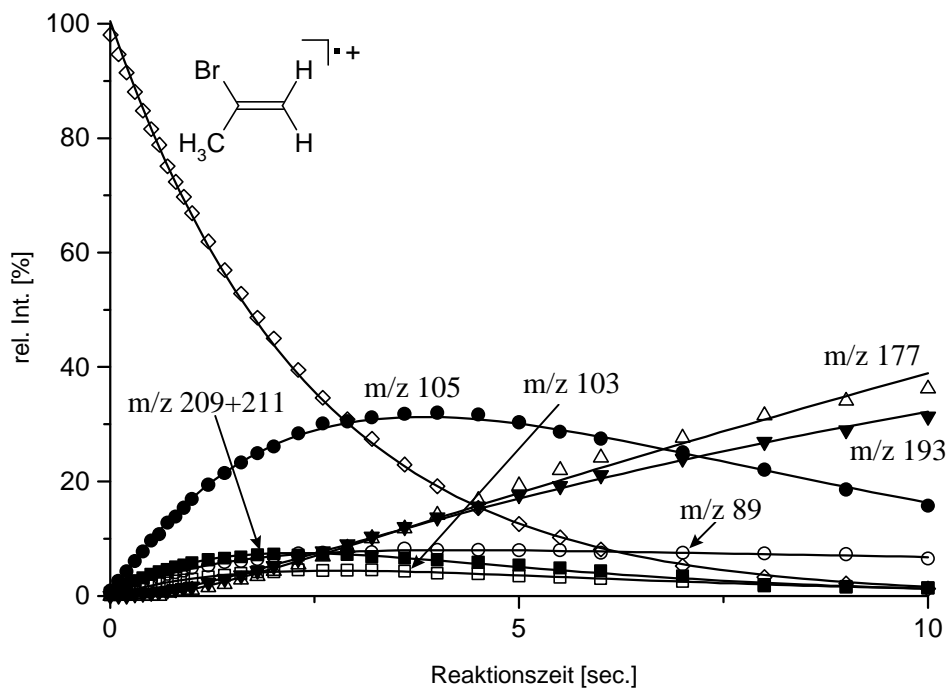


Abbildung 8.6: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von ionisiertem Bromethen mit MTSE

Abbildung 8.7: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 1^+ mit MTSEAbbildung 8.8: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 2^+ mit MTSE

9. Untersuchung von Ion/Molekül-Reaktionen von Ionen aus *tert.*-Butylmethylether und Trimethylsilylmethylether

9.1 Einleitung

Tert.-Butyl-Derivate sind interessante Modells-substanzen zur Aufklärung von organischen Reaktionsmechanismen. Dieses liegt an dem sterischen Effekt der räumlich anspruchsvollen *tert.*-Butyl-Gruppe und im besonderen an der Fähigkeit, stabile *tert.*-Butyl-Kationen während des Verlaufs von polaren Reaktionen auszubilden. Daher sind *tert.*-Butyl Derivate mit einer nukleophilen Abgangsgruppe Prototypen für S_N1-Reaktionen.^[191] Ein weitverbreitetes Phänomen in der organischen Massenspektrometrie ist die intensive Bildung von *tert.*-Butyl-Kationen durch Elektronenionisierung (EI) oder chemische Ionisierung (CI). Besonderes Interesse hat jedoch die intermediäre Bildung von Ion/Neutral-Komplexen (INC) des *tert.*-Butyl-Kations mit dem neutralen Fragment während der Zersetzung entsprechender Radikalkationen oder protonierter organischer Moleküle hervorgerufen. Beispielsweise ist die Bildung vom INC des *tert.*-Butyl-Kations mit den Aromatenmolekülen aus protonierten *tert.*-Butylaromaten gut nachgewiesen worden.^[192-194] Für protoniertes *tert.*-Butanol oder protonierten Di-*tert.*-butylether ist die Bildung eines INC vom *tert.*-Butyl-Kation mit H₂O bzw. *tert.*-Butanol vorgeschlagen worden.^[195-197]

In Kapitel 8. wurden *tert.*-Butylmethylether (MTBE, **10**) und Trimethylsilylmethylether (MTSE, **11**) als neutrale Reaktionspartner für Halogenalken-Radikalkationen diskutiert. Hauptreaktionen für diese Reaktionssysteme ist die Ladungstransferreaktion und der Protonentransfer vom Halogenalken-Radikalkation auf MTBE bzw. MTSE, wobei das Molekül-Ion und das „quasi-Molekül-Ion“ von MTBE bzw. MTSE entsteht. Diese Ionen reagieren nachfolgend mit neutralem MTBE bzw. MTSE zu Sekundär-Produkten. Daher ist eine separate Untersuchung der Ion/Molekül-Reaktion von relevanten Ionen von Interesse, die in den EI- und CI-Massenspektren von MTBE bzw. MTSE beobachtet wurden. MTBE wird industriell intensiv genutzt.^[198] Daher ist eine Untersuchung der Ion/Molekül-Reaktionen von den Ionen, die aus MTBE stammen, auch im Zusammenhang mit Umweltproblemen von Interesse.

Das Trimethylsilyl-Kation ist in der Gasphase ebenfalls stabil.^[199] Daher könnte für das Molekül-Ion von MTSE $\mathbf{11}^+$ bzw. protoniertes MTSE $\mathbf{11H}^+$ eine Bildungstendenz des INC unter Beteiligung des Trimethylsilyl-Kations möglich sein.

In diesem Kapitel werden die Ion/Molekül-Reaktionen von $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{OCH}_3$ (**10a**) und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+-\text{OCH}_3$ (**11a**), welche die Hauptfragment-Ionen im EI-Spektrum von *tert.*-Butylmethylether (MTBE, **10**) bzw. Trimethylsilylmethylether (MTSE, **11**) sind, sowie protoniertem MTBE ($\mathbf{10H}^+$) und protoniertem MTSE ($\mathbf{11H}^+$) mit MTBE, MTSE, Aceton und Ammoniak diskutiert. Zum besseren Verständnis der Struktur und Stabilität der Ionen **10a**, **11a**, $\mathbf{10H}^+$ und $\mathbf{11H}^+$ und deren Addukte mit NH_3 , H_2O und Aceton wurden *ab initio* Rechnungen auf dem Niveau RHF/6-31g(d) durchgeführt.

9.2 Massenspektren und MIKE-Spektren von MTBE und MTSE

Die EI- und CI Massenspektren von MTBE und MTSE sind in den Abbildungen 9.1-9.4 dargestellt. Wie erwartet sind die Intensitäten der Molekül-Ionen in den EI-Massenspektren beider Ether außerordentlich gering. Wird der Partialdruck von MTBE und MTSE zur Erhöhung des jeweiligen Molekül-Ions in der Ionenquelle erhöht, beobachtet man lediglich „Selbst-CI“ unter Bildung des protonierten MTBE ($\mathbf{10H}^+$) oder MTSE ($\mathbf{11H}^+$) und einigen sekundären Folgeprodukten. Folglich wurden die bimolekularen Reaktionen der Radikal-Kationen $\mathbf{10}^+$ und $\mathbf{11}^+$ nicht weiter untersucht. Die Aufnahme „reiner“ CI-Massenspektren von MTBE oder MTSE erweist sich als ziemlich schwierig, da unter allen Bedingungen mehr oder minder intensive Signale auftreten, die durch Fragment-Ionen aus EI-Bedingungen stammen können.

Das Hauptfragment-Ion in den EI-Massenspektren von MTBE und MTSE entsteht durch Verlust einer Methylgruppe, wobei als Ion $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{OCH}_3$, **10a** (m/z 73), bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+-\text{OCH}_3$, **11a** (m/z 89), entsteht. Die Folgefragmentierung dieser beiden Ionen, **10a** bzw. **11a**, wurde durch deren MIKE-Spektren untersucht (Tabelle 9.1).

Das Ion **10a** fragmentiert hauptsächlich unter Verlust von $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, wobei C_3H_7^+ , m/z 43, entsteht. Zusätzlich werden noch die Ionen m/z 41, m/z 45 und m/z 55 beobachtet. Das Ion m/z 41 entspricht einer Abspaltung von CH_3OH aus **10a**. Dagegen entspricht die Entstehung von m/z 45 einer Abspaltung von C_2H_4 und m/z 55 einer Eliminierung von H_2O aus **10a**. Diese beiden Reaktionen erfordern eine Umlagerung des Vorläufer-Ions **10a** und zeigen möglicherweise eine Mischung des Ions m/z 73 aus Ionen mit unterschiedlicher Struktur an.

Der Verlust von H₂O weist auf solche Ionen hin, die eine freie Hydroxygruppe besitzen und beispielsweise durch Abspaltung von der O-Methylgruppe aus **10**⁺ entstehen.

Abspaltung	10a	11a	10H ⁺	11H ⁺
- CH ₄	7	-	-	40
- H ₂ O	34	-	-	-
- C ₂ H ₄	23	9	-	-
- CH ₂ =O	100	100	-	-
- CH ₃ OH	17	-	100	100

Tabelle 9.1: MIKE-Spektren der Ionen, entstanden aus MTBE (**10a**, **10H**⁺) und MTSE (**11a**; **11H**⁺)

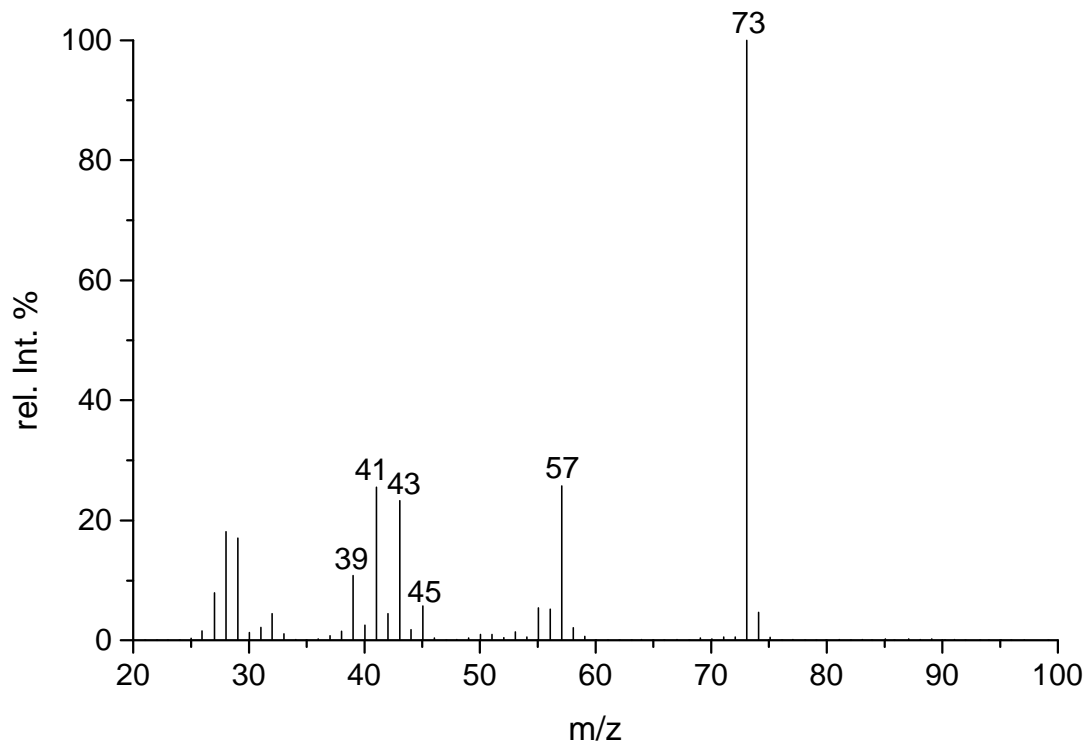
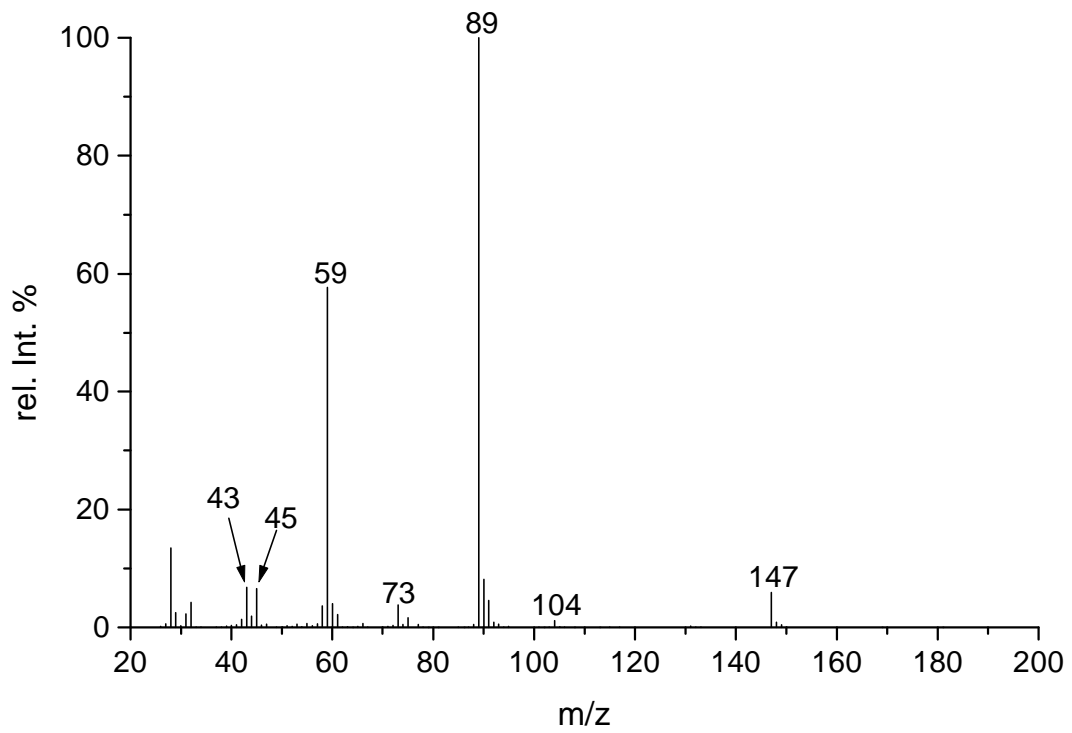
Zur Aufklärung dieser Fragmentierung wurde das EI- und CI(Isobutan)-Massenspektrum von *tert.*-Butyltrideuteromethylether, **10-d₃**, (MTBE-d₃) aufgenommen (Abbildung 9.5a und 9.5b). Hierbei ist anstatt des Ions m/z 73 im Falle von MTBE ausschließlich das Ion m/z 76 zu beobachten. Dieses bestätigt die spezifische Abspaltung einer Methylgruppe von der *tert.*-Butylgruppe. Daher kann ausgeschlossen werden, daß **10a** im EI-Massenspektrum von MTBE eine Mischung aus Isomeren ist, die durch Abspaltung einer Methylgruppe aus unterschiedlichen Positionen von **10**⁺ stammt. Das EI-MIKE-Spektrum von **10a-d₃**, m/z 76, weist ein intensives Signal bei m/z 44 und ein geringer intensives Signal bei m/z 41 auf. Diese beiden Ionen entsprechen dem Verlust von D₂C=O und CD₃OH. Im Gegensatz zum intensiven H/D-Austausch beim protonierten MTBE findet bei **10a-d₃** vor den Fragmentierungen daher kein H/D-Austausch statt. Weiterhin kann gefolgert werden, daß **10a-d₃** die Struktur (CH₃)₂C⁺-OCD₃ aufweist. Der Verlust von Wasser und C₂H₄ aus **10a** findet auch bei der Fragmentierung von **10a-d₃** statt, wobei entsprechend H₂O, HDO und etwas D₂O eliminiert bzw. C₂H₄ und C₂H₂D₂ abgespalten werden. Die intensiven Verteilungen in jeder

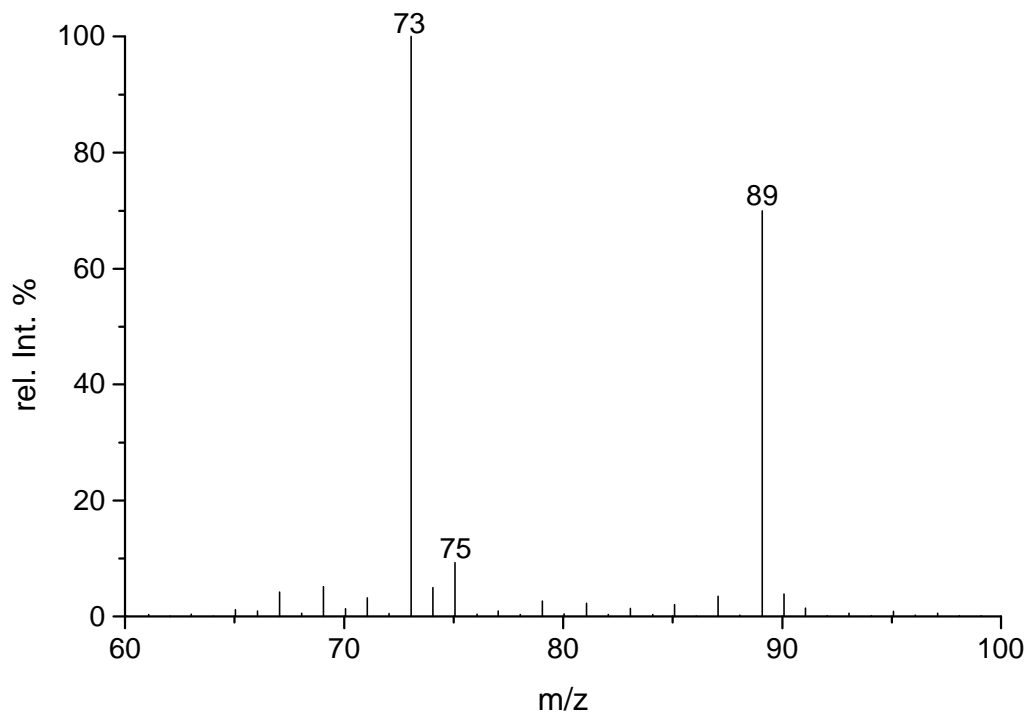
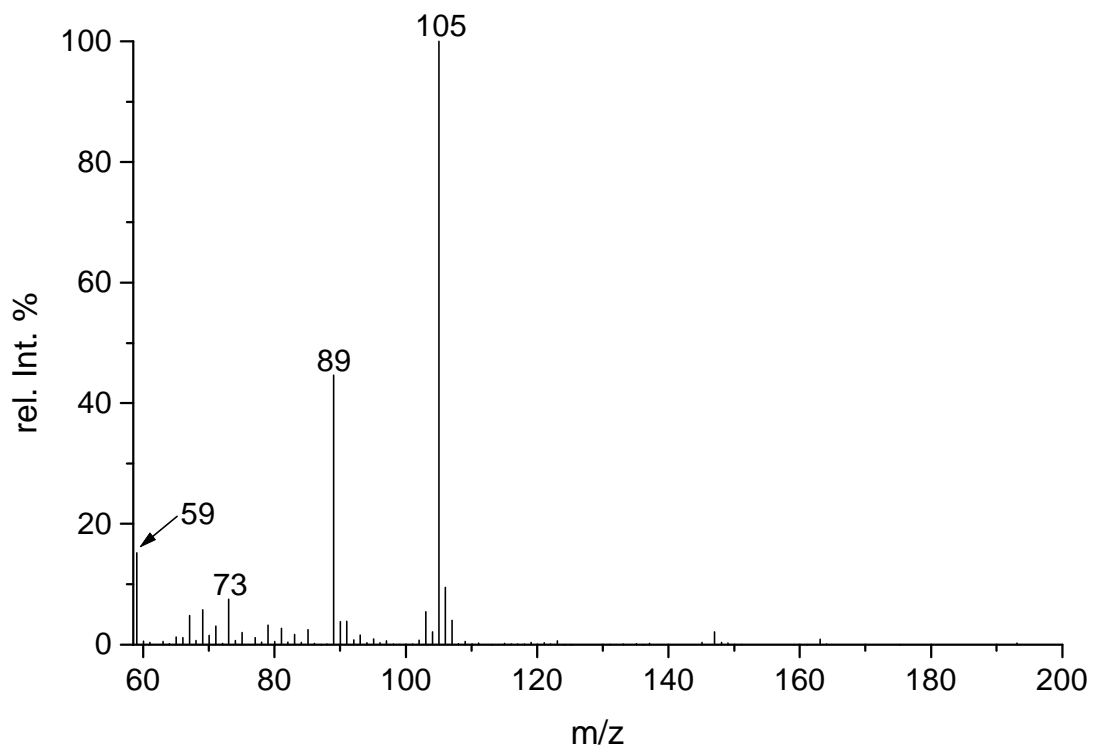
Gruppe dieser Signale entsprechen bei weitem nicht dem statistischen H/D-Austausch zwischen den Methylgruppen von **10a-d₃**, jedoch sind alle drei Methylgruppen sicher an diesen Fragmentierungen beteiligt.

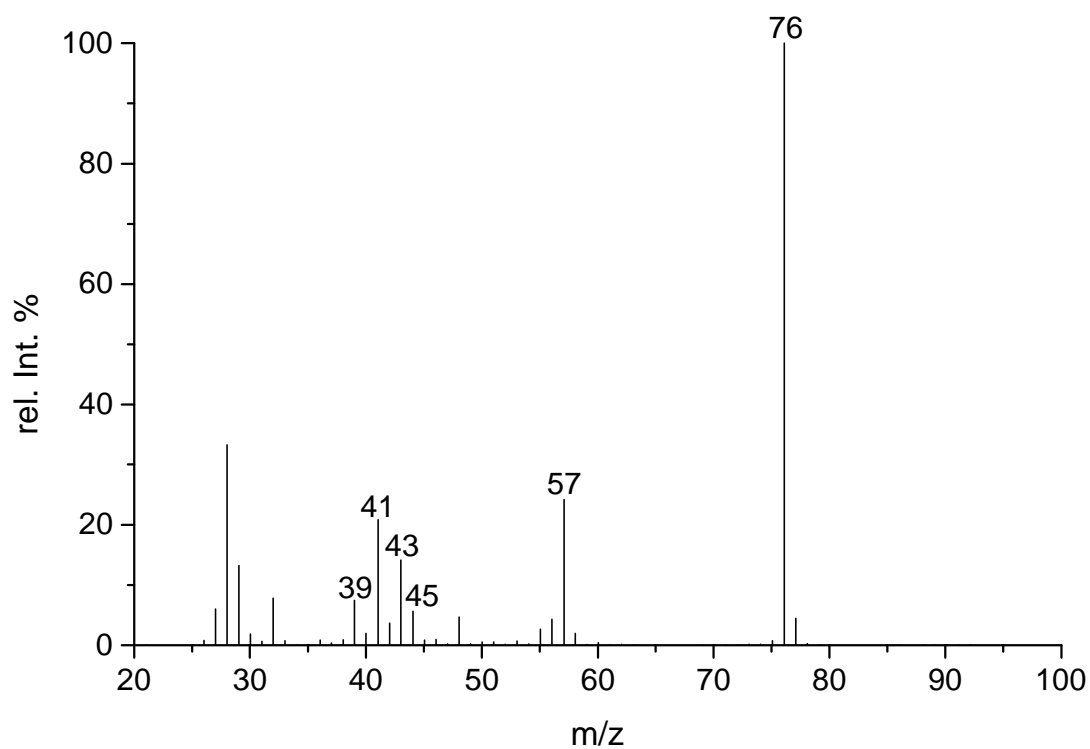
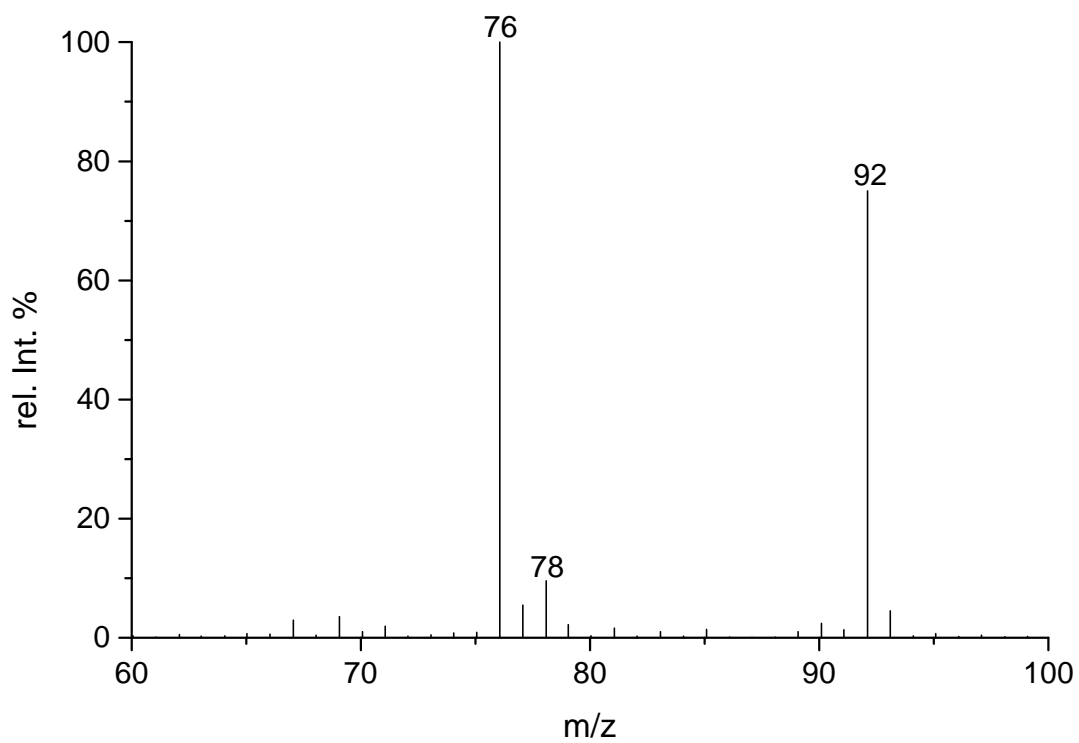
Das Hauptsignal im MIKE-Spektrum vom Ion **11a**, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+-\text{OCH}_3$, m/z 89, stammt von dem Ion m/z 59, welches einem Verlust von $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ aus **11a** entspricht. Wieder ist ein schwaches Signal bei m/z 61 zu beobachten, welches auf eine Abspaltung von C_2H_4 zurückzuführen ist. Auch hier muß eine Wechselwirkung beider Methylgruppen am Si-Atom vorliegen. Ein entsprechender Verlust von H_2O vom Vorläufer-Ion **11a** wird hier nicht beobachtet.

Das CI(Isobutan)-Massenspektrum und die unimolekularen Zerfälle von protoniertem MTBE, **10H⁺**, m/z 89, sind bereits untersucht worden.^[196] Ein intensives Signal im CI-Massenspektrum ist **10H⁺**. Dieses Ion fragmentiert ausschließlich zu dem Ion $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, m/z 57, welches das intensivste Signal ist. Protonierter MTSE, **11H⁺**, m/z 105, ist das Hauptsignal im CI(Isobutan)-Massenspektrum von MTSE. Wie bereits oben erwähnt beobachtet man jedoch auch ein Signal für das Ion $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+-\text{OCH}_3$, m/z 89, welches das zweitintensivste Signal ist. Dieses Ion ist möglicherweise auf EI-Fragmentierung zurückzuführen. Im MIKE-Spektrum von **11H⁺** wird neben dem intensivsten Signal von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$, m/z 73, mit moderater Intensität ein „flat topped peak“ von m/z 89 beobachtet, welches durch Verlust von CH_4 aus dem Vorläufer-Ion **11H⁺** entsteht. Ein Anteil der Fragment-Ionen **11a**, m/z 89, im CI(Isobutan)-Massenspektrum von MTSE muß daher aus der Fragmentierung von protoniertem MTSE stammen. Entsprechende Fragmentierungen sind weder im MIKE-Spektrum noch im CA Massenspektrum von **11H⁺** zu beobachten.

Die kurze Diskussion der EI- und CI-Massenspektren von MTBE und MTSE zeigt, daß die bimolekulare Gasphasenchemie dieser Ether primär aus den Reaktionen der EI-Fragment-Ionen **10a**, $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{OCH}_3$, m/z 73, von MTBE und **11a**, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+-\text{OCH}_3$, m/z 89, von MTSE, den protonierten Ethern **10H⁺**, m/z 89, und **11H⁺**, m/z 105, sowie den CI-Fragment-Ionen von **10H⁺**, $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, m/z 57, und **11H⁺**, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$, m/z 73, hervorgeht. Die beiden zuletzt genannten Ionen sind in der CI-Massenspektrometrie gut bekannt und entstehen aus den Reaktandgasen Isobutan^[200] und Tetramethylsilan.^[201] Daher wird auf eine weitere Untersuchung dieser Ionen im folgenden verzichtet. Die Ergebnisse der Ion/Molekül-Reaktionen der anderen vier Haupt-Ionen im EI- und CI-Massenspektrum von MTBE und MTSE mit ausgewählten organischen Molekülen mit Hilfe der FT-ICR-Massenspektrometrie werden in 9.3 und 9.4 diskutiert.

Abbildung 9.1: EI-Massenspektrum von MTBE, **10**Abbildung 9.2: EI-Massenspektrum von MTSE, **11**

Abbildung 9.3: CI(Isobutan)-Massenspektrum von MTBE, **10**Abbildung 9.4: CI(Isobutan)-Massenspektrum von MTSE, **11**

Abbildung 9.5a: CI(Isobutan)-Massenspektrum von MTBE-d₃, **10-d₃**Abbildung 9.5b: CI(Isobutan)-Massenspektrum von MTBE-d₃, **11-d₃**

9.3 Reaktionen von $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{OCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+-\text{OCH}_3$

Von den Ionen **10a**, $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{OCH}_3$, und **11a**, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+-\text{OCH}_3$, wird erwartet, daß sie in der verdünnten Gasphase stabil sind. Insbesondere **10a** wird aufgrund eines Resonanzeffektes des Methoxysubstituenten stabilisiert.^[202] Dieses Ion kann im Prinzip als ein durch ein Methyl-Kation am O-Atom kationisiertes Aceton oder als ein C-protonierter 2-Isopropenylmethylether aufgefaßt werden. Der Resonanzeffekt bewirkt, daß **10a** als sehr schwaches Elektrophil reagiert. Als Reaktionen werden Adduktbildung mit N-Basen oder Übertragung eines Protons oder eines Methyl-Kations auf geeignete Basen erwartet. Für das Silicium-Ion **11a** wird eine solche Resonanzstabilisierung durch die Methoxygruppe nicht erwartet^[199,203], da eine Si-C- und Si-O-Doppelbindung energetisch ungünstig ist. Daher wird weder Protonentransfer noch Übertragung eines Methyl-Kations erwartet. Lediglich die typische Additionsreaktion dieses Elektrophils sollte deshalb eintreten.

Bestätigt werden diese Erwartungen durch die Reaktionen der Ionen **10a** und **11a** mit den entsprechenden Ethermolekülen MTBE und MTSE, mit Aceton und mit Ammoniak. Die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten, k_{bi} und Effektivitäten Eff.[%], der Reaktionen der Ionen $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{OCH}_3$, **10a**, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+-\text{OCH}_3$, **11a**, protoniertes MTBE, **11H⁺**, und protoniertes MTSE, **11H⁺**, mit MTBE bzw. MTSE, mit CH_3COCH_3 und mit NH_3 sind in Tabelle 9.2 aufgeführt. Der einzige Prozeß bei der Reaktion von **10a** mit MTBE ist ein sehr langsamer Protonentransfer von **10a** auf MTBE unter Bildung von protoniertem MTBE, **10H⁺**, welches nachfolgend mit neutralem MTBE zum protonengebundenen Homodimeren von MTBE, m/z 177, assoziiert (Abbildung 9.6). Die Protonenaffinität (PA) von MTBE (PA = 841,6 kJ/mol)^[162] ist signifikant geringer als die vom 2-Isopropenylmethylether (PA = 894,9 kJ/mol).^[162] Ebenfalls die Methyl-Kationen-Affinität (MCA) sollte deutlich geringer sein als die von Aceton. Beide Prozesse sind daher endotherm und deshalb langsam. Die Bildung eines Addukts ist nicht zu beobachten. Gleichermäßen ist bei der Reaktion von **10a** mit Aceton (PA = 812 kJ/mol)^[162] ein langsamer Protonentransfer von **10a** auf Aceton unter Bildung von protoniertem Aceton, m/z 59, die bei weitem dominierende Reaktion (Abbildung 9.7). Nachfolgend reagiert das protonierte Aceton mit neutralem Aceton zum protonengebundenen Homodimer von Aceton, m/z 117. Die Bildung von protonengebundenen Homodimeren einer Base wird oftmals bei einem endothermen Protonentransfer beobachtet. Das Ion m/z 147 wird lediglich nach langen Reaktionszeiten mit geringer Intensität beobachtet. Ein Transfer eines Methyl-Kations von **10a** auf Aceton kann ausgeschlossen werden, was anhand der Reaktion von **10a-d₃**, $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{OCD}_3$, auf Aceton überprüft wurde. Dieser Prozeß wäre

thermoneutral, wird jedoch experimentell nicht beobachtet.

Reaktand	10a		11a		10H⁺		11H⁺	
	$k_{bi}^{a)}$	Eff. ^{b)}	$k_{bi}^{a)}$	Eff. ^{b)}	$k_{bi}^{a)}$	Eff. ^{b)}	$k_{bi}^{a)}$	Eff. ^{b)}
MTBE/MTSE	0,020	0,13	8,53	60	5,05	35	5,69	40
CH ₃ COCH ₃	0,020	0,08	7,88	32	12,1	48	13,4	56
NH ₃	<<0,002	<<0,01	1,51	7,2	7,46	36	11,1	54

^{a)} [10⁻¹⁰.cm³.mol⁻¹.s⁻¹] ^{b)} [%]

Tabelle 9.2: Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_{bi} , und Effektivitäten Eff.[%] der Reaktion der Ionen (CH₃)₂C⁺-OCH₃, **10a**, (CH₃)₂Si⁺-OCH₃, **11a**, protoniertes MTBE, **10H⁺**, und protoniertes MTSE, **11H⁺**, mit MTBE bzw. MTSE, mit CH₃COCH₃ und mit NH₃

Bei der Reaktion von **10a** mit Ammoniak wird überhaupt keine Reaktion und insbesondere keine Adduktbildung oder ein Protonentransfer beobachtet, selbst nach sehr langen Reaktionszeiten nicht. Dieses ist überraschend, da NH₃ (PA = 853,6 kJ/mol)^[162] basischer ist als MTBE und Aceton. Offensichtlich findet lediglich schnelle Adduktbildung und Rückdissoziation zu **10a** und NH₃ statt. Zusammenfassend kann für **10a** gefolgert werden, daß es entweder ein schwaches Elektrophil ist oder die Addukte aufgrund fehlender Stabilisierung durch Stöße oder durch Strahlung im FT-ICR-Massenspektrometer zurück zu den Edukten reagieren.

Dagegen reagiert **11a**, (CH₃)₂Si⁺-OCH₃, leicht unter Bildung eines Addukt-Ions mit MTSE, m/z 193 (Abbildung 9.8), eines Addukt-Ions mit Aceton, m/z 147, (Abbildung 9.9) und eines Addukt-Ions mit NH₃, m/z 106, (Abbildung 9.10) als einziges Produkt-Ion. Offenbar ist **11a**, (CH₃)₂Si⁺-OCH₃, nicht nur ein besseres Elektrophil als **10a**, (CH₃)₂C⁺-OCH₃, sondern auch die Addukt-Ionen aus **11a** und Nukleophilen werden effektiver durch Emission von Strahlung oder durch Stöße stabilisiert.

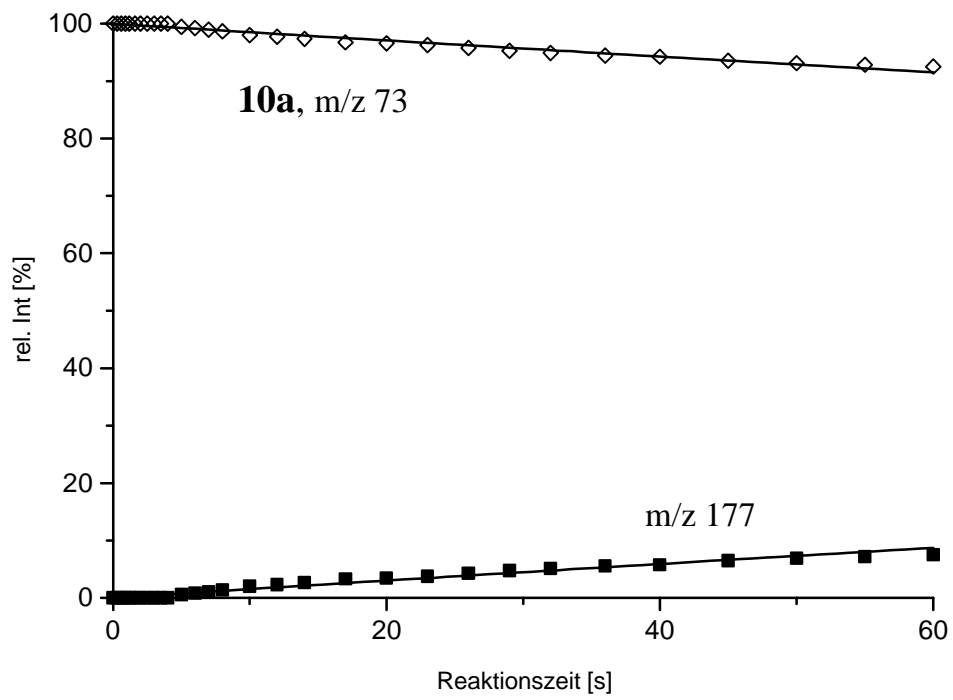


Abbildung 9.6: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von **10a** mit MTBE

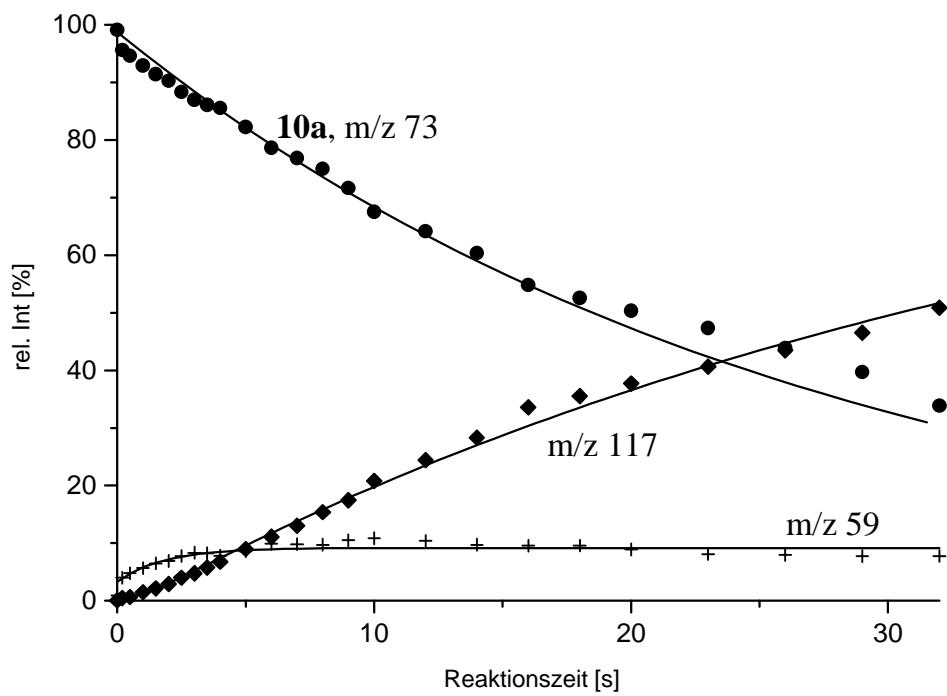


Abbildung 9.7: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von **10a** mit Aceton

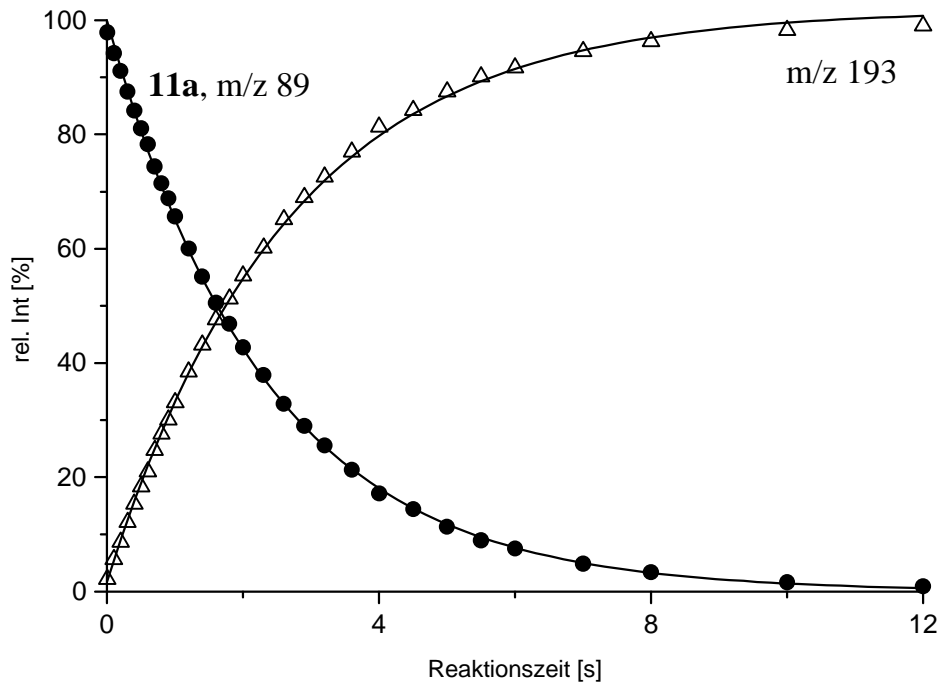


Abbildung 9.8: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von **11a** mit MTSE

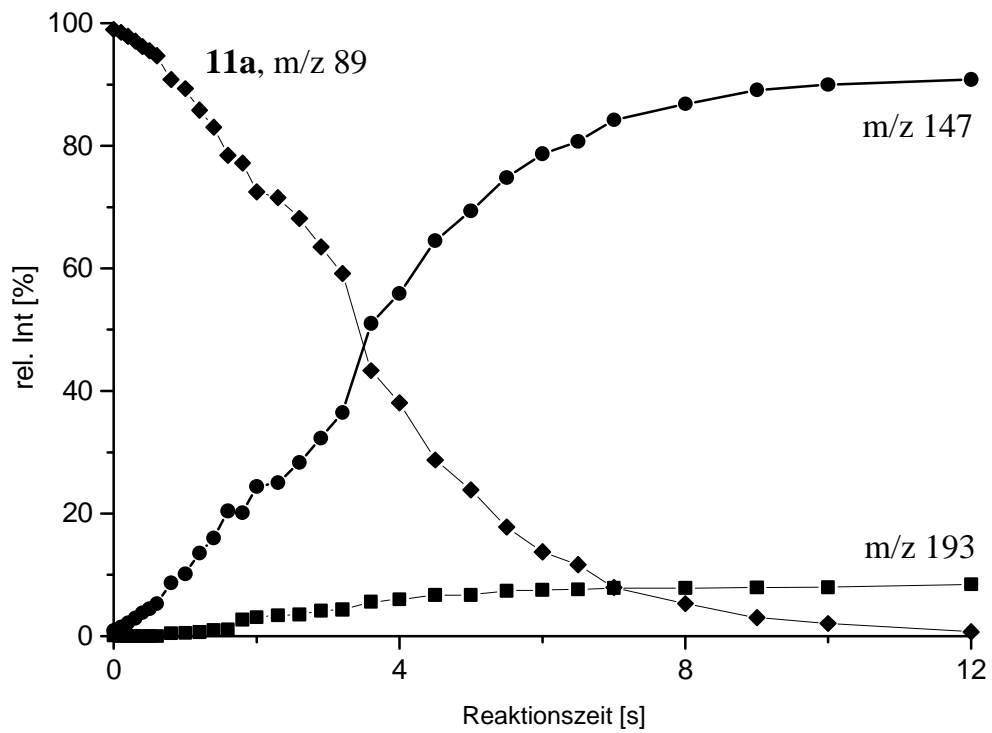


Abbildung 9.9: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von **11a** mit Aceton

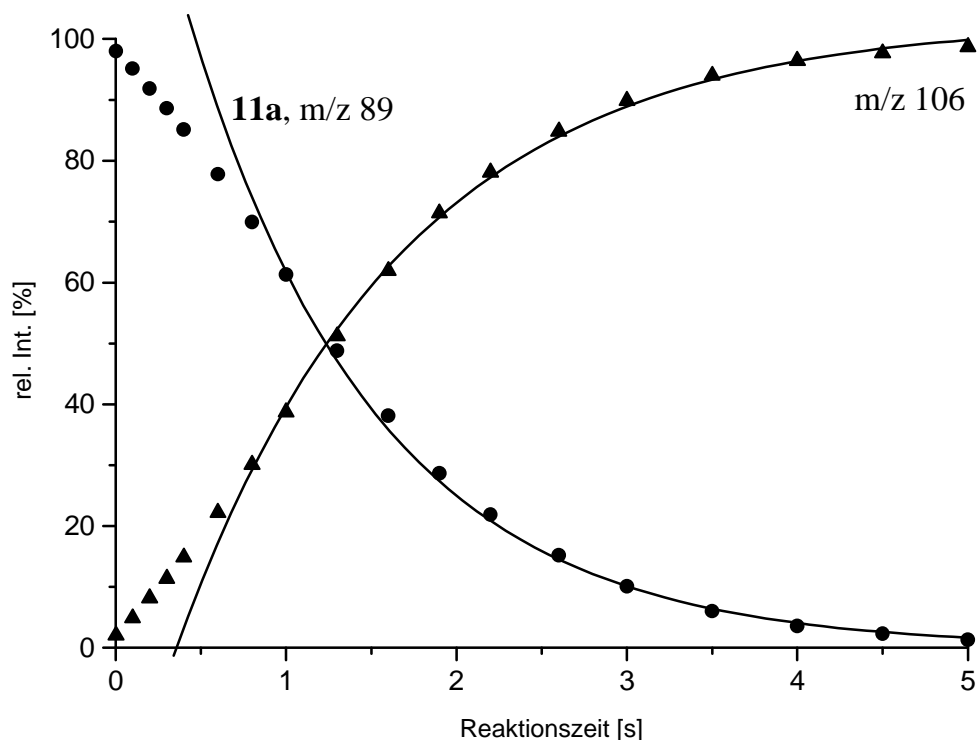


Abbildung 9.10: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von **11a** mit NH_3

Um die Unterschiede der Reaktivitäten der Ionen **10a**, $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{OCH}_3$, **11a**, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+-\text{OCH}_3$, sowie deren Analogen $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ zu veranschaulichen, wurden die Strukturen und Stabilitäten dieser Ionen und deren Addukte mit H_2O , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ und NH_3 als Nukleophile durch semiempirische (PM3) und *ab initio* (RHF/6-31g(d)) Methoden charakterisiert. Die Ergebnisse (Tabelle 9.3) zeigen deutlich die unterschiedliche Elektrophilie dieser Ionen auf. Die Bildung der Addukte vom *tert.*-Butyl-Kation und H_2O wurde bereits untersucht.^[196,197] Detailliert untersucht wurden auch die Reaktionen von einfachen protonierten Alkoholen mit H_2O mit Hilfe der FT-ICR-Massenspektrometrie und *ab initio* Methoden.^[204] Für das protonierte *tert.*-Butanol konnte gezeigt werden, daß es zwei stabile Strukturen gibt, wovon die eine Struktur kovalent gebunden ist (C-O-Bindungslänge: 147 pm) und die andere ein Komplex des *tert.*-Butyl-Kations mit H_2O ist (C-O-Bindungslänge: 285 pm). Dieser Komplex wird auch als α -Komplex bezeichnet. Auf eine erneute Berechnung aller stabilen Strukturen in dem System $((\text{CH}_3)_3\text{C}^+-\text{OH}_2/(\text{CH}_3)_3\text{C}^+;\text{OH}_2)$ wurde in dieser Arbeit deswegen verzichtet. Im Fall des protonierten MTBE ergeben die theoretischen Berechnungen, daß die kovalent gebundene Spezies eine C-O-Bindungslänge von 163.0 pm

(PM3) bzw. 166,5 pm (RHF/6-31g(d)) aufweist (Tabelle 9.3). Obwohl mit diesen Methoden die berechneten Bindungslängen größer sind als die von Berthomieu und Audier^[197] berechneten Bindungslängen, weist die *tert.*-Butylgruppe in dieser Struktur eine deutliche pyramidale Struktur auf, was eine kovalente Bindung zum O-Atom anzeigt. Die beiden mit Hilfe der semiempirischen Methode PM3 und der *ab initio* Methode RHF/6-31g(d) berechneten Strukturen des Addukts von $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ zu $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ unterscheiden sich sehr. Die mit PM3 berechnete Struktur weist eine planare *tert.*-Butylgruppe auf mit einer C-O-Bindungslänge von 302,4 pm vom zentralen C-Atom zum Ether-O-Atom. Daher entspricht diese Struktur einem INC des *tert.*-Butyl-Kations zum Dimethylether. Audier, Berthomieu und Morton konnten zeigen, daß die sterische Überladung in einem Oxonium-Ion zur Dissoziation in einen INC führt.^[196] Die mit RHF/6-31g(d) berechnete Struktur entspricht dagegen einem Oxonium-Ion mit kovalenter C-O-Bindung. Die C-O-Bindungen zur *tert.*-Butylgruppe und zur Methylgruppe unterscheiden sich deutlich. Die C-O-Bindungslängen zu den Methylgruppen betragen 145,7 pm und sind signifikant kürzer als die C-O-Bindungslänge zur *tert.*-Butylgruppe mit 158,1 pm. C-O-Bindungslängen über 158 pm wurden bereits für einige *tert.*-Butyloxonium-Ionen berechnet.^[196] Da die C-O-Bindungslänge der *tert.*-Butylgruppe im Ether-Addukt signifikant kürzer ist als im Addukt mit Wasser, muß das Ether-O-Atom eine größere Nucleophilie aufweisen. Das Addukt von $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ und NH_3 hat eine berechnete C-N-Bindungslänge von 154,2 pm (PM3) bzw. 154,4 pm (RHF/6-31g(d)). Diese Werte weichen nur geringfügig von der üblichen C-N-Bindungslänge in aliphatischen Ammonium-Ionen ab.

In allen diesen Addukt-Ionen des *tert.*-Butyl-Kations ist die Bindung zwischen dem zentralen C-Atom der *tert.*-Butylgruppe und dem Hetero-Atom des Nucleophils deutlich kovalent, was durch die im Vergleich zum planaren *tert.*-Butyl-Kation pyramidale Struktur am zentralen C-Atom bekräftigt wird. Im Gegensatz dazu bleibt die planare Geometrie eines freien Carbenium-Ions in dem Ion **10a** in allen Addukten mit O-Nucleophilen erhalten. Innerhalb der Zuverlässigkeit der Rechnungen differieren die Bindungslängen und -winkel in der $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+$ -OCH₃-Gruppe der Addukte nicht signifikant vom freien Carbenium-Ion **10a**. Weiterhin ist H₂O oder $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ mit einer Bindungslänge von 264 pm (H₂O) bzw. 268 pm ($(\text{CH}_3)_2\text{O}$) schwach gebunden, was im Einklang mit der publizierten Bindungslänge vom stabilen INC aus *tert.*-Butyl-Kation und H₂O mit 285 pm steht.^[196,197] Daher können diese Addukte besser als ein durch H₂O bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ solvatisiertes Ion $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{-OCH}_3$ charakterisiert werden.

Dieses Ergebnis ist deshalb nicht überraschend, da die Struktur der kovalent gebundenen Addukte als Hemiketal oder Ketal aufgefaßt werden können. Über diese Spezies ist bekannt, daß sie in Lösung labil sind. Lediglich das Addukt des bedeutend stärkeren Nukleophils NH_3 weist eine deutlich pyramidale Struktur am zentralen C-Atom von **10a** auf, was eine kovalente Bindung anzeigt. Die C-N-Bindungslänge dieses Addukt ist mit 157,1 pm geringfügig länger als die berechnete für das Addukt $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+/\text{NH}_3$ und liegt im üblichen Bereich der C-N-Bindungslängen von Alkylammonium-Ionen.

Nimmt man die Pyramidalisierung am zentralen Si-Atom als Kriterium, so stellen alle Silyl-Kationen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ und **11a**, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+-\text{OCH}_3$, mit H_2O , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ und NH_3 kovalente gebundene Strukturen mit einem tetravalenten Si-Atom dar. Im Fall der Addukte von **11a** und den O-Nukleophilen differieren die beiden Si-O Bindungslängen mit 160 pm für die Si-O-Bindung zur Methoxygruppe und 190,9 pm (H_2O) oder 184,2 pm ($(\text{CH}_3)_2\text{O}$) für die Si-O-Bindung zum addierten Nukleophil. Zu bemerken ist ferner, daß die C-O-Bindung zum Ether-O-Atom im Addukt zu den Silicenium-Ionen die kürzere Bindung ist. Weiterhin werden für die entsprechenden Addukte von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ meistens identische Bindungslängen berechnet. Dieses weist darauf hin, daß die Methoxygruppe von **11a** keinen großen Einfluß auf die Elektrophilie hat. Anhand dieser theoretischen Ergebnisse wird erwartet, daß **11a**, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+-\text{OCH}_3$, ebenso wie $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ mit einer Vielzahl von Nukleophilen Addukte ausbilden wird, während **10a** eine viel geringere Fähigkeit zur Adduktbildung besitzt als selbst $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$. Mit stärker basischeren Nukleophilen reagiert es schließlich durch Protonentransfer. Dieses wird durch die Experimente bestätigt. Bemerkenswert ist, daß bei dem Reaktionssystem **10a**/ NH_3 überhaupt keine Reaktion zu beobachten ist, obwohl die *ab initio* Rechnungen ein stabiles, kovalent gebundenes Addukt vorhersagen und **11a** glatt ein Addukt bildet. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß das sich annähernde NH_3 -Molekül zur reversiblen Adduktbildung führt, ohne daß die Möglichkeit zum Protonenaustausch besteht. Dagegen werden die O-Nukleophile in einem lockeren INC gebunden, die vor der Dissoziation ein Proton aufnehmen können.

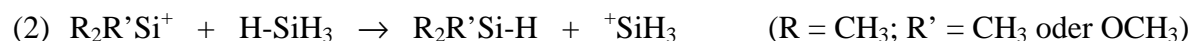
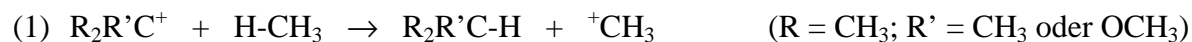
Ion	d(E-A) ^{a) b)} [pm]	d(E-C) ^{a)} [pm] ^{b)}	CEA ^{a) b)} [°]	DE _{stab} (exp) [kJ/mol]	DE _{stab} (calc) [kJ/mol]
(CH₃)₃C⁺	-	147.5	-	324.8	283
+ H ₂ O	166.5	150.8	101.5	-	-
+ (CH ₃) ₂ O	158.1	152.9	106.9/93.6	-	-
+ NH ₃	154.4	151.9	106.3	-	-
10a	-	148.9	-	429.3	393
+ H ₂ O	263.7	148.8	88.1/96.68	-	-
+ (CH ₃) ₂ O	268.0	148.5	89.6/96.0	-	-
+ NH ₃	157.1	152.0	106.4	-	-
(CH₃)₃Si⁺	-	184.7	-	-	95
+ H ₂ O	191.0	185.9	99.4	-	-
+ (CH ₃) ₂ O	185.1	186.4	103.8	-	-
+ NH ₃	186.5	194.4	102.9	-	-
11a	-	184.2	-	-	117
+ H ₂ O	190.9	185	99	-	-
+ (CH ₃) ₂ O	184.2	185	104	-	-
+ NH ₃	191.5	185.7	95	-	-

^{a)} E = Zentrales C-Atom der Carbenium-Ionen und zentrales Si-Atom der Silicenium-Ionen

^{b)} A = O-Atom von H₂O, (CH₃)₂O oder N von NH₃

Tabelle 9.3: Strukturparameter und Stabilisierungsenergien DE_{stab}, vom *tert.*-Butylcarbenium-Ion, **10a**, und Trimethylsilicenium-Ion, **11a**, sowie deren Addukte mit H₂O, (CH₃)₂O und NH₃

Mit Hilfe der isodesmischen Reaktionen (1) und (2) kann die Stabilisierungsenergie E_{stab} der Carbenium- und der Silicenium-Ionen durch Berechnung der Differenzen der Bildungsenthalpien der entsprechenden Liganden analysiert werden.



Im Falle der Carbenium-Ionen können die experimentellen Bildungsenthalpien^[162] und die mit RHF/6-31g(d) berechneten Enthalpien zur Berechnung von E_{stab} verwendet werden, da die Bildungswärme der relevanten Spezies mit Ausnahme von $\Delta H_f(\mathbf{10a})$ explizit tabelliert^[162] sind. $\Delta H_f(\mathbf{10a})$ kann mit Hilfe von PA(2-Propenylmethylether) berechnet werden. Für die Silicenium-Ionen, die an der isodesmischen Reaktion (2) beteiligt sind, gibt es experimentelle Werte nur für die Silane und die entsprechenden Silicenium-Ionen. Für die Si-O-Spezies gibt es keinerlei experimentelle Werte, so daß nur die mit der *ab initio* Methode RHF/6-31g(d) erhaltenen Werte zur Berechnung von E_{stab} verwendet werden können. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.3 aufgeführt. Für das Carbenium-Ion $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ erhält man die erwartete große Stabilisierungsenergie des *tert.*-Butyl-Kations, die von **10a** noch erheblich übertroffen wird. Hierbei wird deutlich, daß mit RHF/6-31g(d) der Stabilisierungseffekt der Methoxygruppe erheblich unterschätzt wird, während der experimentelle Wert von 105 kJ/mol für die Differenz in E_{stab} von beiden Carbenium-Ionen mit dieser *ab initio* Methode korrekt reproduziert wird. Im Fall des Silicenium-Ions $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ weicht der mit RHF/6-31g(d) berechnete E_{stab} -Wert gravierend vom experimentellen Wert ab. Offensichtlich ist der Basissatz RHF/6-31g(d) nicht hinreichend gut genug, um die absoluten Energien der Silicenium-Ionen zuverlässig zu berechnen. Dennoch ist eindeutig, daß die Stabilisierungseffekte der Methylgruppen für die Trimethylsilicenium-Ionen wie erwartet sehr gering ist.^[162] Der zusätzliche Stabilisierungseffekt der Methoxygruppe von **11a** ist ebenfalls sehr gering. Unter der Annahme, daß die Berechnung mit RHF/6-31g(d) die relativen Stabilitäten korrekt wiedergibt, ist E_{stab} infolge der Methoxysubstituenten von **11a** um 22 kJ/mol größer. Dieses stimmt gut mit den experimentellen Beobachtungen überein, denn die Reaktivität der Silicenium-Ionen differiert nicht sehr gegenüber Nucleophilen, während dieses für die Carbenium-Ionen $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+$ und **10a** gegensätzlich ist.

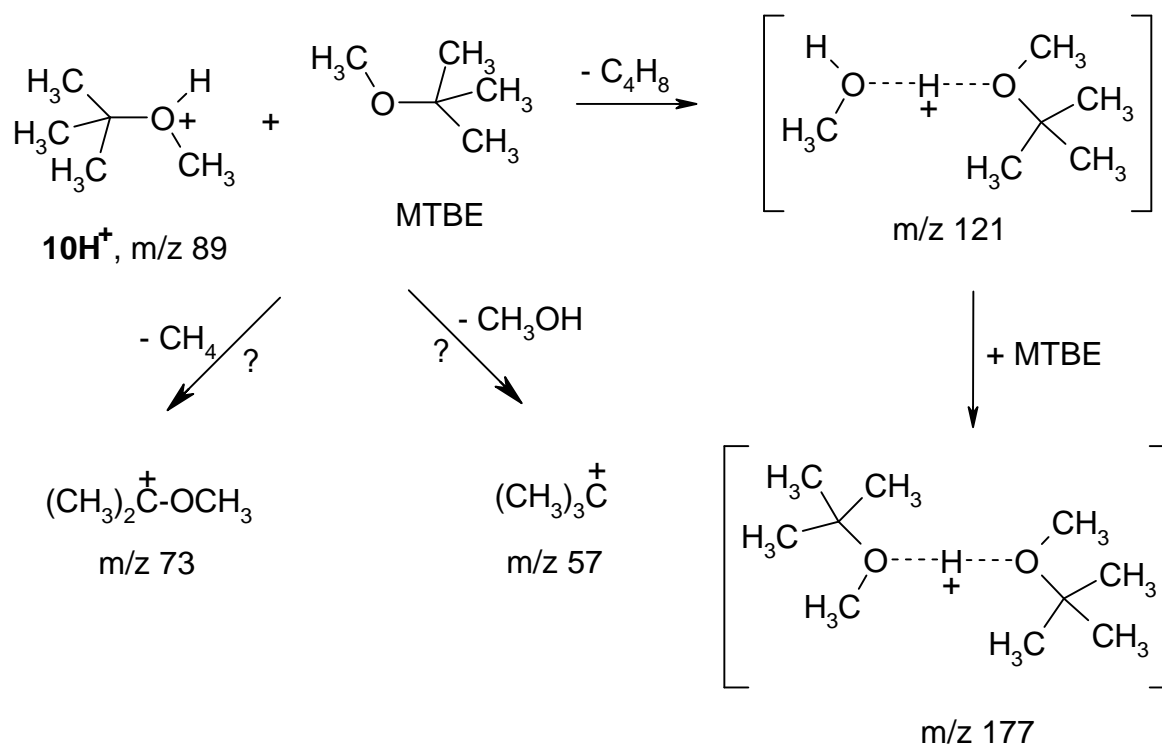
9.4 Reaktionen von protoniertem MTBE und MTSE

Protoniertes MTBE, $10\mathbf{H}^+$, und MTSE, $11\mathbf{H}^+$, wurden ebenfalls mit den entsprechenden Ethern MTBE bzw. MTSE, Aceton und NH_3 umgesetzt. Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_{bi} , und Effektivitäten Eff.[%] der Reaktion von $10\mathbf{H}^+$ und $11\mathbf{H}^+$, mit MTBE bzw. MTSE, mit CH_3COCH_3 , und mit NH_3 sind in Tabelle 9.2 aufgeführt. Die Intensitäts-Zeit-Verläufe der Reaktion von $10\mathbf{H}^+$ bzw. $11\mathbf{H}^+$ mit MTBE, MTSE und Aceton sind in den Abbildungen 9.11-9.16 dargestellt.

Die Reaktionen des protonierten Silylethers $11\mathbf{H}^+$ mit diesen Reaktanden sind übersichtlich. Im Falle der Umsetzung mit MTSE (Abbildung 9.11) und Aceton (Abbildung 9.12) als neutrale Reaktionspartner ist die einzige Reaktion der Transfer eines Trimethylsilyl-Kations auf das Nukleophil, wobei als Produkt-Ionen $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}^+-\text{CH}_3$, m/z 177, und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]\text{O}^+=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, m/z 131, entstehen. In beiden Fällen ist der Transfer des Trimethylsilyl-Kations effektiv, und eine Konkurrenz durch den Transfer der O-Methylgruppe von $11\mathbf{H}^+$ wird nicht beobachtet. Die Übertragung einer Silylgruppe durch silylierende Reagenzien ist eine gut bekannte Reaktion in Lösung, so daß die entsprechende Reaktion in der Gasphase unspektakulär ist. Von den hier untersuchten neutralen Reaktionspartnern ist lediglich NH_3 eine stärkere Base ($\text{PA} = 853,6 \text{ kJ/mol}^{[162]}$) als MTSE ($\text{PA} = 847,0 \text{ kJ/mol}^{[162]}$). Daher wird der Protonentransfer als schnelle und exotherme Reaktion von $11\mathbf{H}^+$ mit NH_3 erwartet, die der vorherrschende Prozeß sein sollte. Die Bildung des Ions NH_4^+ ist tatsächlich der Hauptprozeß bei der Reaktion von $11\mathbf{H}^+$ mit NH_3 , jedoch kann überraschenderweise der Transfer des Trimethylsilyl-Kations effektiv konkurrieren. Das Verzweungsverhältnis von $[\text{NH}_4^+]/[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}_3^+]$ bei dieser Reaktion beträgt 1,2 (Abbildung 9.13)

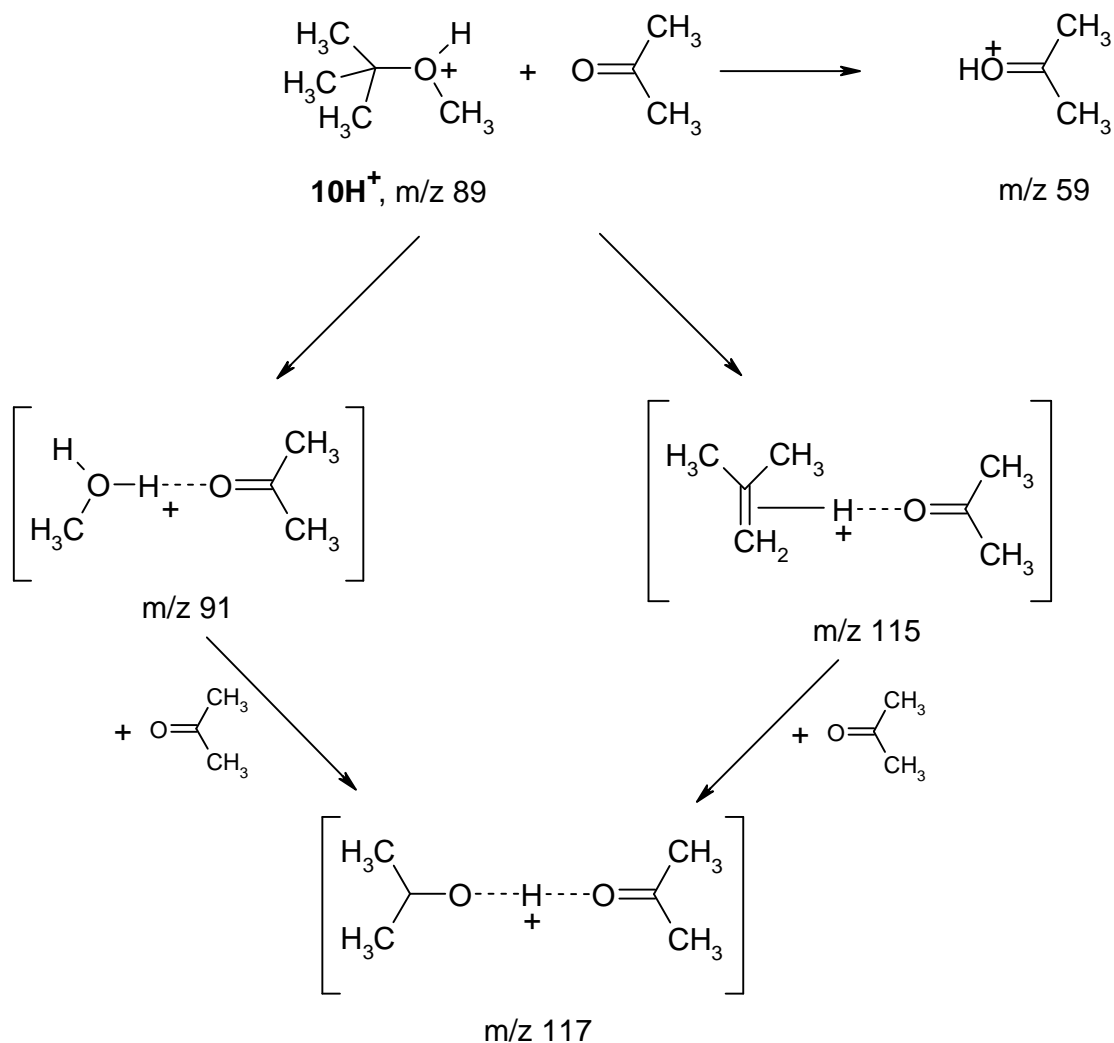
Die Umsetzungen des protonierten MTBE, $10\mathbf{H}^+$, mit neutralem MTBE, Aceton und NH_3 zeigen eine größere Vielfalt an Reaktionen (Abbildungen 9.14 bis 9.16). Wieder wird eine hohe Effektivität der Gesamtreaktion aller drei hier untersuchten Reaktionen beobachtet. Bei der Reaktion von $10\mathbf{H}^+$ mit MTBE wird am Ende der Reaktion als Hauptprodukt mit einer Intensität von 70 % das Ion m/z 177 beobachtet. Dieses Ion entspricht dem protonengebundenen Homodimeren von MTBE $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}(\text{CH}_3)\cdots\text{H}^+\cdots(\text{H}_3\text{C})\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]$. Dieses Ion ist jedoch ein Sekundärprodukt, was am sigmoidalen Intensitäts-Zeit-Verlauf von m/z 177 zu erkennen ist (Abbildung 9.14), und es entsteht aus dem Ion m/z 121. Das Ion m/z 121 entspricht dem protonengebundenen Heterodimeren $[\text{CH}_3\text{O}(\text{H})\cdots\text{H}^+\cdots(\text{H}_3\text{C})\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ aus Methanol und MTBE. Die Reaktion wird daher durch die Eliminierung von C_4H_8 und

Aufnahme von protoniertem Methanol durch das angreifende Molekül von MTBE eingeleitet. Nachfolgend findet ein schneller Ligandenaustausch des Methanols durch ein Molekül MTBE statt, das in der FT-ICR-Zelle im Überschuß vorhanden ist (Schema 9.1). Als weitere Prozesse mit geringer Intensität werden die Bildung der Ionen m/z 57, $C_4H_9^+$, und m/z 73 beobachtet. Beide Ionen werden vermutlich aufgrund vom angeregte $10H^+$ gebildet, das sich noch in der FT-ICR-Zelle befindet.



Schema 9.1: Reaktionen von $10H^+$ mit MTBE

Die Reaktionen von protoniertem MTBE, $10H^+$, mit Aceton sind in Schema 9.2 zusammengefaßt.



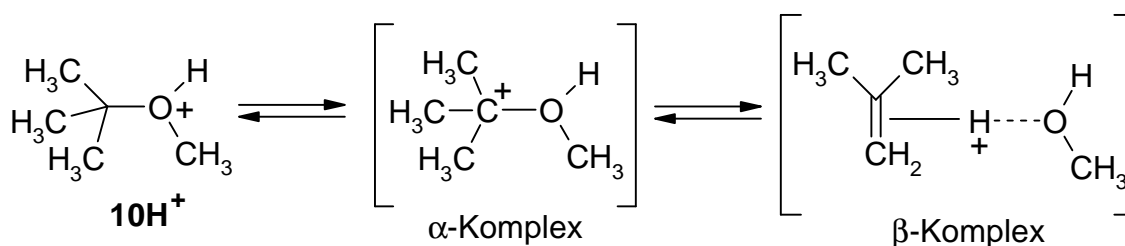
Schema 9.2: Reaktionen von 10H^+ mit Aceton

Als primäre Produkte werden die Ionen m/z 59, m/z 91 und m/z 115 gebildet, die protoniertem Aceton, dem protonengebundenen Heterodimer $[\text{CH}_3\text{O}(\text{H})\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ aus Methanol und Aceton sowie dem Additionsprodukt von *tert.*-Butyl-Kation und Aceton entsprechen. Insbesondere im protonengebundenen Heterodimer $[\text{CH}_3\text{O}(\text{H})\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ findet eine schnelle Ligandenaustauschreaktion mit Aceton statt, welches sich im Überschuss in der FT-ICR-Zelle befindet, wobei als sekundäres Produkt das protonengebundene Homodimer $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$, m/z 117, des Acetons entsteht. Anhand des Intensitäts-Zeit-Verlaufs kann man jedoch nicht entscheiden, ob das Addukt-Ion m/z 115 ebenfalls einen Ligandenaustausch durchführt, wobei C_4H_8 gegen Aceton ersetzt wird und wiederum das protonengebundene Homodimer des Acetons, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ (m/z 117) entsteht. Um diesen Folgeprozeß zu untersuchen, wurde das Ion m/z 115 in einem zusätzlichen Experiment aus 10H^+ und Aceton in der FT-ICR-Zelle nach einer ausreichenden

Reaktionszeit erzeugt und isoliert. Eine Reaktion mit Aceton fand nur sehr langsam mit einer Effektivität von $< 0,5 \%$ statt, wobei das protonengebundene Homodimer $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$, m/z 117, von Aceton entsteht. Dieses Ergebnis ist deshalb so bedeutungsvoll, weil das Primärprodukt m/z 115 entweder dem *O-tert.*-butylierten Aceton, $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}^+=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$, oder dem protonengebundenen Heterodimer $[\text{C}_4\text{H}_8\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ aus Isobuten und Aceton entspricht. Für die letztere Spezies wird aber eine schnelle Ligandenaustauschreaktion erwartet, so wie dieses der Fall für die anderen protonengebundenen Heterodimeren ist. Ein gesondertes Experiment, indem protoniertes Aceton mit Isobuten umgesetzt wurde, führte zu keiner Reaktion. Diese Ergebnisse weisen auf eine Struktur des Ions m/z 115 hin, die dem *O-tert.*-butylierten Aceton, $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}^+=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ entspricht. NH_3 ($\text{PA} = 853,6 \text{ kJ/mol}$)^[162] ist bedeutend basischer als MTBE ($\text{PA} = 841,6 \text{ kJ/mol}$)^[162], so daß eine schnelle exotherme Protonenübertragungsreaktion für die Reaktion von 10H^+ mit NH_3 erwartet wird. Tatsächlich wird auch NH_4^+ als Hauptprodukt beobachtet, jedoch kann anhand des Intensität-Zeit-Verlaufs die Bildung des Ions m/z 50 als signifikanter Prozeß effektiv konkurrieren. Dieses Produkt-Ion reagiert konsekutiv durch Ligandenaustausch zum protonengebundenen Homodimer $[\text{NH}_3\cdots\text{H}^+\cdots\text{H}_3\text{N}]$, m/z 35, von NH_3 . Daher entspricht das primäre Produkt offensichtlich dem protonengebundenen Heterodimer $[\text{CH}_3\text{O}(\text{H})\cdots\text{H}^+\cdots\text{H}_3\text{N}]$ von Methanol und Ammoniak. Alle drei hier untersuchten Nukleophile induzieren die Eliminierung von Isobuten vom protonierten Ether 10H^+ , wobei Methanol in einem protonengebundenen Heterodimer gebunden wird. Dieser Reaktionsweg kann mit dem exothermen Protonentransfer konkurrieren, was besonders am Beispiel der Reaktion von 10H^+ mit NH_3 deutlich wird.

Audier, Berthomieu und Morton haben die Strukturen von protoniertem MTBE, 10H^+ , detailliert durch MIKE-Spektrometrie und *ab initio* Rechnungen auf dem Niveau 3-21g(d) untersucht.^[196] Der Anreiz zu dieser Studie mit spezifisch deuterierten Derivaten von 10H^+ waren Beobachtungen eines ausgedehnten H/D-Austausches aller neun H/D-Atome der *tert.*-Butylgruppe und den zusätzlichen H/D-Atomen am O-Atom, bevor Fragmentierung des metastabilen 10H^+ erfolgt. Ihre detaillierte Analyse dieses Austausches ergab, daß zwei Spezies von 10H^+ durch die chemische Ionisierung von MTBE entstehen, wobei ein kleiner Anteil zu einem *tert.*-Butyl-Kation ohne H/D-Austausch zerfällt, der größere Anteil tauscht jedoch zufällig H/D-Atome aus. Aufgrund dieser Beobachtung wurde gefolgert, daß die metastabilen Ionen 10H^+ ein System von sich ineinander umwandelnde Strukturen darstellen

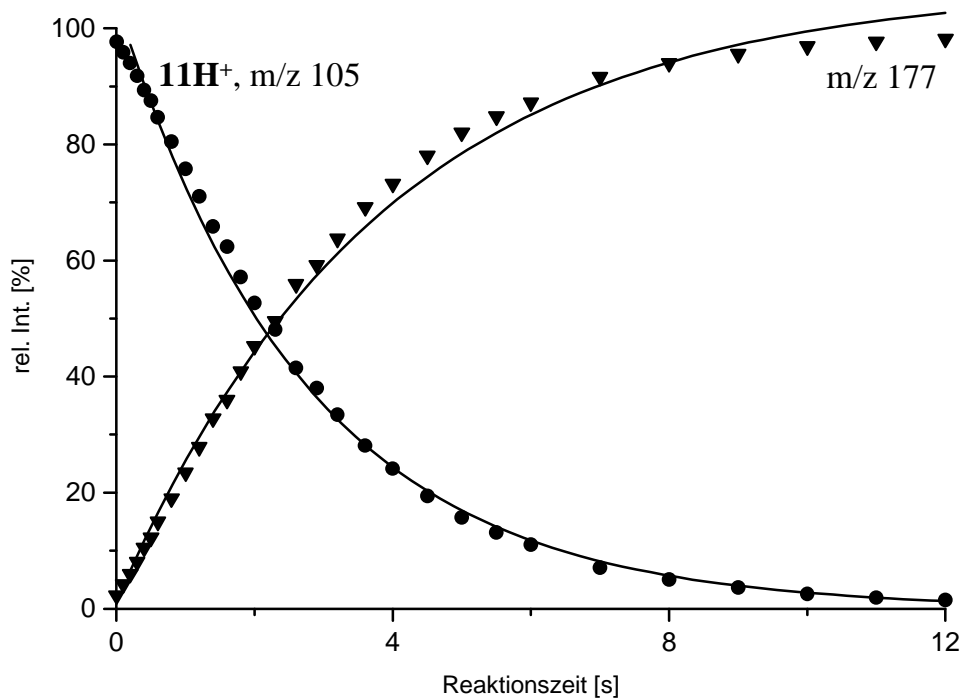
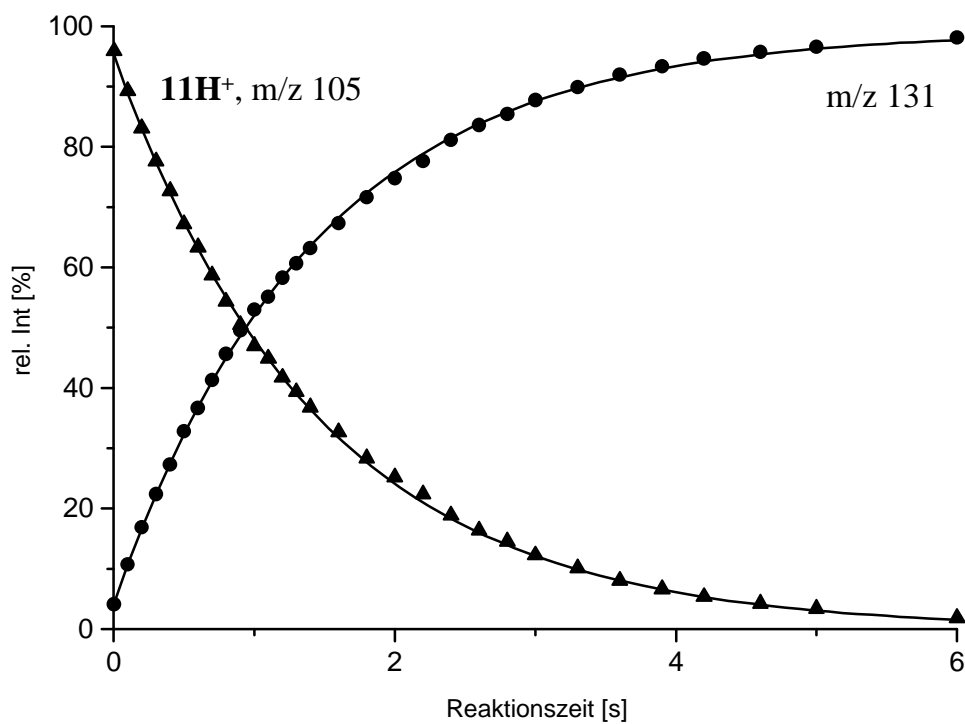
(Schema 9.3): Protoniertes MTBE 10H^+ , ein als α -Komplex bezeichneter INC $[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+\cdots(\text{H})\text{OCH}_3]$ eines *tert.*-Butyl-Kation mit Methanol und ein als β -Komplex bezeichneter INC $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2\cdots\text{H}^+\cdots(\text{H})\text{OCH}_3]$, der einem protonengebundenen Heterodimeren aus Isobuten und Methanol entspricht. Dieses konnte durch *ab initio* Rechnungen bestätigt werden, wobei der α -Komplex jedoch keine stabile Spezies ist, während die kovalente Struktur 10H^+ die stabilste Struktur ist und der β -Komplex mit 70 kJ/mol stabiler ist als das Energieniveau der Dissoziationsprodukte $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ und $\text{CH}_3\text{O}^+\text{H}_2$.^[196]



Schema 9.3: Umwandelnde Strukturen der metastabilen Ionen von 10H^+

Wenn man diese Ergebnisse zur Interpretation der hier untersuchten Ion/Molekül-Reaktionen verwendet, muß man bedenken, daß metastabile Ionen in einem Ionenstrahl-Massenspektrometer einen bestimmten Anteil an Überschußenergie besitzen, eben gerade genug, um im Reaktionszeitfenster von Mikrosekunden zu fragmentieren. Dagegen wird für die Ionen in der FT-ICR-Zelle angenommen, daß sie „kühl“ sind mit einer thermischen Energie, die der Temperatur der FT-ICR-Zellenwand entspricht. Daher wird für das System sich ineinander umwandelnder Strukturen ausgehend von 10H^+ , angenommen, daß die energetisch günstigste kovalente Struktur des O-protonierten MTBE, 10H^+ , in der FT-ICR-Zelle die vorherrschende Spezies ist. Während einer Ion/Molekül-Reaktion in der verdünnten Gasphase des FT-ICR-Massenspektrometers werden die Ionen jedoch elektrostatisch durch Ion/Dipol und Ion-induzierte Wechselwirkungen innerhalb des Komplexes aktiviert. Dieses bewirkt in der Tat eine schnelle Umwandlung zwischen den isomeren Strukturen des reagierenden Ions. Die Reaktionen können daher mühelos durch die Reaktion des INC $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2\cdots\text{H}^+\cdots(\text{H})\text{OCH}_3]$ (β -Komplex) erklärt werden. Der β -Komplex wird entweder bereits aus der externen Ionenquelle als stabile Spezies in die FT-ICR-Zelle transferiert oder entsteht von 10H^+ durch elektrostatische Aktivierung innerhalb des Kollisionskomplexes. Dieser β -Komplex ist ein protonengebundenes Heterodimer, von denen bekannt ist, daß sie

unter schnellem und exothermem Ligandenaustausch reagieren. Von beiden Komponenten im β -Komplex $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 \cdots \text{H}^+ \cdots (\text{H})\text{OCH}_3$ ist Isobuten ($802,1 \text{ kJ/mol}^{[162]}$) basischer als Methanol ($754,3 \text{ kJ/mol}^{[162]}$). Dennoch wird während der Ligandenaustauschreaktion mit MTBE Isobuten zuerst ausgetauscht, da das polare Methanol der bessere Partner in einem protonengebundenen Komplex ist. Formal ist dieser Reaktionsschritt eine Eliminierungsreaktion, wobei aber nicht leicht zu verstehen ist, daß bei einem solchen klassischen E_2 -Eliminierungsmechanismus von O-protoniertem MTBE ausschließlich das protonengebundene Heterodimer der angreifenden Base und Methanol als Abgangsgruppe ergeben soll. Dieser würde eine syn-Eliminierung und eine entsprechende Orientierung der angreifenden Base an das sterisch anspruchsvolle MTBE erfordern. Im zweiten Reaktionsschritt bewirkt der Reaktand, der im hohen Überschuß vorliegt, einen Austausch des Methanol-Liganden des anfänglich gebildeten protonengebundenen Heterodimers. Die analoge Reaktionsabfolge erfolgt auch mit NH_3 als Reaktand, jedoch findet in diesem Fall eine vollständige Zersetzung des β -Komplexes durch Protonenaufnahme des basischeren NH_3 als Hauptprozeß statt. Auf den ersten Blick scheint die Reaktion mit Aceton eine Ausnahme darzustellen, da die Substitution von Isobuten durch Ligandenaustausch scheinbar mit dem Ligandenaustausch von Methanol konkurriert, wobei das Produkt-Ion m/z 115 entsteht. Dieses Ion ist aber kein protonengebundenes Heterodimer, sondern ein Oxonium-Ion, welches durch *tert.*-Butylierung am Carbonyl-O-Atom entsteht. Dieses Produkt-Ion könnte nach einem $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ -Reaktionsmechanismus entstehen, jedoch erscheint die Effektivität dieser Reaktion bei dem Angriff von der *tert.*-Butylgruppe aufgrund der sterischen Hinderung zu hoch. Ein alternativer Reaktionsmechanismus für die Reaktion von protoniertem *tert.*-Butanol mit H_2O wurde von Uggerud et al. vorgeschlagen. Dabei greift das H_2O als Nukleophil von vorne das protonierte *tert.*-Butanol an, entsprechend einem Reaktionsmechanismus nach $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{F}}$.^[204] Die Protonenaffinitäten von Isobuten und Aceton sind nicht sehr verschieden. In bezug auf die schnelle Umwandlung zwischen 10H^+ und seinen INC-Isomeren, dem α -Komplex und β -Komplex^[196], muß berücksichtigt werden, daß während der Begegnung des β -Komplexes mit Aceton das Proton zuerst durch das Aceton-Molekül aufgenommen und anschließend an das Isobuten zurückgegeben wird. Das daraus resultierende *tert.*-Butyl-Kation wird durch O-Alkylierung durch das Aceton mittels eines $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus eingefangen. Ähnliche Reaktionsmechanismen wurden von Cacace et al. während der *tert.*-Butylierung von Benzol nachgewiesen, die auch als „Crafts-Friedel“-Alkylierung bezeichnet werden.^[205,206]

Abbildung 9.11: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 11H^+ mit MTSEAbbildung 9.12: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 11H^+ mit Aceton

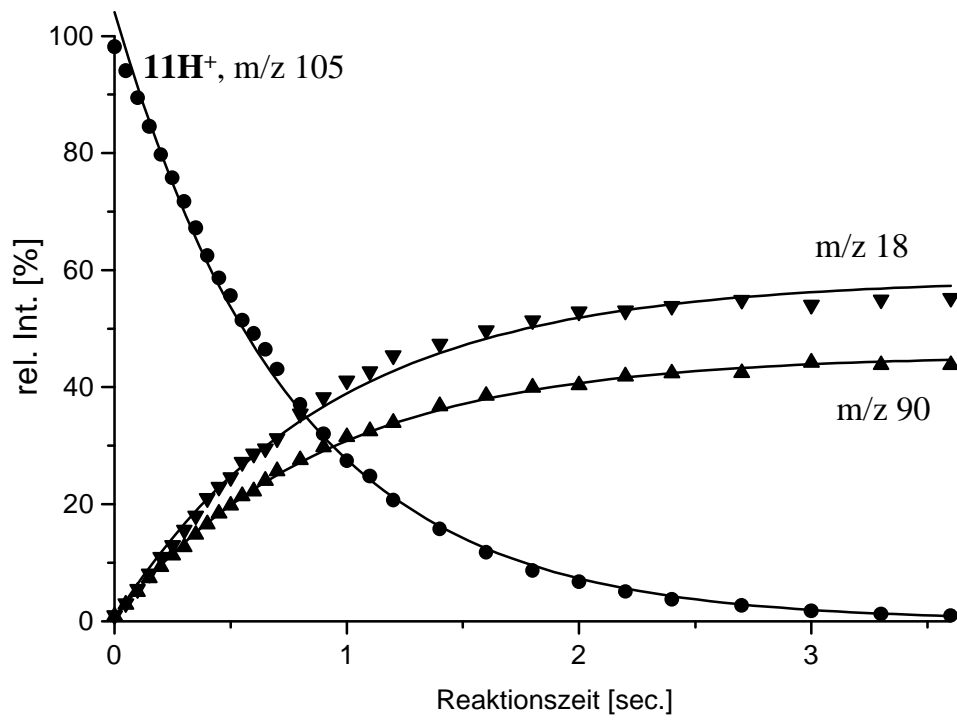


Abbildung 9.13: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 11H^+ mit NH_3

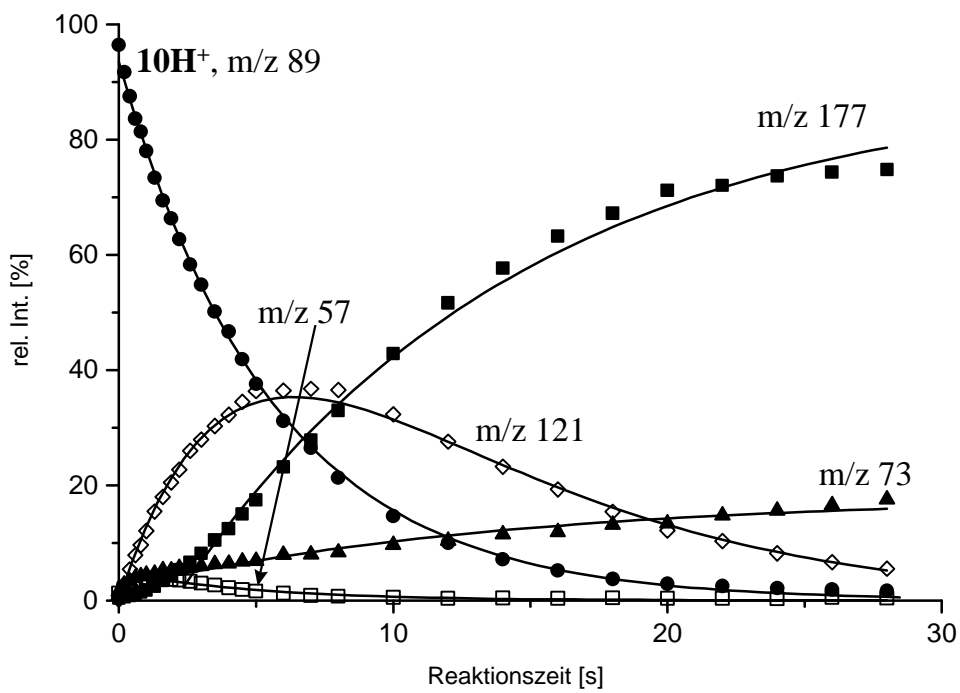


Abbildung 9.14: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 10H^+ mit MTBE

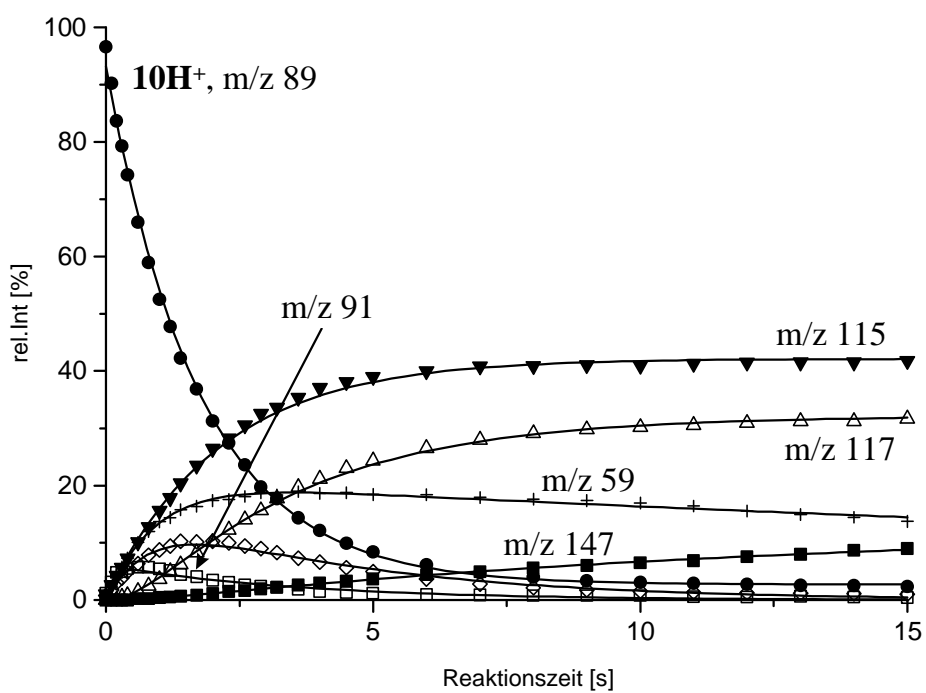


Abbildung 9.15: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 10H^+ mit Aceton

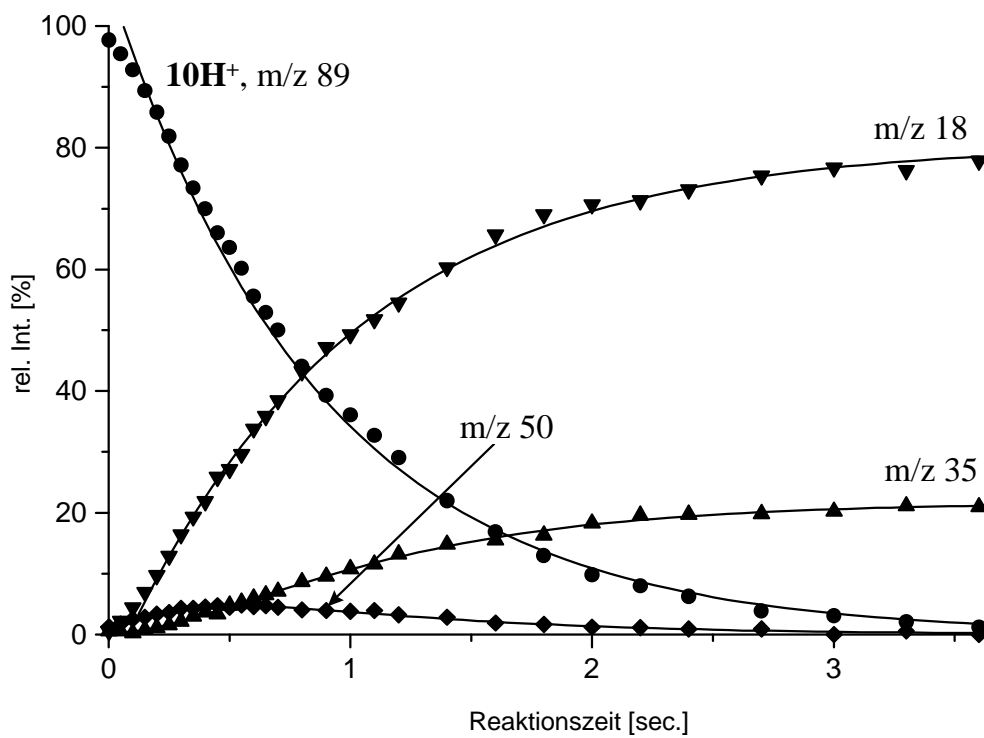


Abbildung 9.16: Intensitäts-Zeit-Verlauf der Reaktion von 10H^+ mit NH_3

9.5 Zusammenfassende Diskussion

Die Ergebnisse der Untersuchungen der charakteristischen Ion/Molekül-Reaktionen der Ionen im EI- und CI(Isobutan)-Massenspektrum von MTBE und MTSE sind ein deutliches Beispiel für die unterschiedliche Reaktivität von Carbenium-Ionen und Silicenium-Ionen. Im Falle der Fragment-Ionen $(\text{CH}_3)_2\text{E}^+-\text{OCH}_3$ (**10a**: E = C; **11a**: E = Si) ist das Dimethylmethoxycarbenium-Ion **10a** sehr stabil und weniger reaktiv gegenüber Nucleophilen als das *tert.*-Butylkation. Im Grunde erfolgt keine elektrophile Reaktion des Carbenium-Ions **10a**. Lediglich eine langsame Deprotonierung von **10a** wird beobachtet und kann für Basen stärker als 2-Propenylether, welches die konjugierte Base von **10a** ist, effektiver werden. Dagegen ist die Gasphasen-Reaktivität und Stabilität des Trimethylsilicenium-Ions und des Dimethylmethoxysilicenium-Ions **11a** nicht sehr verschieden. Beide Ionen bilden in der verdünnten Gasphase des FT-ICR-Massenspektrometers besonders leicht stabile Addukte mit Nucleophilen. Offensichtlich ist die Stabilisierung der Addukte durch Strahlung unter diesen Bedingungen effektiv. Da 2-Silapropylmethylether wegen der energetisch ungünstigen Si-C-Doppelbindung keine stabile Spezies ist, wird eine Deprotonierung weder erwartet noch beobachtet. Gleichmaßen spiegeln die Ion/Molekül-Reaktionen der protonierten Ether von MTBE, **10H⁺**, und MTSE, **11H⁺**, die unterschiedliche Chemie der Hauptgruppenelemente der ersten und zweiten Reihe des Periodensystems wieder. **11H⁺** ist ein starkes Silylierungsreagenz, was besonders an der Reaktion mit NH_3 deutlich wird. NH_3 ist zwar um 7 kJ/mol basischer als MTSE, dennoch ist das Verzweigungsverhältnis von Protonentransfer und Silylierungsreaktion 1,2. Die Ergebnisse beantworten nicht die Frage, ob der schnelle Silylgruppentransfer zustande kommt, weil **11H⁺** einem stabilen α -Komplex entspricht, bestehend aus einem Trimethylsilicenium-Ion und Methanol, oder ob hypervalente Si-Derivate mit einer trigonalen bipyramidalen Struktur kein Übergangszustand der Silylierungsreaktion sind, sondern eine stabile Spezies.^[207] Dieses würde eine $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{B}}$ Reaktion mit Rückseitenangriff begünstigen. Einführende *ab initio* Rechnungen (RHF/6-31g(d)) ergaben keinen Hinweis auf einen stabilen α -Komplex. Die Ergebnisse der Untersuchung der Ion/Molekül-Reaktionen von protoniertem MTBE, **10H⁺**, bestätigen den Vorschlag^[196,197], daß **10H⁺** leicht in einen stabilen β -Komplex überführt wird, der aus protoniertem Isobuten und Methanol besteht. Mit dieser Struktur kann die Eliminierung von Isobuten durch schnelle Ligandenaustauschreaktion erfolgen, die keine zusätzliche Aktivierungsbarriere erfordert. Ein entsprechender β -Komplex ist für protoniertes MTSE, **11H⁺**, energetisch nicht möglich, weil dieses die Bildung des instabilen Silaisobutens erfordern würde.

10. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Reaktionen von 2-Halogenpropen-, 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen- und Brombuten-Radikalkationen mit Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, Dimethylamin, Methanol, Ethanol, Methylmercaptan, *tert.*-Butylmethylether und Trimethylsilylether als N-, O- und S-Nukleophile untersucht. Für jedes Reaktionssystem wurden kinetische Messungen unter Verwendung eines FT-ICR-Massenspektrometers durchgeführt. Aus diesen Messungen wurden die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt, die zur Ermittlung der Effektivität der Reaktion verwendet wurden. Detaillierte quantenchemische Untersuchungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-31g(d) an dem Reaktionssystem 2-Chlorpropen-Radikalkation/ NH_3 und 2-Chlorpropen-Radikalkation/ CH_3OH dienen dem Verständnis des Reaktionsmechanismus und insbesondere von reaktiven Zwischenstufen. Für die Reaktionen des ionisierten 2-Brompropens, 2-Chlor-3,3,3-trifluorpropens, 2-Brom-3,3,3-trifluorpropens, 2-Brombut-2-ens, 1-Brombut-2-ens und 4-Brombut-1-ens mit Ammoniak und Methanol war es möglich, die Reaktionsenergieprofile auf dem Niveau BHandHLYP/6-31g(d) zu berechnen. Weiterhin konnten aus diesen Daten die Reaktionsenthalpien der Reaktionen der 2-Halogenpropen-, 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen- und Brombuten-Radikalkationen mit anderen Nukleophilen wie Methylamin, Ethylamin, Dimethylamin, Ethanol, Methylmercaptan sowie der Reaktionssysteme 2-Brombut-2-en-Radikalkation/ CH_3OH , 1-Brombut-2-en-Radikalkation/ CH_3OH und 4-Brombut-1-en-Radikalkation/ CH_3OH unter Verwendung von isodesmischen Reaktionen ermittelt werden.

Die *ab initio* Rechnungen auf dem Niveau BHandHLYP erklären die Reaktionen der 2-Halogenpropen- und 2-Halogen-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkationen in der Regel gut. Aus diesen Ergebnissen können die Reaktionsenthalpien für andere Reaktionssysteme unter Verwendung von isodesmischen Reaktionen leicht abgeschätzt werden. Wieder einmal zeigt sich, daß dieses Verfahren gut zur Beurteilung der Reaktionsenergieprofile geeignet ist, so daß eine zeitaufwendige Berechnung mit *ab initio*-Methoden eingespart werden kann.

Der zumeist intensivste Prozeß bei den Umsetzungen der hier untersuchten Halogenalkene mit Ammoniak ist die Substitution des Halogen-Atoms durch Ammoniak. Die Struktur des Ions aus der Reaktion der 2-Halogenpropene entspricht einem 2'-Propenylammonium-Ion, was anhand von Gasphasentitrations des Substitutionsprodukts von 2-Brompropen mit NH_3 gefolgert wurde. Die Substitutionsprodukte können durch Basen deprotoniert werden. Dazu konkurrierend findet Tautomerisierung durch Basenkatalyse über einen „shuttle“-

Mechanismus zum Alkylimmonium-Ion statt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit analogen Ergebnissen aus den Untersuchungen des Vinylammonium-Ions.

Der Mechanismus der Substitutionsreaktionen läßt sich glatt mit einem Additions-/Eliminierungsmechanismus erklären. Dabei erfolgt die Addition des N- oder O-Nukleophils an die ionisierte Doppelbindung des Halogenalkens regioselektiv und erfordert keine oder allenfalls eine geringe Energiebarriere. Energetisch bevorzugt ist die Addition nach Markownikow, die sehr exotherm und schnell ist. Auch die Addition nach anti-Markownikow ist exotherm und schnell. Die Abspaltung des Halogen-Atoms als letzten Reaktionsschritt ist nur bei dem anti-Markownikow-Addukt möglich. Eine Umwandlung des Markownikow-Addukts in das anti-Markownikow-Addukt findet entweder über eine 1,2-Verschiebung des Nukleophils oder durch Dissoziation zurück zum Stoßkomplex und erneute Addition mit anderer Regiochemie unter Ausbildung des anti-Markownikow-Addukts statt. Aufgrund der Exothermizität der Addition sind die beiden β -distonischen Addukte energetisch hoch angeregt. Diese Überschußenergie treibt die Weiterreaktionen voran.

Neben der Substitutionsreaktion sind Protonentransfer vom ionisierten Halogenalken auf das Nukleophil, Hydridtransfer vom Nukleophil auf das ionisierte Halogenalken oder Ladungstransfer vom Nukleophil auf das Halogenalken-Radikalkation häufig beobachtete Prozesse. Die Substitutionsreaktion kann stets mit der Protonentransfer-, Hydridtransfer- und geringfügig exothermer Ladungstransferreaktion konkurrieren. Die Protonentransfer- und Hydridtransferreaktion erfolgen wahrscheinlich ebenfalls nach einem Additions-/Eliminierungsmechanismus. In diesem Fall sind dann die Substitutions-, Protonentransfer- und Hydridtransferreaktion kompetitive Prozesse, ausgehend von einem der Addukt-Ionen, und werden durch deren Exothermizität vorangetrieben. Für die Hydridtransferreaktion sind Wasserstoffwanderungen erforderlich, für die nach den theoretischen Berechnungen hohe Energiebarrieren überwunden werden müssen.

Die energetisch hoch angeregten Addukt-Ionen können aber auch alternative Fragmentierungsreaktionen eingehen, was besonders bei den Umsetzungen des 4-Brombut-1-en-Radikalkations deutlich wird, das ein homoallylisch gebundenes Brom-Atom besitzt.

Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse zeigen, daß für die Reaktionen von Radikalkationen der Halogenalkene mit Nukleophilen ein Additions-/Eliminierungsmechanismus von erheblicher Bedeutung für die Reaktivität ist.

Zur Aufklärung der Bildung einiger Ionen, die während der Reaktion von ionisierten Halogenethenen und 2-Halogenpropenen mit *tert.*-Butylmethylether und Trimethylsilylether entstehen, wurden Ion/Molekül-Reaktionen von Ionen aus *tert.*-Butylmethylether und Trimethylsilylether mit den Nukleophilen *tert.*-Butylmethylether, Trimethylsilylether, Aceton und Ammoniak studiert.

Die Resultate der Untersuchungen der charakteristischen Ion/Molekül-Reaktionen der Ionen im EI- und CI(Isobutan)-Massenspektrum von *tert.*-Butylmethylether und Trimethylsilylether sind ein klares Beispiel für die unterschiedliche Reaktivität von Carbenium-Ionen und Silicenium-Ionen. Im Falle der Fragment-Ionen $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{OCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+-\text{OCH}_3$ ist das Dimethylmethoxycarbenium-Ion sehr stabil und wenig reaktiv gegenüber Nukleophilen. Das Dimethylmethoxysilicenium-Ion bildet dagegen in der verdünnten Gasphase besonders leicht stabile Addukte mit Nukleophilen. Die Deprotonierung dieser Spezies ist wegen der Ausbildung einer Si-C-Doppelbindung ungünstig.

Gleichermaßen reflektieren die Ion/Molekül-Reaktionen des protonierten *tert.*-Butylmethylethers und Trimethylsilylethers die unterschiedliche Chemie der Hauptgruppenelemente der ersten und zweiten Reihe des Periodensystems. Protonierter Trimethylsilylether ist ein starkes Silylierungsreagenz. Mechanistische Details konnten hierfür nicht geklärt werden und erfordern daher eine gesonderte Untersuchung. Protonierter *tert.*-Butylmethylether wird wahrscheinlich leicht in einen stabilen β -Komplex überführt, der aus protoniertem Isobuten und Methanol besteht. Mit dieser Struktur kann leicht die Eliminierung von Isobuten durch eine schnelle Ligandenaustauschreaktion erfolgen. Ein entsprechender β -Komplex ist aber für protonierten Trimethylsilylether energetisch nicht möglich, weil dieser die Bildung des instabilen Silaisobutens erfordern würde.

11. Experimenteller Teil

11.1 Massenspektrometrie

Alle EI- und CI-Massenspektren wurden mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer des Typs Micromass VG Autospec aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug für die EI-Messungen 8 kV und für die CI-Messungen kV. Alle hier untersuchten Verbindungen wurden über den Hochtemperatureinlaß (160 °C) in die Ionenquelle (140 °C - 200 °C) zugeführt und mit einer Elektronenenergie von 70 eV ionisiert. Als CI-Gas wurde Isobutan bei einem Druck von 10^{-4} mbar verwendet.

11.2 MIKE-Massenspektrometrie

Alle EI- und CI-MIKE-Spektren wurden ebenfalls mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer des Typs Micromass VG Autospec aufgenommen. Die Probenzuführung erfolgte wie bereit im Massenspektrometrieteil beschrieben. Die EI- und CI-Bedingungen sind vergleichbar mit den Bedingungen zur Aufnahme der Massenspektren.

Das Vorläufer-Ion wurde durch den Magneten selektiert und in den 3. feldfreien Raum (3.FFR) fokussiert. Durch Variation der Ablenkspannung des elektrostatischen Analysators wurden die Signale des Vorläufer-Ions und der Fragment-Ionen, die im 3. FFR gebildet wurden, detektiert. Das Signal/Rausch-Verhältnis wurde durch Akkumulation von 20-100 Einzelspektren verbessert.

Zur Bestimmung der Verteilungsfunktion der freigesetzten kinetischen Energie (KERD) wurde das META-Programm von Szilágyi und Vékey verwendet.^[208] Dazu wurde die Energiehälfte des Fragment-Ionensignals mit der geringeren Energie mit Hilfe der „averaging-averaging“ Funktion von Origin 5.0^[209] geglättet, ohne die Ursprungsform des Signals zu verändern. Mit Hilfe dieser Daten und einem Parametersatz für das Micromass VG Autospec wurde die Berechnung der KERD-Kurve durchgeführt.

11.3 CA-Massenspektrometrie

Auch die Aufnahmen der EI-CA- und CI-CA-MIKE-Massenspektren erfolgten in einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer des Typs Micromass VG Autospec. Die Probenzuführung erfolgte wie bereit im Massenspektrometrieteil beschreiben. Die EI- und CI-Bedingungen sind vergleichbar mit den Bedingungen zur Aufnahme der Massenspektren.

Die kollisionsinduzierten Fragmentierungen wurden zwischen dem Magneten und dem 2. Elektrostatischen Analysator (3. FFR) beobachtet. Für die Kollisionsaktivierung (CA) des Vorläufer-Ions wurde Argon in die Kollisionszelle eingelassen, bis die Intensität des Primär-Ionenstrahls auf die Hälfte verringert war (Argon Druck $\approx 10^{-6}$ mbar).

11.4 FT-ICR-Massenspektrometrie

Alle FT-ICR-Experimente wurden in einem Spektroskop Bruker CMS 47X FT-ICR Spektrometer durchgeführt.^[210] Dieses ist mit einer Infinity™-Zelle^[142] von 6 cm Länge, mit einem supraleitenden Magneten (Flußdichte = 4,7 Tesla) und mit einem 24bit 128kWord Aspect 3000 Computer ausgestattet. Das Vakuumsystem bestand aus drei Turbomolekularpumpen (zwei mit je 330 l s^{-1} und eine mit 300 l s^{-1}). Die Auswertung der Meßdaten erfolgte mit der Bruker Spektroskop ICR-Software Version I89 oder mit Bruker XMASS(TM) 4.0.1^[211] für IRIX 5.3. Die Probenzufuhr in die Ionenquelle erfolgte von einem Vorratsgefäß mit Feindosier-Nadelventil über eine Schubstange mit Gaseinlaßvorrichtung. Der Druck im Ionenquellenraum betrug etwa $5 \cdot 10^{-7}$ bis etwa $1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Kinetische Experimente

Die Ionen wurden entweder durch EI-Ionisierung mit einer Elektronenenergie von 20-30 eV oder durch CI-Ionisierung mit einer Elektronenenergie von 30-40 eV und Isobutan als CI-Gas in einer entsprechenden externen Ionenquelle^[212] erzeugt. Die entstandenen Ionen wurden zuerst mit Hilfe einer Ionenoptik^[136] beschleunigt (Beschleunigungsspannung = 3 kV), anschließend abgebremst und in die FT-ICR-Zelle fokussiert.

Vor jeder Messung wurde die kinetische Energie der Ionen durch Stöße mit Argon, welches durch einen Argon-Druckpuls in die FT-ICR-Zelle eingelassen wurde, abgeführt. Dazu öffnete man ein piezoelektrisches Ventil (MV-112 der Firma Maxtex Inc.), das sich zwischen der Meßzelle und dem Vorratsgefäß für Argon befindet. Der Druck in dem Vorratsgefäß betrug 10-13 mbar. Nach dem Argon Druckpuls wurde nach 0,6 - 3 sec. das eingeströmte Argon und eventuell entstandene neutrale Reaktionsprodukte abgepumpt. Die Selektion der Ionen erfolgte in der FT-ICR Zelle durch Breitband-Anregung (broad band ejection) und Pulsen mit fester Frequenz (single shot ejection). Die Amplitude der Breitband-Anregung entsprach einer Spannung von $V_{p-p} = 89 \text{ V}$. Alle Frequenzen wurden in Schrittweiten von 7,8 kHz mit einer jeweiligen Pulsdauer von $80 \mu\text{s}$ eingestrahlt. Nach der Reaktionszeit wurden alle Ionen in der FT-ICR- Zelle durch eine Breitband-Anregung mit einer Amplitude von $V_{p-p} = 89 \text{ V}$ mit einer

Schrittweite der Frequenzen von 7,8 kHz detektiert. Das Potential der trapping-Platten betrug $(1,0 \pm 0,1)$ V und die der Sender- und Empfänger-Platten $(0,0 \pm 0,1)$ V.

Für die Aufnahme der jeweiligen FT-ICR-Spektren wurden Automationsroutinen verwendet. Für jede Reaktion wurden 10-30 FT-ICR-Spektren mit je 32k aufgenommen. Jedes Spektrum entsprach dabei einer bestimmten Reaktionszeit. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurden für jedes Spektrum 8-16 Einzelspektren akkumuliert. Die Signal-Intensitäten wurden durch Gauss-Multiplikation und Fourier-Transformation und „Magnitude Multiplikation“ des „time domain“-Signals erhalten. Die Signal-Intensitäten des auf diese Weise erhaltenen Spektrums wurden auf die Summe der Intensitäten der nachgewiesenen Ionen jedes Spektrums normiert.

Die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung ($k_{\text{exp.}}$) erhält man durch Anpassung der normierten Intensitäten $I_{(t)}$ gegenüber der Reaktionszeit t an die Funktion (2.28b). Dazu wurde das Programm Microcal Origin 5.0^[209] verwendet, welches für die Anpassung den Levenberg-Marquardt-Algorithmus^[213,214] verwendet.

Mit Kenntnis der Teilchendichte (N/V) des Neutralgases kann man die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{bi} berechnen. Hierzu benötigt man die Temperatur in der FT-ICR-Zelle, die bei interner Ionisierung 318 K^[41] und bei externer Ionisierung 298 K^[41] beträgt.

Die Druckmessung erfolgte mit einem Ionisationsmanometer oberhalb der FT-ICR-Zelle. Dieses ist auf Stickstoff geeicht. Da die Druckanzeige substanzabhängig ist, wurde das Ionisationsmanometer nach Bartmess und Georgiadis kalibriert.^[215] Dazu wurde für folgende Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{bi} von $k_{\text{bi}} = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Molekül}^{-1}$ verwendet:^[216] $\text{NH}_3^{\cdot+} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^{\cdot}$. Der Wert der chemischen Sensitivität des neutralen Gas in der FT-ICR-Zelle wird empirisch aus der Polarisierbarkeit berechnet.^[208] Die Polarisierbarkeit wird nach der Methode von Miller und Savchik berechnet.^[217]

Die Effektivität einer Reaktion ist gegeben durch $k_{\text{bi}}/k_{\text{col}}$. Die theoretische Geschwindigkeitskonstante k_{col} wurde nach der Methode von Su und Chesnavich^[84] berechnet.

Alternativ können Ionen auch aus Ion/Molekül-Reaktionen in der FT-ICR-Zelle erzeugt werden. Zusätzlich wird eine Abfolge von Argon-Druckpuls nach der Primärreaktion (Reaktionszeit 1 - 5 s), Abpumpen des Argons (0,8 - 3 s) und nachfolgender Selektion der Ionen durch Pulse mit fester Frequenz vor der Sekundärreaktion verwendet.

Gasphasentitrationsen

Alle Gasphasentitrations-Experimente wurden in einem Spektroskop Bruker CMS 47X FT-ICR Spektrometer^[210] durchgeführt. Dazu wurde das 2'-Propenylammonium-Ion („primäres Substitutions-Produkt“) aus 2-Brompropen und Ammoniak in der externen CI-Quelle erzeugt. Die Produkt-Ionen wurden in die FT-ICR-Zelle fokussiert und selektiert, analog wie bei den kinetischen Experimenten beschrieben. Das „primäre Substitutions-Produkt“ wurde anschließend mit der Base in der FT-ICR-Zelle umgesetzt. Dabei fand als einzige Reaktion ausschließlich Protonenübertragung vom 2'-Propenylammonium-Ion auf die Base statt. Die Bestimmung der Effektivitäten der Reaktion erfolgte wie bereits bei den kinetischen Experimenten erläutert. Auf eine Stoßdesaktivierung der Ionen mit Hilfe von Argon-Druckstößen wurde deshalb gezielt verzichtet, da ansonsten ein fehlerhaftes Verhältnis von möglichen Isomeren aufgrund unkontrollierbarer Reaktionen in dieser Zeit beobachtet werden könnte. Es wurden aliphatische Amine mit Protonenaffinitäten zwischen 854 kJ/mol und 998 kJ/mol verwendet. Alle Werte der Protonenaffinitäten wurden aus der NIST-Datenbank entnommen^[162].

11.5 *Ab initio* Berechnungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Molekül-Orbital-Berechnungen zum Erstellen der Reaktionsenergieprofile von $1^{+\bullet}$, $2^{+\bullet}$, $4^{+\bullet}$, $5^{+\bullet}$, $7^{+\bullet}$, $8^{+\bullet}$, $9^{+\bullet}$ mit NH_3 bzw. CH_3OH wurden mit dem GAUSSIAN 98-Programm^[218] auf einem SPP 2200/S-16 Großrechner der Firma Hewlett Packard durchgeführt.

Die Geometrien wurden zunächst auf dem Hartree-Fock-Niveau mit dem Basissatz 6-31+G(d)^[219-223] durch die Gradientenmethode^[224-226] optimiert. Alle Verbindungen mit geschlossener Schale wie Neutralteilchen und Kationen wurden mit der *restricted* Hartree Fock-Methode (RHF)^[227] und alle offenschaligen Verbindungen wie Radikalkationen und Radikale mit der *unrestricted* Hartree Fock-Methode (UHF)^[227-229] berechnet. Zur Kontrolle der optimierten stationären Punkte als Gleichgewichtsgeometrien (Minima) oder als Übergangszustandsgeometrien (Sattelpunkte) wurden harmonische Schwingungsfrequenzen berechnet. Dabei weisen die Gleichgewichtsgeometrien nur reelle Frequenzen und die Übergangszustandsgeometrien ausschließlich eine imaginäre und ansonsten nur reelle harmonische Frequenzen auf. Die auf diese Weise optimierten Strukturen wurden daraufhin auf dem Niveau BHandHLYP^[156-158]/6-31+G(d) durch die Gradientenmethode^[224-226] optimiert und mit denen verglichen, die auf dem Niveau (U)HF/6-31+G(d) berechnet wurden. Auch hier wurden alle

Strukturen analog wie bei der Hartree-Fock-Methode durch die Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen überprüft. Diese stimmten mit denen der Hartree-Fock Rechnungen bis auf den Faktor 0,9^[146] hinreichend gut überein. Die jeweiligen potentiellen Energien, Nullpunktsschwingungsenergien, die Energiebeiträge bei 298 K, die S^2 -Werte und die niedrigsten Schwingungsfrequenzen sind in Kapitel 12.2 aufgeführt. Die jeweiligen Geometrien sind ebenfalls in Kapitel 12.2 gezeigt.

Alle Übergangsstrukturen wurden weiterhin durch *internal reaction path* Rechnungen^[230-231] auf dem Niveau UHF/6-31+G(d) bzw. BHandHLYP/G-31+G(d) überprüft. Dabei erhält man entsprechend zwei Gleichgewichtsgeometrien, die analog wie zuvor optimiert und durch die Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen kontrolliert wurden. Die dabei erhaltenen Gleichgewichtsgeometrien sind gleichzeitig mögliche Intermediate entlang des Reaktionsenergieprofils.

Zur weiteren Kontrolle wurden für die wichtigsten Gleichgewichtsgeometrien je nach Rechenaufwand der jeweiligen Struktur Einzelpunktrechnungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-311+G(2d,p)//BHandHLYP/6-31+G(d), BHandHLYP/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/6-31+G(d), BHandHLYP/aug-cc-pVTZ//BHandHLYP/6-31+G(d), CCSD(T)/cc-pVDZ//BHandHLYP/6-31+G(d) und CCSD(T)/6-311+G(2d,p)//BHandHLYP/6-31+G(d) durchgeführt (Kapitel 12.2).^[232-239] Die jeweilige potentiellen Energien sind in Kapitel 12.2 aufgeführt.

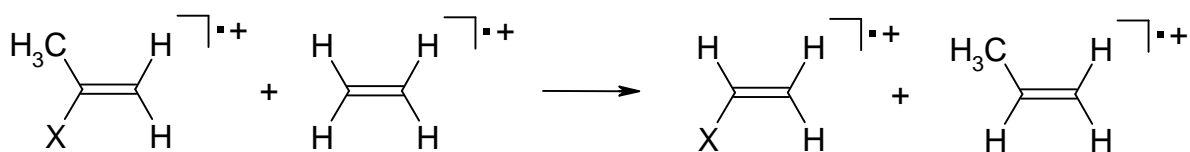
11.6 Synthesevorschriften

Alle Synthesen der hier verwendeten Verbindungen, die nicht käuflich erworben wurden, sind bereits publiziert worden.^[50]

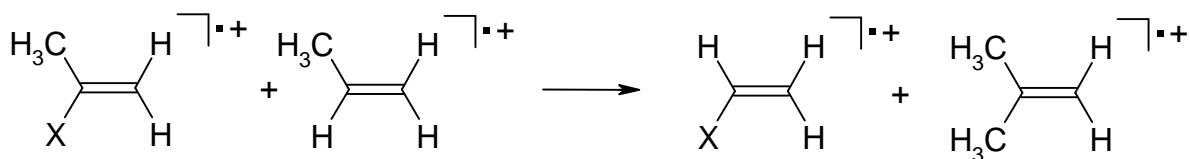
12. Anhang

12.1 Isodesmische Reaktionen zur Abschätzung der Reaktionsenthalpien der Reaktionen von 1^+ , 2^+ , 3^+ , 4^+ und 5^+ mit NH_3 oder CH_3OH ^[50]

Die experimentellen Bildungsenthalpien, ΔH_f , die zur Berechnung der Reaktionsenthalpien und Differenzen der Bildungsenthalpien der Reaktion von 1^+ , 2^+ , 3^+ , 4^+ und 5^+ mit NH_3 mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen gebraucht werden, sind in Tabelle 12.1 aufgeführt. Die Bildungsenthalpien von Bromethen und Chlorethen sind bekannt. Für Iodethen ist dagegen lediglich die Ionisierungsenergie tabelliert. Die Bildungsenthalpie von Iodethen wird daher mit der Inkrement-Methode nach Benson^[240] erhalten. Mit diesen beiden Werten kann man schließlich die Bildungsenthalpie vom ionisierten Iodethen berechnen. Im NIST-Webook^[162] gibt es zwei Werte der Bildungswärme von 2-Chlorpropen. Für die weiteren Berechnungen wurde $\Delta H_f = -24,7 \text{ kJ/mol}$ ausgewählt, da dieser Wert am besten mit dem nach Benson^[240] abgeschätzten Wert übereinstimmt. Für 2-Brompropen und 2-Iodpropen gibt es keine experimentell bestimmten Bildungsenthalpien, so daß die Bildungsenthalpie nach Benson^[240] abgeschätzt wurden. Für die Berechnung der Bildungsenthalpien der 2-Halogenpropen-Radikalkationen wurden die beiden isodesmischen Reaktionen 1 und 2 (Schema 12.1 und 12.2) verwendet, wobei ein Halogen-Substituent und entweder ein H-Atom oder eine CH_3 -Gruppe ihre Positionen tauschen.



Schema 12.1: Isodesmische Reaktion 1 (X = -Cl; -Br; -I)



Schema 12.2: Isodesmische Reaktion 2 (X = -Cl; -Br; -I)

Verbindung	ΔH_f [kJ/mol] ^a Neutral	Ionisierungs- energie [eV] ^a	ΔH_f [kJ/mol] Radikalkation ^b
Chlorethen	35 ± 1	9,99	999
Bromethen	79 ± 2	9,82	1027
Iodethen	129 ^c	9,32	1028
2-Chlorpropen	-24,7		
2-Brompropen	27 ^c		
2-Iodpropen	82 ^c		
Ethen	53 ± 0,5	10,51	1067
Propen	20,4 ± 0,5	9,73 ± 0,01	959
Isobuten	-18 ± 1	9,22 ± 0,02	872
3,3,3-Trifluorpropen	-614 ± 7	10,95 ± 0,1	443
Ethyl-Radikal	119 ± 2		
n-Propyl-Radikal	100 ± 2		
Isopropyl-Radikal	90 ± 2		
Isobutyl-Radikal	70 ± 2		
<i>tert.</i> -Butyl-Radikal	48 ± 3		
2,2,2-Trifluorethyl- Radikal	-519		
3,3,3-Trifluorpropyl- Radikal	-523 ^d	EA = 0,34 ± 0,20	-556 ± 15 (Anion)
Allyl-Radikal	171 ± 3		
Methallyl-Radikal	121 ± 2		

Tabelle 12.1: Für isodesmische Reaktionen verwendete experimentelle Bildungsenthalpien^a

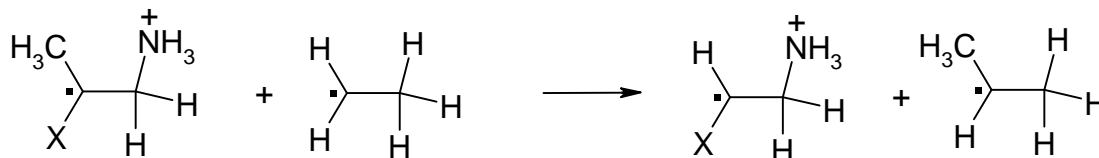
^a Aus NIST^[162,163] (wenn nicht anders angegeben)

^b Berechnet mit der Bildungswärme, ΔH_f , des Neutralen und der Ionisierungsenergie

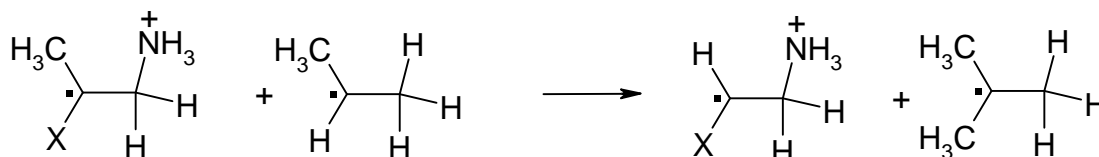
^c Berechnet durch die Inkrement-Methode von S. W. Benson^[240]

^d Berechnet mit der Elektronenaffinität^[162]

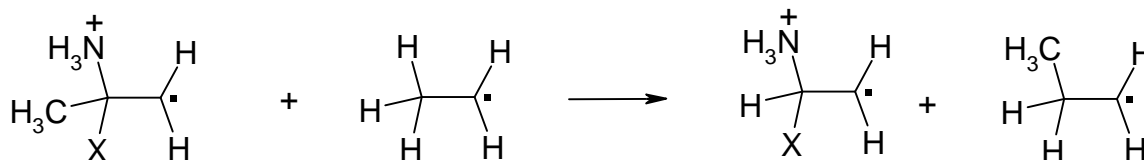
Die Bildungsenthalpie des Markownikow- und des anti-Markownikow-Addukts, welches durch die Addition des NH_3 and die ionisierte Doppelbindung des Halogenalken-Radikal-kations entsteht, wurde durch die isodesmischen Reaktionen 3 - 6 berechnet. Dabei werden diese distonischen Ionen als substituierte Alkyl-Radikale angesehen.



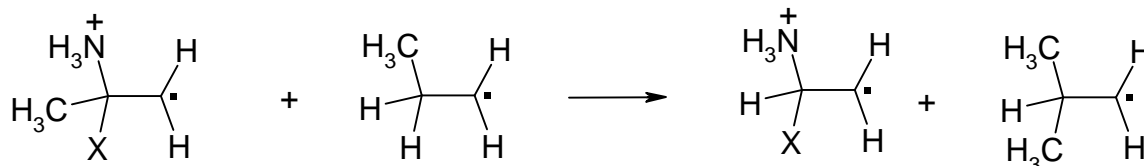
Schema 12.3: Isodesmische Reaktion 3 (X = -Cl; -Br; -I)



Schema 12.4: Isodesmische Reaktion 4 (X = -Cl; -Br; -I)



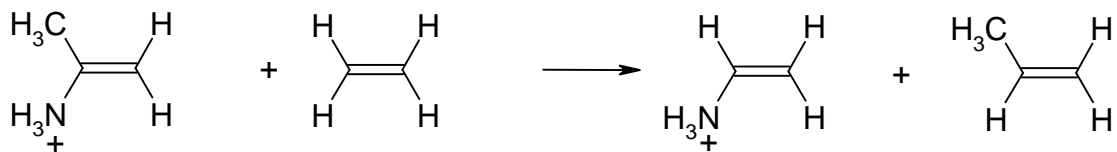
Schema 12.5: Isodesmische Reaktion 5 (X = -Cl; -Br; -I)



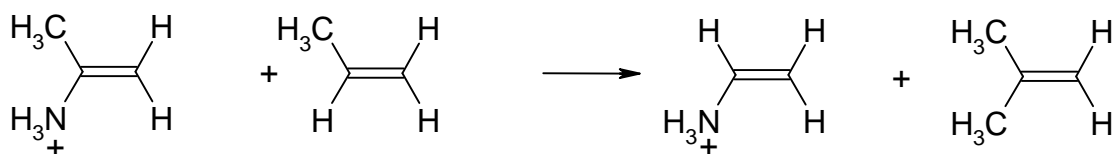
Schema 12.6: Isodesmische Reaktion 6 (X = -Cl; -Br; -I)

Da die Bildungsenthalpien von den Addukt-Ionen, entstanden aus dem Iodethen-Radikal-kation und NH_3 nicht verfügbar sind, wurde ein zweiter Satz von isodesmischen Reaktionen verwendet, in der die Addukt-Ionen mit den Radikalkationen der 2-Halogenpropene umge-

setzt werden. Die Bildungsenthalpien von dem Substitutionsprodukt, 2'-Propenylammonium-Ion, wurde von seinem Homologen, dem Vinylammonium-Ion, mit Hilfe der isodesmischen Reaktionen 7 und 8 abgeschätzt.

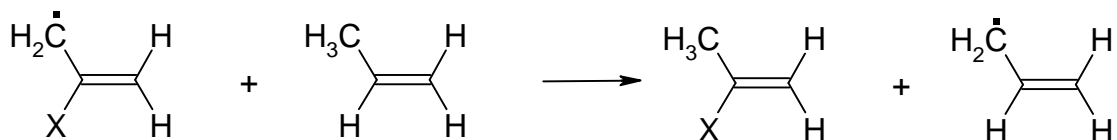


Schema 12.7: Isodesmische Reaktion 7

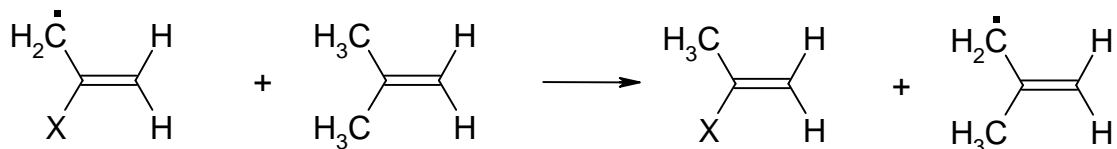


Schema 12.8: Isodesmische Reaktion 8

Die Bildungsenthalpien der 2-Halogenallyl-Radikale wurde mit Hilfe der isodesmischen Reaktionen 9 und 10 abgeschätzt.



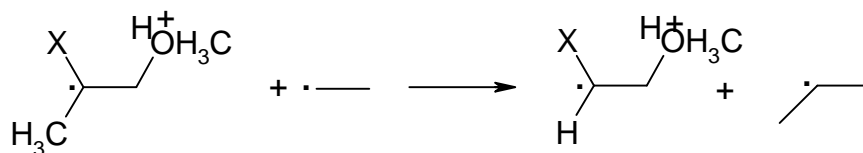
Schema 12.9: Isodesmische Reaktion 9 (X = -Cl; -Br; -I)



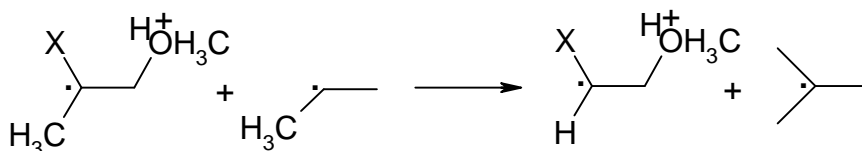
Schema 12.10: Isodesmische Reaktion 10 (X = -Cl; -Br; -I)

Die Bildungsenthalpien der entsprechenden Trifluorverbindungen wurden durch analoge isodesmische Reaktionen abgeschätzt, die von 2-Chlorpropen und 3,3,3-Trifluorpropen und deren Radikalkationen, 2,2,2-Trifluorethyl- und Trifluorpropyl-Radikalkation ausgehen.

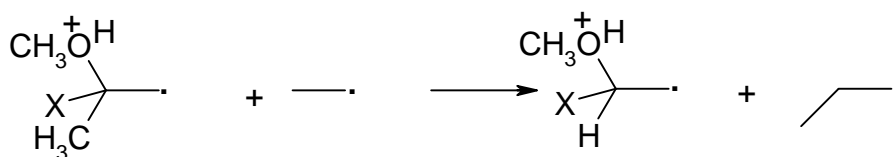
Die Reaktionsenthalpien und relative Bildungsenthalpien der Reaktionen der 1^+ , 2^+ mit CH_3OH wurden analog abgeschätzt. Dazu wurden die für die isodesmischen Reaktionen 1 und 2 sowie 8 - 18 benutzten experimentellen Bildungsenthalpien aus Tabelle 12.1 und Tabelle 12.2 verwendet:



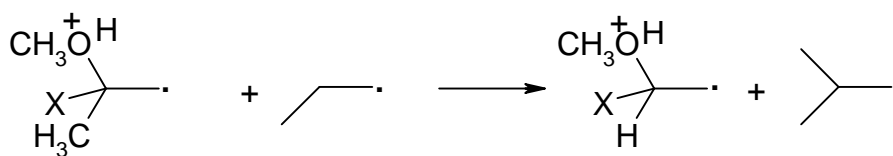
Schema 12.11: Isodesmische Reaktion 11 (X = -Cl; -Br)



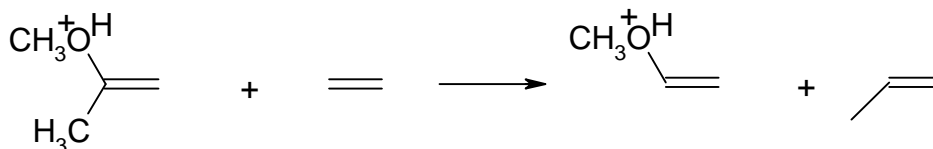
Schema 12.12: Isodesmische Reaktion 12 (X = -Cl; -Br)



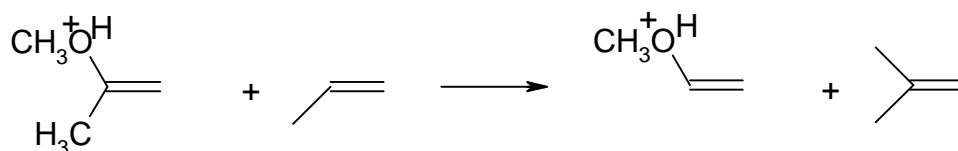
Schema 12.13: Isodesmische Reaktion 13 (X = -Cl; -Br)



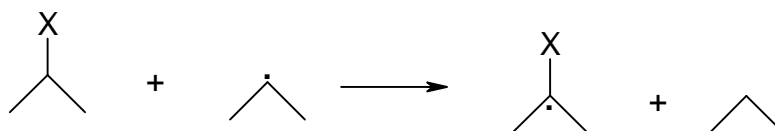
Schema 12.14: Isodesmische Reaktion 14 (X = -Cl; -Br)



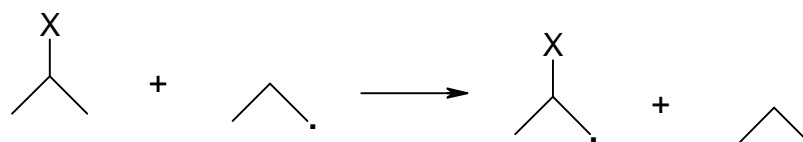
Schema 12.15: Isodesmische Reaktion 15



Schema 12.16: Isodesmische Reaktion 16



Schema 12.17: Isodesmische Reaktion 17 (X = -Cl; -Br)



Schema 12.18: Isodesmische Reaktion 18 (X = -Cl; -Br)

Die Ergebnisse der Reaktionsenthalpien und relative Bildungsenthalpien sind in Tabelle 12.3 aufgeführt.

Verbindung	ΔH_f [kJ/mol] ^a Neutral	Protonenaffinität PA [kJ/mol]	ΔH_f [kJ/mol] Protonierte Spezies ^b
$\text{H}_3\text{C-O}^+\text{H-CH=CH}_2$ ^c			658 ^[45,184]
CH_3OH	- 201	754	575
$\text{H}_2\text{C=O}$	- 116	713	701
2-Chlorpropan	- 145	-	-
2-Brompropan	- 96	-	-
Propan	- 105	-	-

Tabelle 12.2: Für isodesmische Reaktionen verwendete experimentelle Bildungsenthalpien^a

^a Aus dem NIST-Webbook^[162]; ^b Berechnet mit der Bildungsenthalpie des Neutralen, der Bildungsenthalpie des Protons und der Protonenaffinität; ^c aus *ab initio* Berechnung^[45,184]

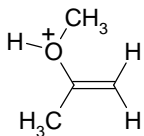
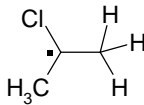
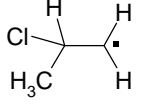
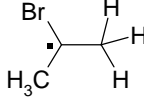
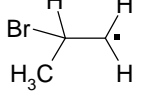
Verbindung	ΔH_f [kJ/mol]
β -distonisches Addukt-Ion (Markownikow) 1a(CH₃OH)	+ 654
β -distonisches Addukt-Ion (anti-Markownikow) 1b(CH₃OH)	+ 685
	+ 620
2-Chlorallyl-Radikal	+ 114
	+ 50
	+ 60
2-Bromallyl-Radikal	+ 166
	+ 99
	+ 109

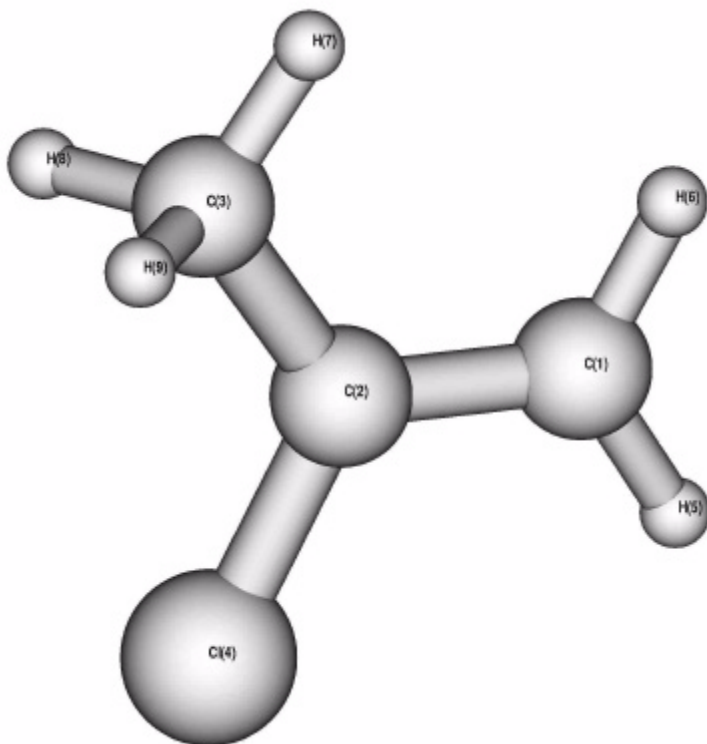
Tabelle 12.3: Abgeschätzte Bildungsenthalpien ΔH_f der Reaktanden, relevante Intermediate und Produkte der Reaktion von 1^+ - 2^+ mit CH_3OH

12.2 *Ab initio* Rechnungen der Reaktionen von 1^+ , 2^+ , 4^+ , 5^+ , 7^+ , 8^+ und 9^+ mit NH_3 bzw. CH_3OH

Die relevanten Strukturen, Z-Matrices, potentiellen Energien, Nullpunktschwingungsenergien, Energiebeiträge bei 298 K, E^{298} , ($E^{298} = U_{\text{rot.}} + U_{\text{tr.}} + U_{\text{vib.}}^{(298)}$; Gleichung 3.12) und die S^2 -Werte der *ab initio* Rechnungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-31+G(d) bei der Reaktion von 1^+ , 2^+ , 4^+ , 5^+ , 7^+ , 8^+ und 9^+ mit NH_3 bzw. CH_3OH werden an dieser Stelle aufgeführt.

Einige Strukturen von 1^+ , 2^+ , 4^+ und 5^+ , die auf dem Niveau BHandHLYP/6-31+G(d) erhalten wurden, wurden Einzelpunktrechnungen auf dem Niveau BHandHLYP/6-311+G(2d,p)/BHandHLYP/6-31+G(d), BHandHLYP/aug-cc-pVDZ//BHandHLYP/6-31+G(d), BHandHLYP/aug-cc-pVTZ//BHandHLYP/6-31+G(d), CCSD(T)/cc-pVDZ//BHandHLYP/6-31+G(d) und CCSD(T)/6-311+G(2d,p)/BHandHLYP/6-31+G(d) unterzogen. Die potentiellen Energien aus diesen Einzelpunktrechnungen werden hier ebenfalls aufgeführt.

2-Chlorpropen-Radikalkation, 1^+
(Dateiname: cp4f)



Z-Matrix:

```
c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
cl 2 clc4    1 clcc4    3 dih4
h 1 hc5      2 hcc5     3 dih5
h 1 hc6      2 hcc6     5 dih6
h 3 hc7      2 hcc7     1 dih7
h 3 hc8      2 hcc8     7 dih8
h 3 hc9      2 hcc9     7 dih9
```

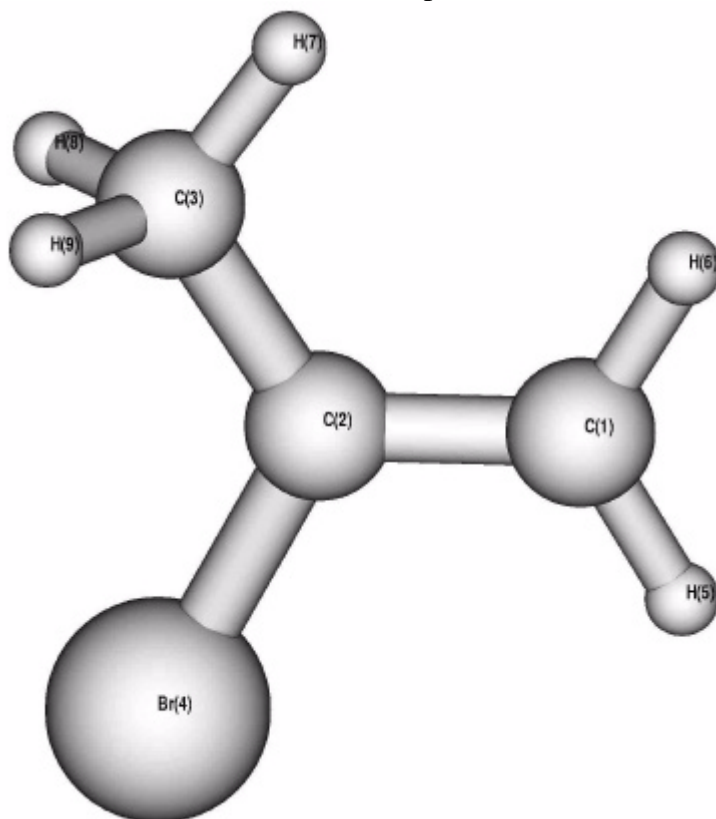
Variablen der Z-Matrix:

```
cc2      1.405271
cc3      1.474366
ccc3     123.562
clc4     1.663632
clcc4    117.442
dih4     180.000
hc5      1.078092
hcc5     121.178
dih5     180.000
hc6      1.078453
hcc6     119.652
dih6     180.000
hc7      1.083002
hcc7     111.675
dih7     0.000
hc8      1.090849
hcc8     109.643
dih8     121.855
hc9      1.090849
hcc9     109.643
dih9     -121.855
```

Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 $E(\text{UB+HF-LYP}) = -577.077247$ hartrees
 ZPE = 189,021 kJ/mol
 $E^{298\text{K}} = 202.76$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 36.7319$ cm^{-1}
 $\langle S^2 \rangle = 0.7500$

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -577.139732902
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -577.111565148
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -577.158067321
 CCSD(T)/cc-pVDZ: E(CCSD(T)) [hartrees] = -576.28083984
 CCSD(T)/6-311+G(2d,p): E(CCSD(T)) [hartrees] = -576.37224361

2-Brompropen-Radikalkation, 2⁺
 (Dateiname: bp4f)



Z-Matrix:

c	1	cc2		
c	2	cc3	1	ccc3
br	2	brc4	1	brcc4
h	1	hc5	2	hcc5
h	1	hc6	2	hcc6
h	3	hc7	2	hcc7
h	3	hc8	2	hcc8
h	3	hc9	2	hcc9
			3	dih4
			3	dih5
			5	dih6
			1	dih7
			7	dih8
			7	dih9

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.396458
cc3	1.476623
ccc3	123.907
brc4	1.816821
brcc4	117.045
dih4	180.000
hc5	1.077485
hcc5	121.516
dih5	180.000
hc6	1.078976
hcc6	119.744
dih6	180.000
hc7	1.083699
hcc7	111.477
dih7	0.000
hc8	1.090002
hcc8	109.902
dih8	121.600
hc9	1.090002
hcc9	109.902
dih9	-121.600

Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2688.546803 hartrees
 ZPE = 187,85 kJ/mol
 $E^{298K} = 201.84$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 58.9862$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -2691.02868603

Ammoniak
 (Dateiname: nh31f)

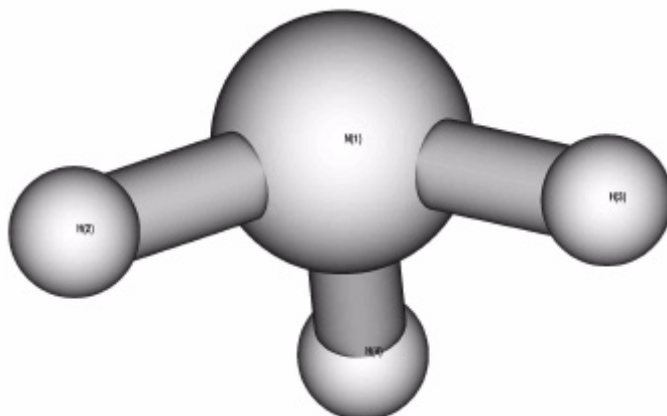
Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -56.50863802 hartrees
 ZPE = 94,04 kJ/mol
 $E^{298K} = 101.60$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 1155.45$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Z-Matrix:

n				
h	1	hn2		
h	1	hn3	2	hnh3
h	1	hn4	2	hnh4
			3	dih4

Variablen der Z-Matrix:

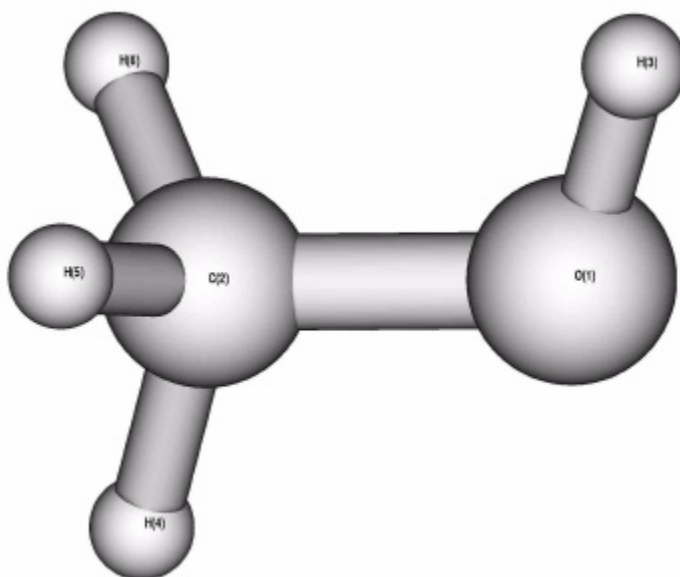
hn2	1.008603
hn3	1.008603
hnh3	106.592
hn4	1.008603
hnh4	106.592
dih4	113.556



BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -56.5423235101
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -56.5304297066
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -56.5473847335
 CCSD(T)/cc-pVDZ: E(CCSD(T)) [hartrees] = -56.401040195
 CCSD(T)/6-311+G(2d,p): E(CCSD(T)) [hartrees] = -56.445796802

Methanol

(Dateiname: ch3oh_21f)



Z-Matrix:

o
 c 1 co2
 h 1 ho3 2 hoc3
 h 2 hc4 1 hco4 3 dih4
 h 2 hc5 1 hco5 4 dih5
 h 2 hc6 1 hco6 4 dih6

Variablen der Z-Matrix:

co2 1.403519
 ho3 0.956315
 hoc3 108.540
 hc4 1.089024
 hco4 107.001
 dih4 180.000
 hc5 1.089024
 hco5 112.413
 dih5 118.554
 hc6 1.089024
 hco6 112.413
 dih6 -118.554

ZPE = 140,42 kJ/mol
 $E^{298K} = 149.11$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 346.4685$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -115.6455375 hartrees

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -115.695741991
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -115.672234710
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -115.705009945
 CCSD(T)/cc-pVDZ: E(CCSD(T)) [hartrees] = -115.41958346
 CCSD(T)/6-311+G(2d,p): E(CCSD(T)) [hartrees] = -115.50082083

Chlor
(Dateiname: cl_1)

Ladung = 0
Spin-Multiplizität = 2
E(UB+HF-LYP) = -460.1270762 hartrees

ZPE = 0 kJ/mol
 $E^{298K} = 3,72$ kJ/mol
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -460.155670752
BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -460.152160085
BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -460.164964550
CCSD(T)/cc-pVDZ: E(CCSD(T)) [hartrees] = -459.59889291
CCSD(T)/6-311+G(2d,p): E(CCSD(T)) [hartrees] = -459.62591799

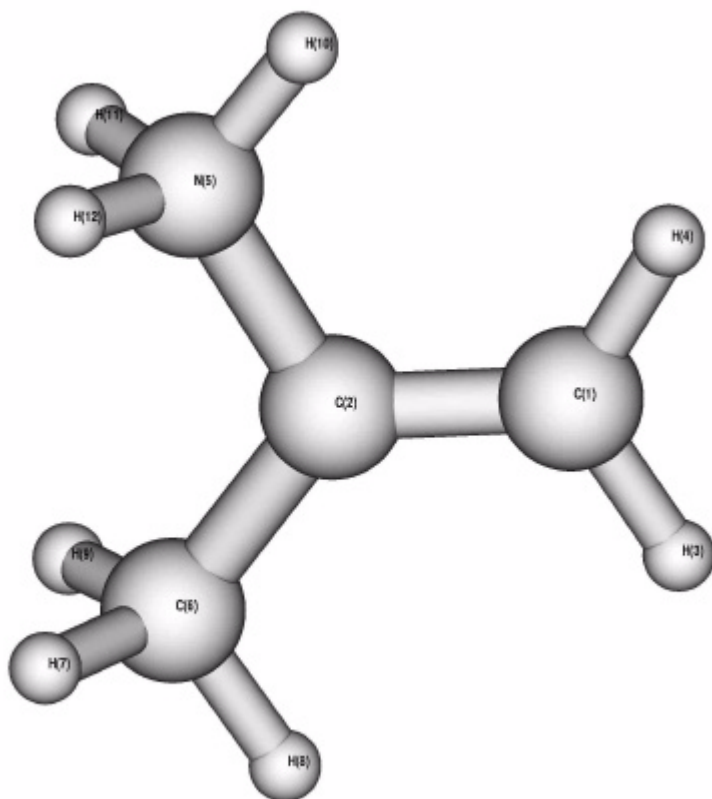
Brom
(br_1)

Ladung = 0
Spin-Multiplizität = 2
E(UB+HF-LYP) = -2571.605248 hartrees

ZPE = 0 kJ/mol
 $E^{298K} = 3,72$ kJ/mol
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -2571,60524761

(Dateiname: ch2_nh3_vi1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
E(RB+HF-LYP) = -173.4994754 hartrees
ZPE = 304,79 kJ/mol
 $E^{298K} = 318.76$ kJ/mol

Variablen der Z-Matrix:

xxxx2	2.000000
cxx3	0.657809
cxxxx3	90.000
xxxx4	0.657809
xxxxxx4	90.000
dih4	180.000
cxx5	0.657809
cxxxx5	90.000
dih5	0.000
hc6	1.076126
hcxx6	119.686
dih6	-70.841
hc7	1.078444
hcxx7	123.573
dih7	109.145
nc8	1.492687
ncxx8	117.509
dih8	-109.171
cc9	1.489074
ccxx9	129.639
dih9	70.866
hc10	1.089097
hcc10	111.695
dih10	119.398
hc11	1.083249
hcc11	109.531
dih11	-0.018
hc12	1.089097
hcc12	111.695
dih12	-119.434
hn13	1.017968
hnc13	111.903
dih13	0.016
hn14	1.020268

$$\tilde{\nu}_1 = 170.5690 \text{ cm}^{-1}$$

$$\langle S^2 \rangle = 0$$

Z-Matrix:

```

xx
xx 1 xxxx2
c 1 cxx3 2 cxxxx3
xx 2 xxxx4 1 xxxxxx4 3 dih4
c 1 cxx5 2 cxxxx5 4 dih5
h 3 hc6 1 hcxx6 2 dih6
h 3 hc7 1 hcxx7 2 dih7
n 5 nc8 1 ncxx8 2 dih8
c 5 cc9 1 ccxx9 2 dih9
h 9 hc10 5 hcc10 1 dih10
h 9 hc11 5 hcc11 1 dih11
h 9 hc12 5 hcc12 1 dih12
h 8 hn13 5 hnc13 1 dih13
h 8 hn14 5 hnc14 1 dih14
h 8 hn15 5 hnc15 1 dih15

```

```

hnc14 111.405
dih14 120.426
hn15 1.020268
hnc15 111.404
dih15 239.606

```

```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -173.557412017
BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -173.523095772
BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -173.571291643
CCSD(T)/cc-pVDZ: E(CCSD(T)) [hartrees] = -173.12926033
CCSD(T)/6-311+G(2d,p): E(CCSD(T)) [hartrees] = -173.22812071

```

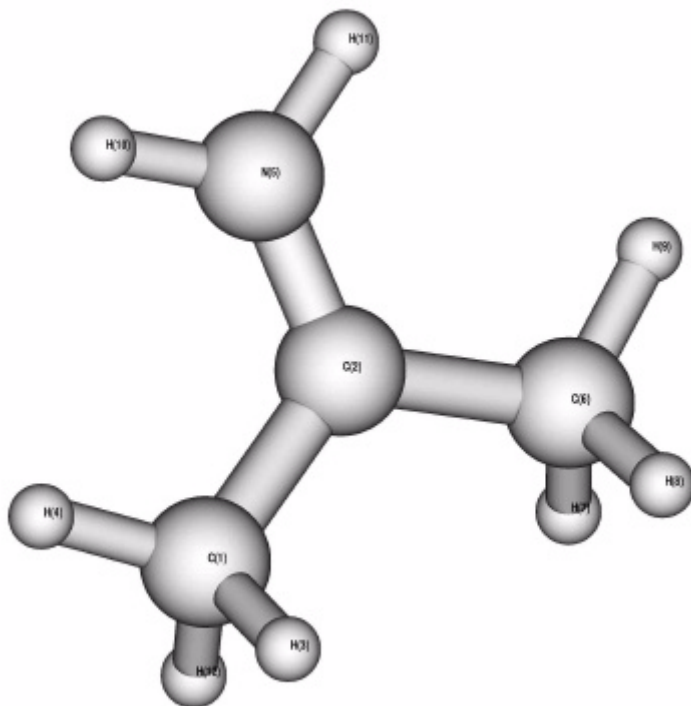
Variablen der Z-Matrix:

```

xxxx2 2.000000
cxx3 0.741013
cxxxx3 90.000
xxxx4 0.741013
xxxxxx4 90.000
dih4 180.000
cxx5 0.741013
cxxxx5 90.000
dih5 0.000
hc6 1.088201
hcxx6 109.138
dih6 -175.390
hc7 1.083881
hcxx7 112.947
dih7 -53.548
nc8 1.285531
ncxx8 119.950
dih8 53.530
cc9 1.482029
ccxx9 120.094
dih9 233.527
hc10 1.088205
hcc10 109.139
dih10 58.136
hc11 1.088211
hcc11 109.136
dih11 -58.180
hc12 1.083884
hcc12 112.951
dih12 -180.020
hn13 1.008879
hnc13 121.823

```

(Dateiname:ch2_nh3_im1f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -173.5366899 hartrees
 ZPE = 300,49 kJ/mol
 $E^{298K} = 315.04 \text{ kJ/mol}$
 $\tilde{\nu}_1 = 54.2793 \text{ cm}^{-1}$

$$\langle S^2 \rangle = 0$$

Z-Matrix:

```

xx
xx 1 xxxx2
c 1 cxx3 2 cxxxx3
xx 2 xxxx4 1 xxxxxx4 3 dih4
c 1 cxx5 2 cxxxx5 4 dih5
h 3 hc6 1 hcxx6 2 dih6
h 3 hc7 1 hcxx7 2 dih7
n 5 nc8 1 ncxx8 2 dih8
c 5 cc9 1 ccxx9 2 dih9
h 9 hc10 5 hcc10 1 dih10
h 9 hc11 5 hcc11 1 dih11
h 9 hc12 5 hcc12 1 dih12
h 8 hn13 5 hnc13 1 dih13
h 8 hn14 5 hnc14 1 dih14
h 3 hc15 1 hcxx15 2 dih15

```

```

dih13 -0.009
hn14 1.008881
hnc14 121.823
dih14 180.011
hc15 1.088206
hcxx15 109.135
dih15 68.291

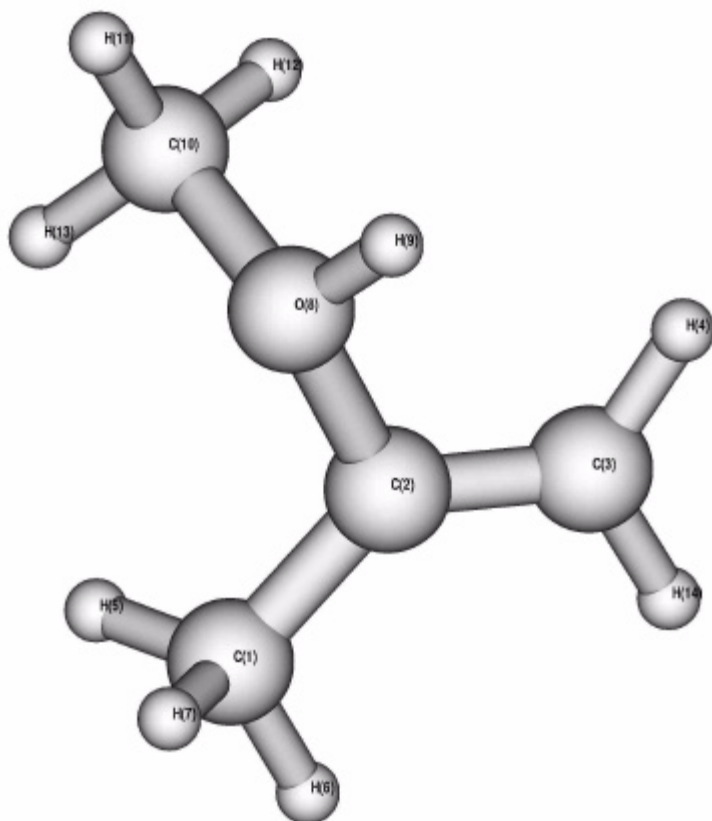
```

```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -173.591769181
BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -173.557687261
BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -173.605775268
CCSD(T)/cc-pVDZ: E(CCSD(T)) [hartrees] = -173.15963383
CCSD(T)/6-311+G(2d,p): E(CCSD(T)) [hartrees] = -173.25784519

```

(Dateiname: ch2_ch3oh_enol1f)

Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3 1 ccc3
h 3 hc4 2 hcc4 1 dih4
h 1 hc5 2 hcc5 3 dih5
h 1 hc6 2 hcc6 3 dih6
h 1 hc7 2 hcc7 3 dih7
o 2 oc8 1 occ8 3 dih8
h 8 ho9 2 hoc9 1 dih9
c 8 co10 2 coc10 1 dih10
h 10 hc11 8 hco11 2 dih11
h 10 hc12 8 hco12 2 dih12
h 10 hc13 8 hco13 2 dih13
h 3 hc14 2 hcc14 1 dih14

```

Variablen der Z-Matrix:

```

cc2 1.480104
cc3 1.310955
ccc3 133.097
hc4 1.078132
hcc4 123.699
dih4 180.297
hc5 1.087434
hcc5 112.161
dih5 240.770
hc6 1.084054
hcc6 108.725
dih6 359.804
hc7 1.086669
hcc7 110.895
dih7 119.365
oc8 1.480154
occ8 110.748
dih8 182.326
ho9 0.968041

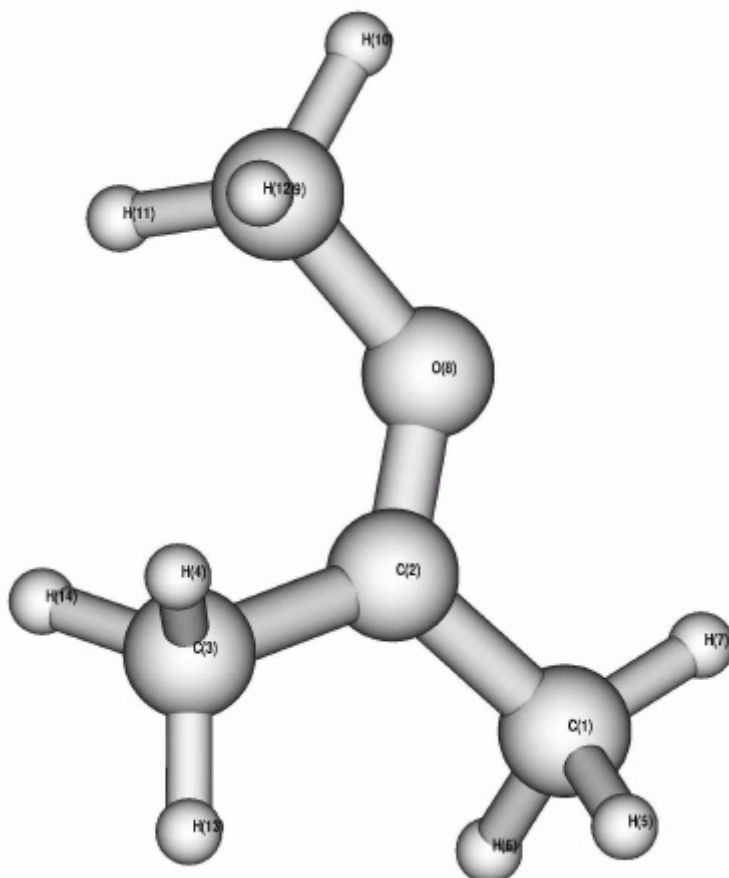
```

Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -232.5959535 hartrees
 ZPE = 340,97 kJ/mol
 $E^{298K} = 358.98$ kJ/mol
 $\tilde{n}_1 = 48.39$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

hoc9	111.759
dih9	143.314
co10	1.481202
coc10	118.936
dih10	276.893
hc11	1.080095
hco11	105.769
dih11	175.256
hc12	1.080958
hco12	108.427
dih12	296.797
hc13	1.078467
hco13	105.643
dih13	57.316
hc14	1.076253
hcc14	119.141
dih14	-0.159

BHandHLYP/6-311+G(2d,p):	E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -232.671538564
BHandHLYP/aug-cc-pVDZ:	E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -232.625286018
BHandHLYP/aug-cc-pVTZ:	E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -232.690886512
CCSD(T)/cc-pVDZ:	E(CCSD(T)) [hartrees] = -232.10650979
CCSD(T)/6-311+G(2d,p):	E(CCSD(T)) [hartrees] = -232.24446848

(Dateiname:methylacet1f)



Z-Matrix:

c			
c	1 cc2		
c	2 cc3	1 ccc3	
h	3 hc4	2 hcc4	1 dih4
h	1 hc5	2 hcc5	3 dih5
h	1 hc6	2 hcc6	3 dih6
h	1 hc7	2 hcc7	3 dih7
o	2 oc8	1 occ8	3 dih8
c	8 co9	2 coc9	1 dih9
h	9 hc10	8 hco10	2 dih10
h	9 hc11	8 hco11	2 dih11
h	9 hc12	8 hco12	2 dih12
h	3 hc13	2 hcc13	1 dih13
h	3 hc14	2 hcc14	1 dih14

Variablen der Z-Matrix:

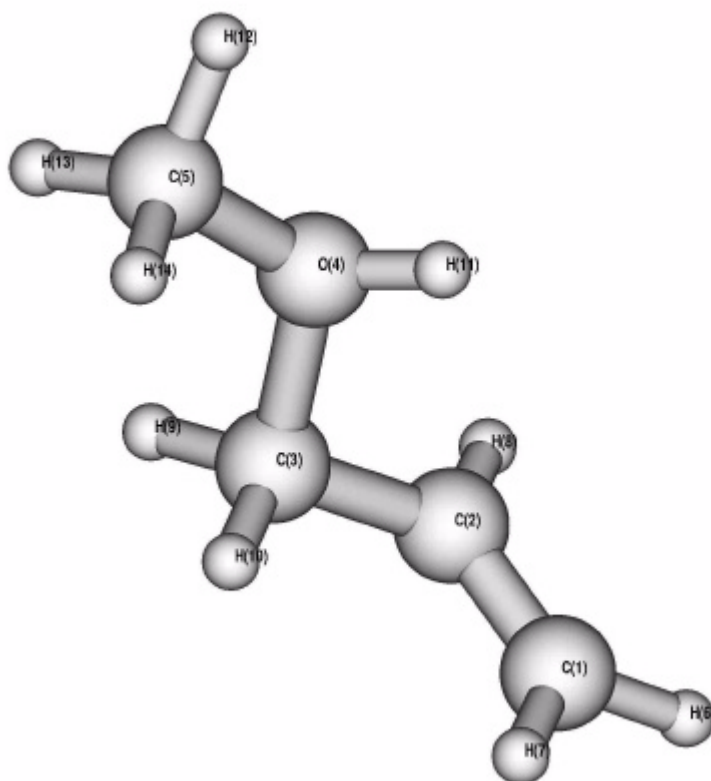
cc2	1.471468
cc3	1.478025
ccc3	121.838
hc4	1.089908
hcc4	110.051
dih4	121.334
hc5	1.090314
hcc5	108.810
dih5	302.276
hc6	1.090297
hcc6	108.821
dih6	417.582
hc7	1.081996
hcc7	111.751
dih7	179.937
oc8	1.256431
occ8	116.029
dih8	180.009
co9	1.456251

Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -232.6506156 hartrees
 ZPE = 339,38 (kJ/mol
 $E^{298K} = 357.95$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 16.20$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

coc9	124.124
dih9	180.006
hc10	1.078401
hco10	104.465
dih10	180.153
hc11	1.082001
hco11	109.011
dih11	298.991
hc12	1.082014
hco12	108.992
dih12	61.328
hc13	1.081914
hcc13	111.171
dih13	0.157
hc14	1.089986
hcc14	110.009
dih14	-120.963

BHandHLYP/6-311+G(2d,p):	E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -232.720376191
BHandHLYP/aug-cc-pVDZ:	E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -232.673389721
BHandHLYP/aug-cc-pVTZ:	E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -232.738721494
CCSD(T)/cc-pVDZ:	E(CCSD(T)) [hartrees] = -232.15318131
CCSD(T)/6-311+G(2d,p):	E(CCSD(T)) [hartrees] = -232.28992190

(Dateiname:prot_allylether1f)



Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.326675
cc3	1.475976
ccc3	121.619
oc4	1.521933
occ4	107.312
dih4	110.386
co5	1.468510
coc5	118.811
dih5	184.502
hc6	1.077248
hcc6	121.209
dih6	178.353
hc7	1.079551
hcc7	122.257
dih7	-0.194
hc8	1.078661
hcc8	121.327
dih8	0.381
hc9	1.081738
hcc9	114.708
dih9	223.097
hc10	1.083062
hcc10	114.038
dih10	-6.694
ho11	0.969457
hoc11	110.253
dih11	317.652
hc12	1.080277
hco12	106.251
dih12	183.758
hc13	1.079825
hco13	105.712
dih13	117.894
hc14	1.082200

Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -232.598153 hartrees
 ZPE = 345,05 kJ/mol
 $E^{298K} = 358.39$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 82.04$ cm⁻¹

$$\langle S^2 \rangle = 0$$

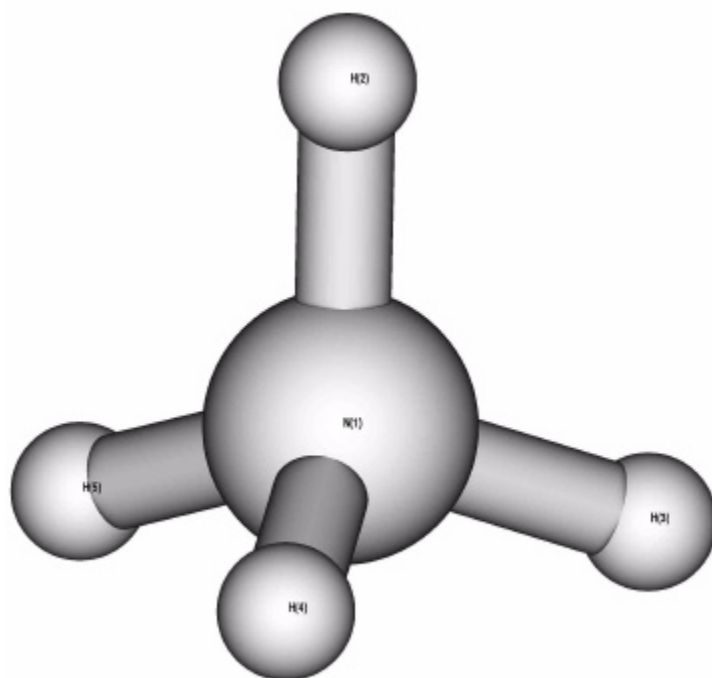
hco14 109.224
dih14 -121.404

Z-Matrix:

c
c 1 cc2
c 2 cc3 1 ccc3
o 3 oc4 2 occ4 1 dih4
c 4 co5 3 coc5 2 dih5
h 1 hc6 2 hcc6 3 dih6
h 1 hc7 2 hcc7 3 dih7
h 2 hc8 1 hcc8 6 dih8
h 3 hc9 2 hcc9 1 dih9
h 3 hc10 2 hcc10 1 dih10
h 4 ho11 3 hoc11 2 dih11
h 5 hc12 4 hco12 3 dih12
h 5 hc13 4 hco13 12 dih13
h 5 hc14 4 hco14 12 dih14

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -232.673532477
BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -232.627631908
BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -232.692642811
CCSD(T)/cc-pVDZ: E(CCSD(T)) [hartrees] = -232.10777252
CCSD(T)/6-311+G(2d,p): E(CCSD(T)) [hartrees] = -232.24485012

Ammonium-Ion
(Dateiname : nh41f)



ZPE = 139,89 kJ/mol
 $E^{298K} = 142.85$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 1641,82$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Z-Matrix:

n
h 1 hn2
h 1 hn3 2 hnh3
h 1 hn4 2 hnh4 3 dih4
h 1 hn5 2 hnh5 3 dih5

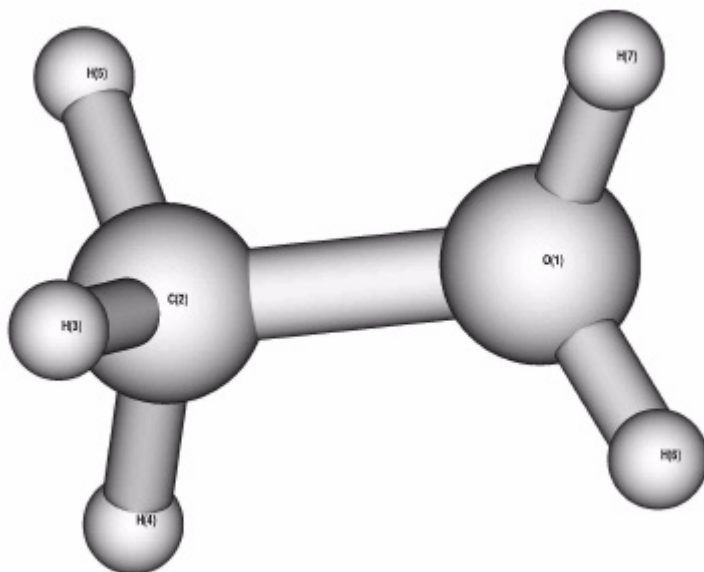
Variablen der Z-Matrix:

hn2 1.019997
hn3 1.019997
hnh3 109.471
hn4 1.019997
hnh4 109.471
dih4 120.000
hn5 1.019997
hnh5 109.471
dih5 -120.000

Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
E(RB+HF-LYP) = -56.85460168 hartrees

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -56.8816410696
BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -56.8682209190
BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -56.8866568651
CCSD(T)/cc-pVDZ: E(CCSD(T)) [hartrees] = -56.752237121
CCSD(T)/6-311+G(2d,p): E(CCSD(T)) [hartrees] = -56.785080940

O-protoniertes Methanol
(Dateiname:ch3oh2_31f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 $E(\text{rB+HF-LYP}) = -115.9468823$ hartrees
 ZPE = 174,78 kJ/mol
 $E^{298\text{K}} = 184.28$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 250.03$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Z-Matrix:

```

o
c 1 co2
h 2 hc3      1 hco3
h 2 hc4      1 hco4      3 dih4
h 2 hc5      1 hco5      3 dih5
h 1 ho6      2 hoc6      3 dih6
h 1 ho7      2 hoc7      3 dih7
  
```

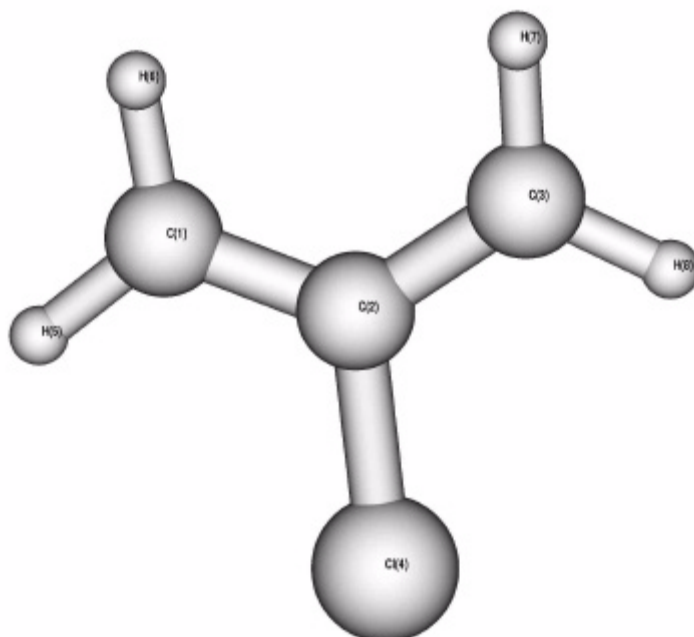
Variablen der Z-Matrix:

```

co2      1.503021
hc3      1.080192
hco3     108.291
hc4      1.079083
hco4     104.581
dih4     -121.192
hc5      1.079083
hco5     104.581
dih5     121.192
ho6      0.971749
hoc6     115.328
dih6      65.235
ho7      0.971749
hoc7     115.328
dih7     -65.235
  
```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): $E(\text{RB+HF-LYP})$ [hartrees] = -115.994978792
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: $E(\text{RB+HF-LYP})$ [hartrees] = -115.970806902
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: $E(\text{RB+HF-LYP})$ [hartrees] = -116.005512042
 CCSD(T)/cc-pVDZ: $E(\text{CCSD(T)})$ [hartrees] = -115.72770461
 CCSD(T)/6-311+G(2d,p): $E(\text{CCSD(T)})$ [hartrees] = -115.79890729

Name
(Dateiname:cp1depr_1c21f)

Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
cl 2 clc4    1 clcc4      3 dih4
h 1 hc5      2 hcc5      3 dih5
h 1 hc6      2 hcc6      5 dih6
h 3 hc7      2 hcc7      1 dih7
h 3 hc8      2 hcc8      7 dih8
  
```

Variablen der Z-Matrix:

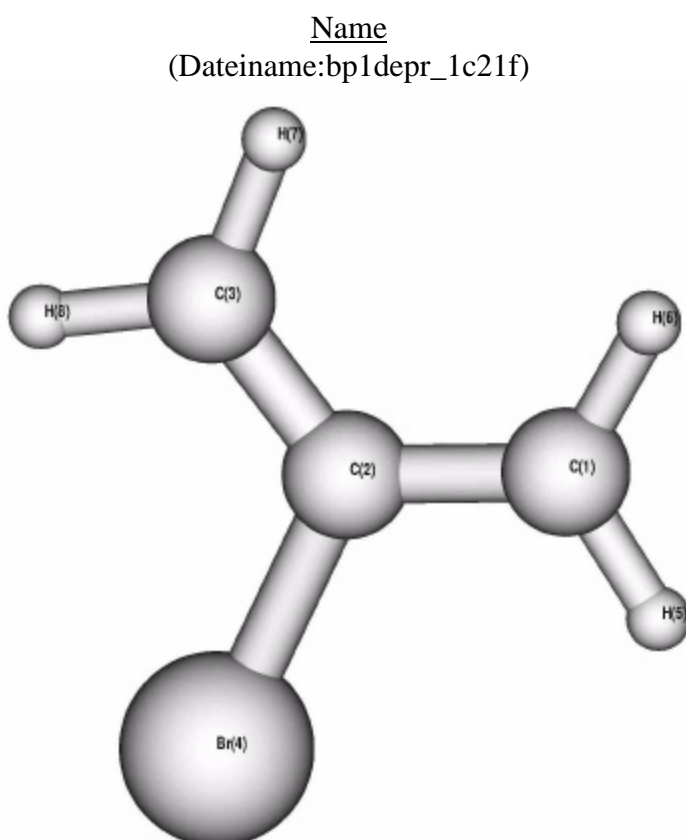
```

cc2      1.376389
cc3      1.376325
ccc3     125.649
clc4     1.755656
clcc4    117.173
dih4     180.000
hc5      1.074618
hcc5     120.652
dih5     180.000
hc6      1.076254
hcc6     120.652
dih6     180.000
hc7      1.076255
hcc7     120.654
  
```

Ladung =0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -576.7664419 hartrees
 ZPE = 154,90 kJ/mol
 $E^{298K} = 166.63$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 389.19$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

dih7 0.000
 hc8 1.074622
 hcc8 120.654
 dih8 180.000

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -576.832286760
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -576.805433561
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -576.849879830
 CCSD(T)/cc-pVDZ: E(CCSD(T)) [hartrees] = -575.97091153
 CCSD(T)/6-311+G(2d,p): E(CCSD(T)) [hartrees] = -576.06760780

Z-Matrix:

c
 c 1 cc2
 c 2 cc3 1 ccc3
 br 2 brc4 1 brcc4 3 dih4
 h 1 hc5 2 hcc5 3 dih5
 h 1 hc6 2 hcc6 5 dih6
 h 3 hc7 2 hcc7 1 dih7
 h 3 hc8 2 hcc8 7 dih8

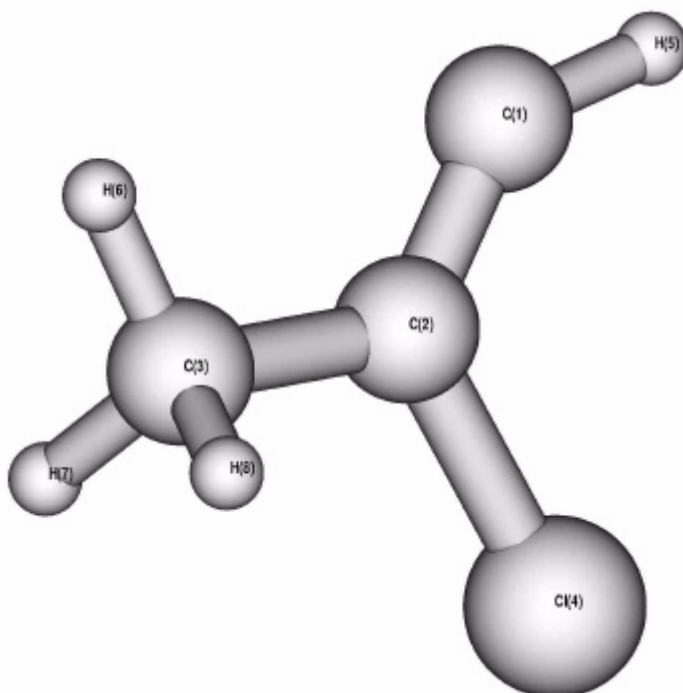
Variablen der Z-Matrix:

cc2 1.375298
 cc3 1.375317
 ccc3 126.109
 brc4 1.912721
 brcc4 116.945
 dih4 180.000
 hc5 1.074397
 hcc5 120.779
 dih5 180.000
 hc6 1.077088
 hcc6 120.779
 dih6 180.000
 hc7 1.077086
 hcc7 120.778
 dih7 0.000
 hc8 1.074396
 hcc8 120.778
 dih8 180.000

Ladung =0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2688.231966 hartrees
 ZPE = 153,52 kJ/mol
 $E^{298K} = 165.7$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 343.63$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7508$

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -2690.71889809

Name
(Dateiname:cp1depr_21f)



Z-Matrix:

c	1	cc2		
c	2	cc3	1	ccc3
cl	2	clc4	1	clcc4
h	1	hc5	2	hcc5
h	3	hc6	2	hcc6
h	3	hc7	2	hcc7
h	3	hc8	2	hcc8
			3	dih4
			3	dih5
			1	dih6
			6	dih7
			6	dih8

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.298359
cc3	1.492002
ccc3	127.464
clc4	1.778102
clcc4	118.712
dih4	180.000
hc5	1.070750
hcc5	139.612
dih5	180.000
hc6	1.084893
hcc6	109.902
dih6	0.000
hc7	1.087058
hcc7	110.504
dih7	120.377
hc8	1.087058
hcc8	110.504
dih8	-120.377

Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -576.7291991 hartrees
 ZPE = 157,23 kJ/mol
 $E^{298K} = 169.85$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 206.50$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7502$

BHandHLYP/6-311+G(2d,p):	E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -576.794455535
BHandHLYP/aug-cc-pVDZ:	E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -576.767139578
BHandHLYP/aug-cc-pVTZ:	E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -576.811830280
CCSD(T)/cc-pVDZ:	E(CCSD(T)) [hartrees] = -575.93719186
CCSD(T)/6-311+G(2d,p):	E(CCSD(T)) [hartrees] = -576.03395256

Name
(Dateiname:bp1depr_21f)

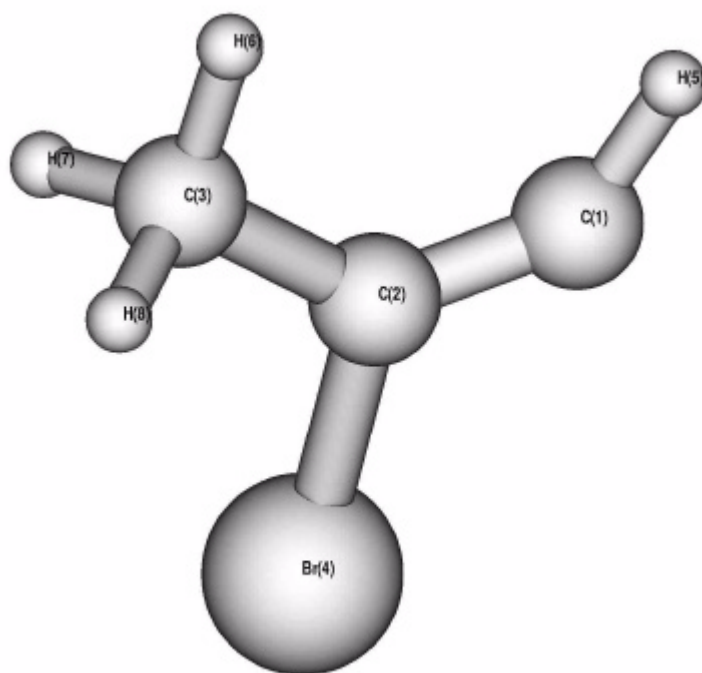
Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2688,193188 hartrees
 ZPE = 155,14 kJ/mol
 $E^{298K} = 169.85$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 210.33$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7502$

Z-Matrix:

c	1	cc2		
c	2	cc3	1	ccc3
br	2	brc4	1	brcc4
h	1	hc5	2	hcc5
h	3	hc6	2	hcc6
h	3	hc7	2	hcc7
h	3	hc8	2	hcc8
			3	dih4
			3	dih5
			1	dih6
			6	dih7
			6	dih8

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.296199
cc3	1.496974
ccc3	128.323
brc4	1.925555
brcc4	118.156
dih4	180.000
hc5	1.071923
hcc5	138.552
dih5	0.000
hc6	1.086031

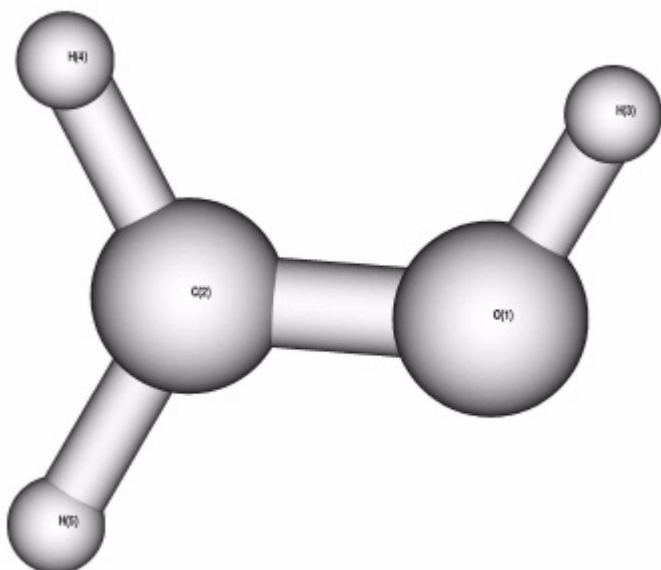


hcc6	110.448
dih6	0.000
hc7	1.086856
hcc7	110.318
dih7	120.500
hc8	1.086856
hcc8	110.318
dih8	-120.500

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -2690.67984089

O-protoniertes Formaldehyd
(Dateiname: ch2oh2_11)

ZPE = 110,90 kJ/mol
 $E^{298K} = 118.62$ kJ/mol
 $\tilde{n}_1 = 1047,323$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$



Z-Matrix:

o				
c	1	co2		
h	1	ho3	2	hoc3
h	2	hc4	1	hco4
h	2	hc5	1	hco5
				3 dih4
				4 dih5

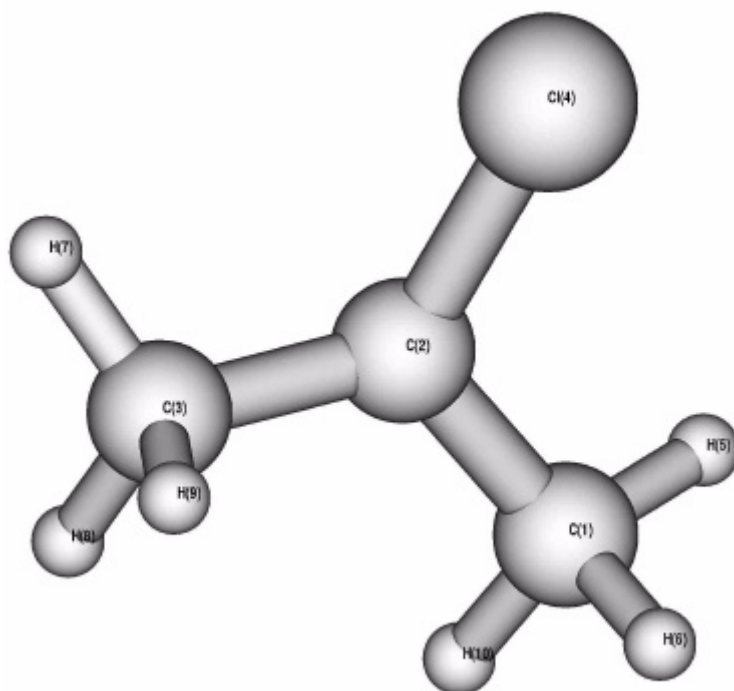
Variablen der Z-Matrix:

co2	1.238378
ho3	0.976500
hoc3	116.768
hc4	1.083362
hco4	121.889
dih4	0.000
hc5	1.083362
hco5	115.896
dih5	180.000

Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -114.718878 hartrees

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -114.761528148
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -114.739243654
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -114.771136340
 CCSD(T)/cc-pVDZ: E(CCSD(T)) [hartrees] = -114.50740444
 CCSD(T)/6-311+G(2d,p): E(CCSD(T)) [hartrees] = -114.57185815

Name
(Dateiname: cp1pr_11)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -577.9887956 hartrees
 ZPE = 220,40 kJ/mol
 $E^{298K} = 235.16$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 161.80$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```
c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
cl 2 clc4    1 clcc4    3 dih4
h 1 hc5      2 hcc5     3 dih5
h 1 hc6      2 hcc6     5 dih6
h 3 hc7      2 hcc7     1 dih7
h 3 hc8      2 hcc8     7 dih8
h 3 hc9      2 hcc9     7 dih9
h 1 hc10     2 hcc10    5 dih10
```

Variablen der Z-Matrix:

```
cc2      1.486049
cc3      1.486030
ccc3     122.576
clc4     1.741480
clcc4    115.744
dih4     151.675
hc5      1.086263
hcc5     111.411
dih5     161.424
hc6      1.093853
hcc6     111.802
dih6     120.237
hc7      1.086268
hcc7     111.411
dih7     198.589
hc8      1.087528
hcc8     109.876
dih8     120.368
hc9      1.093852
hcc9     111.801
dih9     -120.236
hc10     1.087538
hcc10    109.878
dih10    -120.368
```

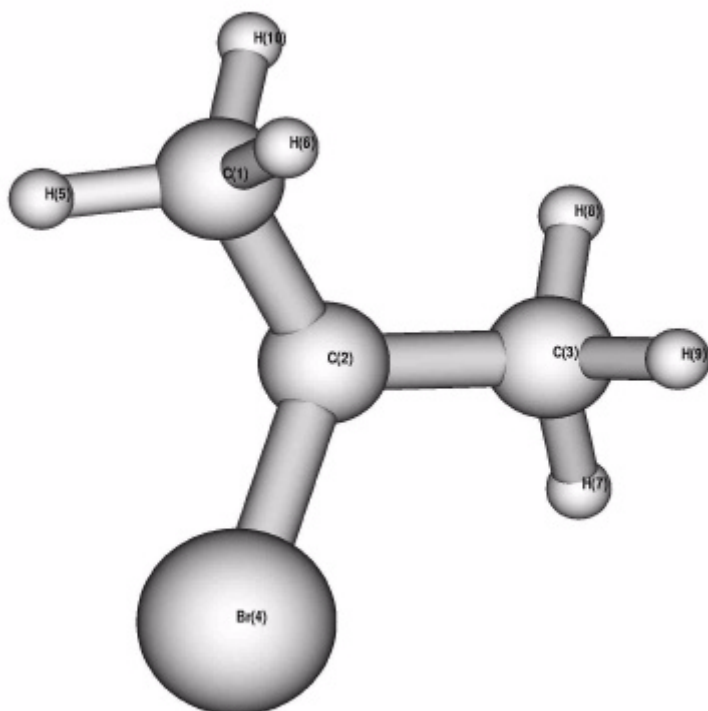
BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -578.053386333
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -578.024076546
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -578.071001043
 CCSD(T)/cc-pVDZ: E(CCSD(T)) [hartrees] = -577.18565558
 CCSD(T)/6-311+G(2d,p): E(CCSD(T)) [hartrees] = -577.28467959

Name
(Dateiname: bp1pr_11)

Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2689.453983 hartrees
 ZPE = 218,98 kJ/mol
 $E^{298K} = 234.12$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 166.78$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

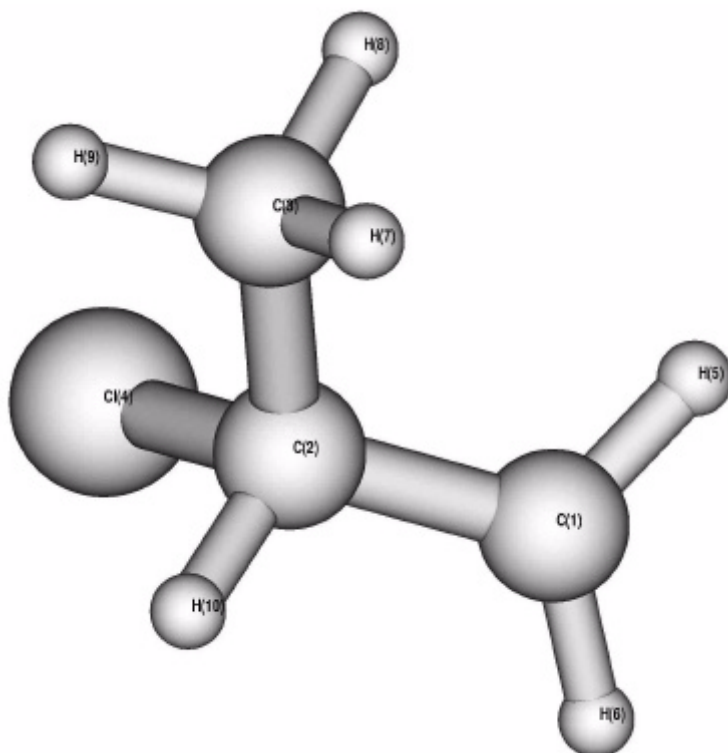
```
c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
br 2 brc4    1 brcc4    3 dih4
h 1 hc5      2 hcc5     3 dih5
h 1 hc6      2 hcc6     5 dih6
h 3 hc7      2 hcc7     1 dih7
h 3 hc8      2 hcc8     7 dih8
h 3 hc9      2 hcc9     7 dih9
h 1 hc10     2 hcc10    5 dih10
```

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.485965
cc3	1.485975
ccc3	122.368
brc4	1.899097
brcc4	115.442
dih4	149.843
hc5	1.085911
hcc5	111.493
dih5	163.208
hc6	1.093647
hcc6	111.715
dih6	120.226
hc7	1.085911
hcc7	111.492
dih7	196.804
hc8	1.088403
hcc8	109.913
dih8	120.469
hc9	1.093645
hcc9	111.714
dih9	-120.225
hc10	1.088405
hcc10	109.911
dih10	-120.468

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -2691.93973180

Name
(Dateiname: cp16pr_21f)

Z-Matrix:

c				
c	1	cc2		
c	2	cc3	1	ccc3
cl	2	clc4	1	clcc4
h	1	hc5	2	hcc5
h	1	hc6	2	hcc6
h	3	hc7	2	hcc7
h	3	hc8	2	hcc8
h	3	hc9	2	hcc9
h	2	hc10	1	hcc10
				3 dih4
				3 dih5
				5 dih6
				1 dih7
				7 dih8
				7 dih9
				3 dih10

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.466338
cc3	1.513195
ccc3	114.457
clc4	1.861559
clcc4	108.370
dih4	120.817
hc5	1.077260
hcc5	119.790
dih5	325.988
hc6	1.076122
hcc6	120.397
dih6	194.331
hc7	1.088057
hcc7	109.235
dih7	-62.764
hc8	1.086100
hcc8	110.700
dih8	119.414
hc9	1.084729
hcc9	111.138
dih9	-119.907

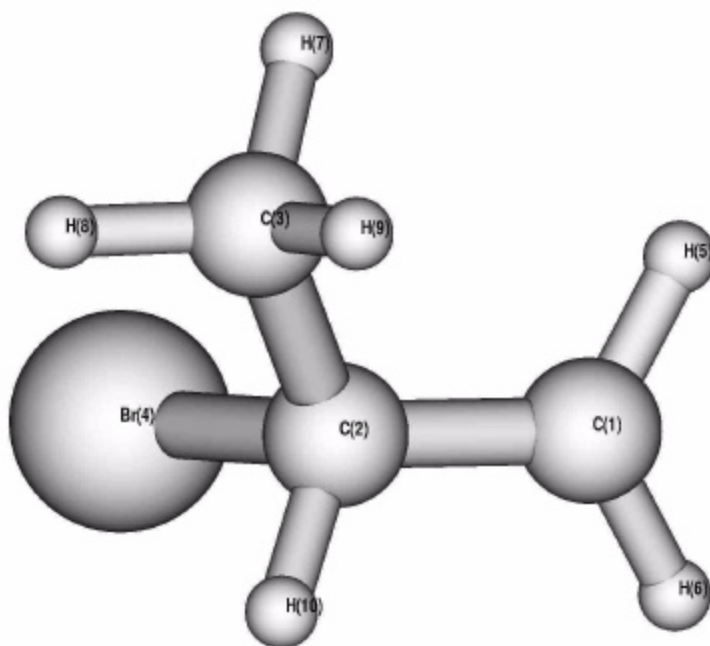
Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
E(UB+HF-LYP) = -577.9793075 hartrees
ZPE = 219,22 kJ/mol

$E^{298K} = 233.45$ kJ/mol
 $\tilde{n}_1 = 239.5924$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

hc10 1.082633
 hcc10 111.331
 dih10 -127.118

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -578.045129842
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -578.016512911
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -578.062261160
 CCSD(T)/cc-pVDZ: E(CCSD(T)) [hartrees] = -577.17694414
 CCSD(T)/6-311+G(2d,p): E(CCSD(T)) [hartrees] = -577.27684907

Name
 (Dateiname: bp16pr_21f)



Z-Matrix:

c
 c 1 cc2
 c 2 cc3 1 ccc3
 br 2 brc4 1 brcc4 3 dih4
 h 1 hc5 2 hcc5 3 dih5
 h 1 hc6 2 hcc6 5 dih6
 h 3 hc7 2 hcc7 1 dih7
 h 3 hc8 2 hcc8 7 dih8
 h 3 hc9 2 hcc9 7 dih9
 h 2 hc10 1 hcc10 3 dih10

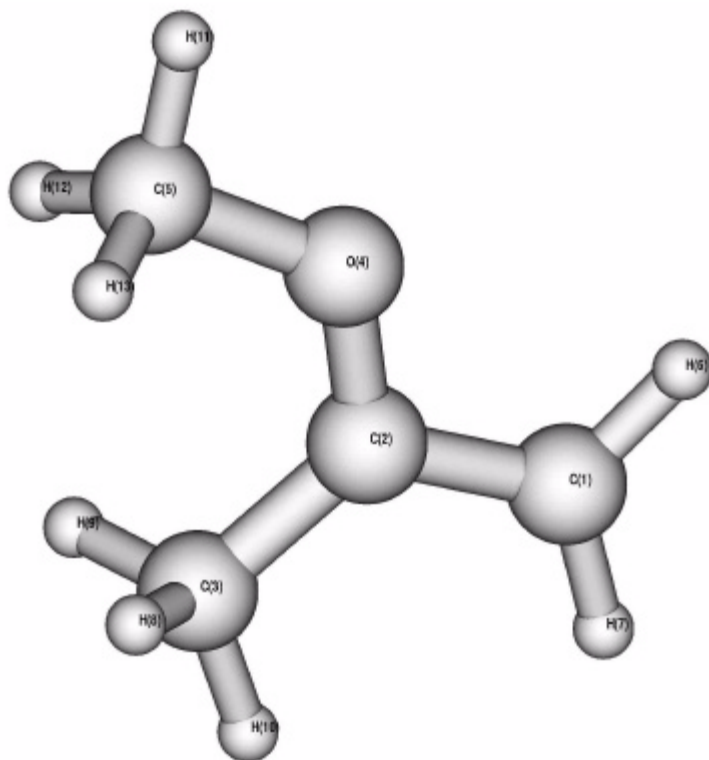
Variablen der Z-Matrix:

cc2 1.449986
 cc3 1.510755
 ccc3 115.916
 brc4 2.060876
 brcc4 106.720
 dih4 119.081
 hc5 1.077239
 hcc5 119.887
 dih5 328.379
 hc6 1.076036
 hcc6 120.547
 dih6 193.580
 hc7 1.085799
 hcc7 110.775
 dih7 54.008
 hc8 1.084264
 hcc8 111.224
 dih8 120.692
 hc9 1.088903
 hcc9 109.239
 dih9 -119.380
 hc10 1.080723
 hcc10 112.764
 dih10 -131.668

Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2689.448782 hartrees
 ZPE = 218,12 kJ/mol
 $E^{298K} = 232.66$ kJ/mol
 $\tilde{n}_1 = 254.01$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7501$

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -2691.93583853

(Dateiname:hcl_Ell1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -231.998829 hartrees
 ZPE = 306,19 kJ/mol
 $E^{298K} = 323.29$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 82.48$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7501$

Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
o 2 oc4      3 occ4      1 dih4
c 4 co5      2 coc5      3 dih5
h 1 hc6      2 hcc6      4 dih6
h 1 hc7      2 hcc7      4 dih7
h 3 hc8      2 hcc8      1 dih8
h 3 hc9      2 hcc9      1 dih9
h 3 hc10     2 hcc10     1 dih10
h 5 hc11     4 hco11     2 dih11
h 5 hc12     4 hco12     2 dih12
h 5 hc13     4 hco13     2 dih13

```

Variablen der Z-Matrix:

```

cc2      1.411328
cc3      1.481183
ccc3     123.352
oc4      1.277513
occ4     122.315
dih4     -180.000
co5      1.448552
coc5     123.294
dih5     0.000
hc6      1.076916
hcc6     119.476
dih6     0.000
hc7      1.075590
hcc7     120.569
dih7     180.000
hc8      1.089371
hcc8     110.283
dih8     120.832
hc9      1.089372
hcc9     110.282
dih9     -120.824
hc10     1.081929
hcc10    111.092
dih10    0.004
hc11     1.078563
hco11    104.701
dih11    180.003
hc12     1.082873
hco12    109.124
dih12    -61.037
hc13     1.082873
hco13    109.124
dih13    61.042

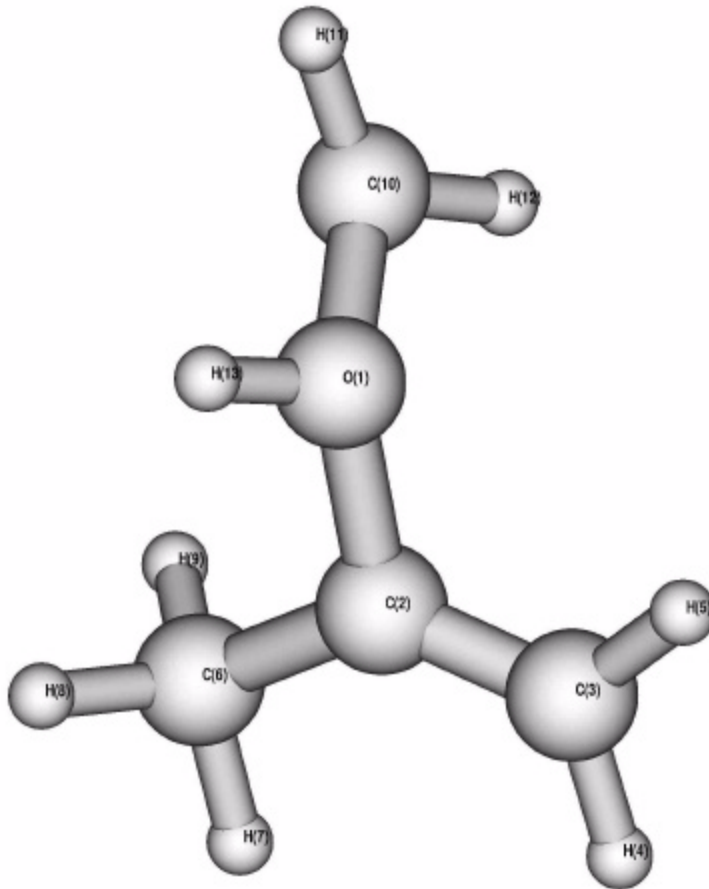
```

```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -232.066990687
BHandHLYP/aug-cc-pVDZ:  E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -232.021675363
BHandHLYP/aug-cc-pVTZ:  E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -232.085151638
CCSD(T)/cc-pVDZ:        E(CCSD(T)) [hartrees] = -231.49905739

```

(Dateiname:hcl_Ella1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 $E(\text{UB+HF-LYP}) = -231.920331$ hartrees
 ZPE = 300,71 kJ/mol
 $E^{298\text{K}} = 318.54$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 78.049 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

o
c 1 co2
c 2 cc3      1 cco3
h 3 hc4      2 hcc4      1 dih4
h 3 hc5      2 hcc5      1 dih5
c 2 cc6      1 cco6      3 dih6
h 6 hc7      2 hcc7      1 dih7
h 6 hc8      2 hcc8      1 dih8
h 6 hc9      2 hcc9      1 dih9
c 1 co10     2 coc10     3 dih10
h 10 hc11    1 hco11     2 dih11
h 10 hc12    1 hco12     2 dih12
h 1 ho13     2 hoc13     3 dih13

```

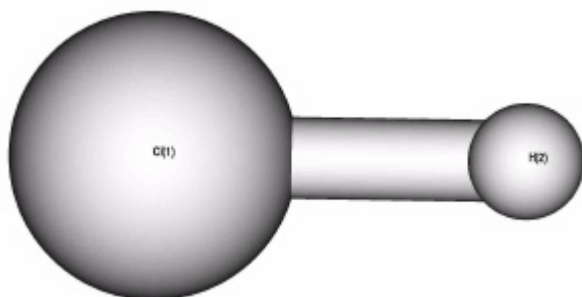
Variablen der Z-Matrix:

```

co2      1.501729
cc3      1.309330
cco3     112.801
hc4      1.076789
hcc4     118.964
dih4     180.606
hc5      1.076232
hcc5     122.721
dih5     360.755
cc6      1.479270
cco6     112.249
dih6     180.058
hc7      1.084488
hcc7     108.595
dih7     179.326
hc8      1.088681
hcc8     111.739
dih8     298.106
hc9      1.087425
hcc9     111.684
dih9     59.888
co10     1.423272
coc10    119.318
dih10    105.229
hc11     1.073827
hco11    112.541
dih11    173.860
hc12     1.072634
hco12    111.498
dih12    320.759
ho13     0.970653
hoc13    113.183
dih13    242.186

```

HCl
(Dateiname:hcl)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -460.7777173 hartrees
 ZPE = 183,28 kJ/mol
 $E^{298K} = 24.54$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 3064.14$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Z-Matrix:

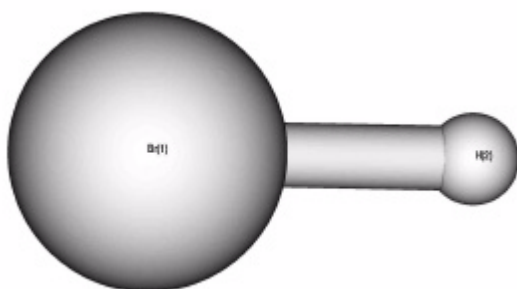
cl
 h 1 hcl2

Variablen der Z-Matrix:

hcl2 1.276008

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -460.815762186
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -460.810001422
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -460.825496280
 CCSD(T)/cc-pVDZ: E(CCSD(T)) [hartrees] = -460.25451768
 CCSD(T)/6-311+G(2d,p): E(CCSD(T)) [hartrees] = -460.28679545

HCl
(Dateiname:hcl)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -2572.241249 hartrees
 ZPE = 162,53 kJ/mol
 $E^{298K} = 22.47$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 2717.21$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Z-Matrix:

br
 h 1 hbr2

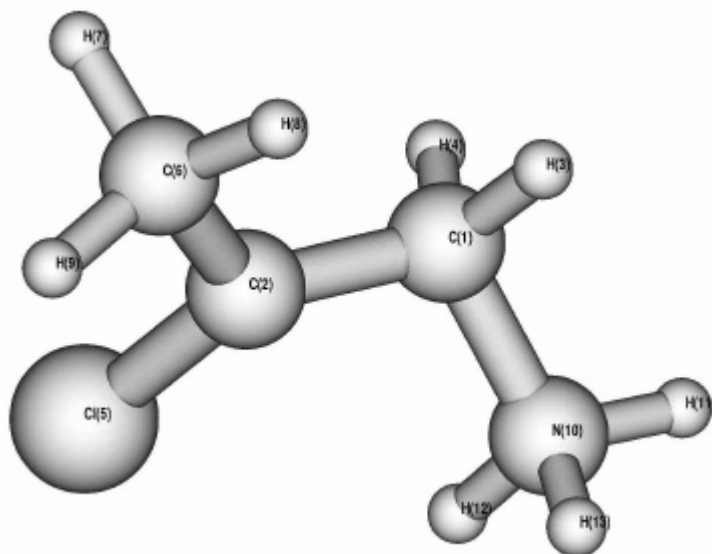
Variablen der Z-Matrix:

hbr2 1.425255

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -2574.70237709

1a(NH₃)

(Dateiname:ch2cl_nh3_a1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -633.660449 hartrees
 ZPE = 310,02 kJ/mol
 E^{298K} = 328.37 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 79.94 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

xx
xx 1 xxxx2
c 1 cxx3 2 cxxxx3
xx 2 xxxx4 1 xxxxxx4 3 dih4
c 1 cxx5 2 cxxxx5 4 dih5
h 3 hc6 1 hcxx6 2 dih6
h 3 hc7 1 hcxx7 2 dih7
cl 5 clc8 1 clcxx8 2 dih8
c 5 cc9 1 ccxx9 2 dih9
h 9 hc10 5 hcc10 1 dih10
h 9 hc11 5 hcc11 1 dih11
h 9 hc12 5 hcc12 1 dih12
n 3 nc13 1 ncxx13 2 dih13
h 13 hn14 3 hnc14 1 dih14
h 13 hn15 3 hnc15 1 dih15
h 13 hn16 3 hnc16 1 dih16
  
```

Variablen der Z-Matrix:

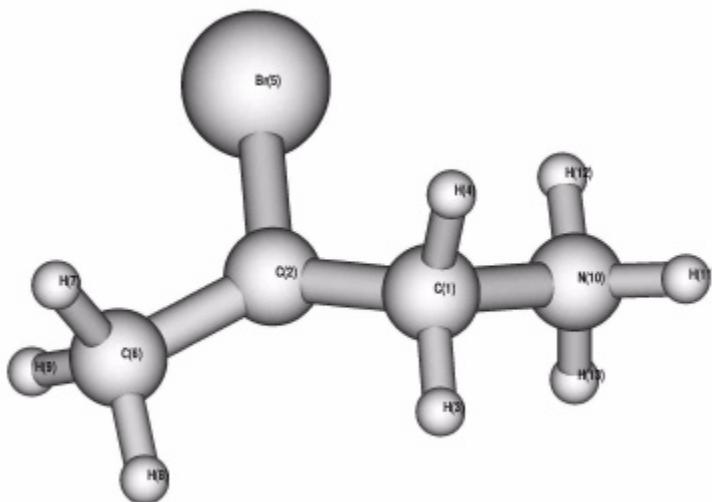
```

xxxx2 2.000000
cxx3 0.742260
cxxxx3 90.000
xxxx4 0.742260
xxxxx4 90.000
dih4 180.000
cxx5 0.742260
cxxxx5 90.000
dih5 0.000
hc6 1.083221
hcxx6 111.360
dih6 -134.989
hc7 1.088443
hcxx7 113.405
dih7 101.394
clc8 1.724537
clcxx8 114.672
dih8 -41.456
cc9 1.483281
ccxx9 123.049
dih9 160.330
hc10 1.091679
hcc10 111.413
dih10 85.597
hc11 1.086506
hcc11 110.655
dih11 -34.635
hc12 1.085894
hcc12 110.606
dih12 -155.109
nc13 1.517666
ncxx13 110.038
dih13 -16.403
hn14 1.018136
hnc14 112.154
dih14 175.822
hn15 1.020486
hnc15 109.716
dih15 55.555
hn16 1.018355
hnc16 111.179
dih16 -62.804
  
```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -633.745386781
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -633.707945479
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -633.768037348

2a(NH₃)

(Dateiname: ch2br_nh3_a1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2745.128847 hartrees
 ZPE = 308,50 kJ/mol
 E^{298K} = 326.78 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 84.86 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

xx
xx 1 xxxx2
c 1 cxx3 2 cxxxx3
xx 2 xxxx4 1 xxxxxx4 3 dih4
c 1 cxx5 2 cxxxx5 4 dih5
h 3 hc6 1 hcxx6 2 dih6
h 3 hc7 1 hcxx7 2 dih7
br 5 brc8 1 brcxx8 2 dih8
c 5 cc9 1 ccxx9 2 dih9
h 9 hc10 5 hcc10 1 dih10
h 9 hc11 5 hcc11 1 dih11
h 9 hc12 5 hcc12 1 dih12
n 3 nc13 1 ncxx13 2 dih13
h 13 hn14 3 hnc14 1 dih14
h 13 hn15 3 hnc15 1 dih15
h 13 hn16 3 hnc16 1 dih16
  
```

Variablen der Z-Matrix:

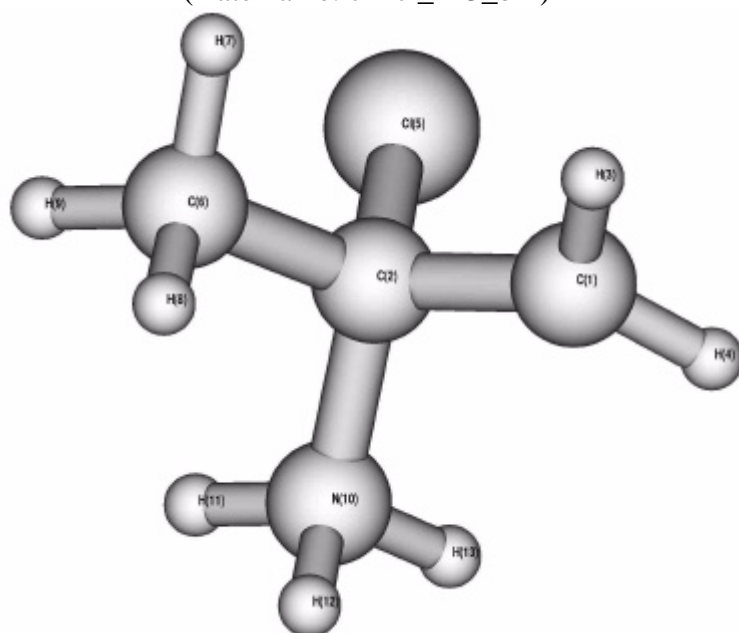
```

xxxx2 2.000000
cxx3 0.743047
cxxxx3 90.000
xxxx4 0.743047
xxxxx4 90.000
dih4 180.000
cxx5 0.743047
cxxxx5 90.000
dih5 0.000
hc6 1.084067
hcxx6 111.403
dih6 -160.994
hc7 1.088568
hcxx7 113.327
dih7 75.583
brc8 1.882764
brcxx8 114.441
dih8 -12.540
cc9 1.483240
ccxx9 122.494
dih9 191.985
hc10 1.091754
hcc10 111.477
dih10 82.547
hc11 1.087291
hcc11 110.630
dih11 -37.617
hc12 1.085552
hcc12 110.668
dih12 -158.040
nc13 1.513383
ncxx13 109.883
dih13 -42.316
hn14 1.017779
hnc14 112.406
dih14 173.084
hn15 1.022544
hnc15 108.932
dih15 52.555
hn16 1.018138
hnc16 111.206
dih16 -65.232
  
```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -2747.63252916

1b(NH₃)

(Dateiname: ch2cl_nh3_b1f)

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.471877
hc3	1.075156
hcc3	118.766
hc4	1.077665
hcc4	120.518
dih4	195.739
clc5	1.802837
clcc5	110.629
dih5	99.734
cc6	1.513316
ccc6	114.761
dih6	333.808
hc7	1.084120
hcc7	108.830
dih7	61.581
hc8	1.087527
hcc8	110.392
dih8	302.999
hc9	1.085531
hcc9	111.643
dih9	180.607
nc10	1.528609
ncc10	108.576
dih10	212.346
hn11	1.019490
hnc11	110.812
dih11	183.190
hn12	1.019523
hnc12	110.767
dih12	62.644
hn13	1.019105
hnc13	110.979
dih13	302.421

Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2

E(UB+HF-LYP) = -633.6454744 hartrees

ZPE = 304,30 kJ/mol

 $E^{298K} = 321.77$ kJ/mol $\tilde{\nu}_1 = 196.04$ cm⁻¹ $\langle S^2 \rangle = 0,7500$ Z-Matrix:

c			
c	1 cc2		
h	1 hc3	2 hcc3	
h	1 hc4	2 hcc4	3 dih4
cl	2 clc5	1 clcc5	3 dih5
c	2 cc6	1 ccc6	3 dih6
h	6 hc7	2 hcc7	1 dih7
h	6 hc8	2 hcc8	1 dih8
h	6 hc9	2 hcc9	1 dih9
n	2 nc10	1 ncc10	3 dih10
h	10 hn11	2 hnc11	1 dih11
h	10 hn12	2 hnc12	1 dih12
h	10 hn13	2 hnc13	1 dih13

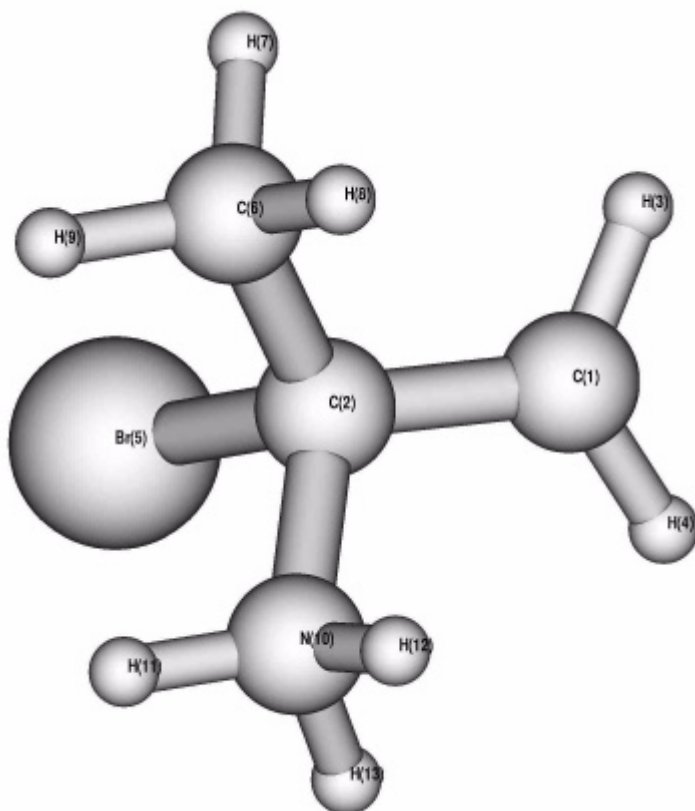
BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -633.731134983

BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -633.694467914

BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -633.753265966

2b(NH₃)

(Dateiname: ch2br_nh3_b1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2745.115726 hartrees
 ZPE = 303,13 kJ/mol
 E^{298K} = 320.98 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 247.83 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7501$

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.459435
hc3	1.075243
hcc3	118.551
hc4	1.077603
hcc4	120.974
dih4	196.080
brc5	1.989897
brcc5	109.416
dih5	93.033
cc6	1.512106
ccc6	115.843
dih6	328.448
hc7	1.083937
hcc7	108.926
dih7	59.684
hc8	1.088182
hcc8	110.423
dih8	301.074
hc9	1.085307
hcc9	111.696
dih9	178.696
nc10	1.521149
ncc10	109.500
dih10	204.567
hn11	1.019082
hnc11	110.587
dih11	185.044
hn12	1.020368
hnc12	111.087
dih12	64.261
hn13	1.018797
hnc13	110.847
dih13	303.667

Z-Matrix:

```

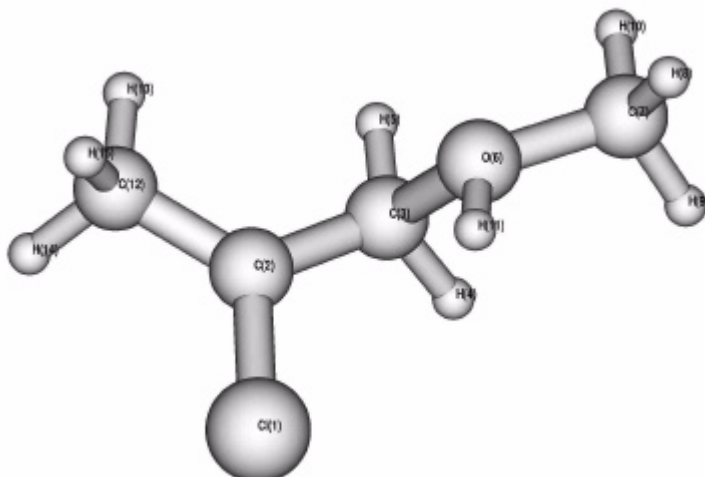
c
c 1 cc2
h 1 hc3    2 hcc3
h 1 hc4    2 hcc4    3 dih4
br 2 brc5  1 brcc5   3 dih5
c 2 cc6    1 ccc6    3 dih6
h 6 hc7    2 hcc7    1 dih7
h 6 hc8    2 hcc8    1 dih8
h 6 hc9    2 hcc9    1 dih9
n 2 nc10   1 ncc10   3 dih10
h 10 hn11  2 hnc11   1 dih11
h 10 hn12  2 hnc12   1 dih12
h 10 hn13  2 hnc13   1 dih13

```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -2747.62008145

1a(CH₃OH)

(Dateiname: ch2cl_ch3oh_a11f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2

E(UB+HF-LYP) = -692.7589983 hartrees

ZPE = 345,44 kJ/mol

 $E^{298K} = 368.06$ kJ/mol $\tilde{\nu}_1 = 47.54$ cm⁻¹ $\langle S^2 \rangle = 0,7500$ Z-Matrix:

```

cl
c 1 ccl2
c 2 cc3      1 cccl3
h 3 hc4      2 hcc4      1 dih4
h 3 hc5      2 hcc5      1 dih5
o 3 oc6      2 occ6      1 dih6
c 6 co7      3 coc7      2 dih7
h 7 hc8      6 hco8      3 dih8
h 7 hc9      6 hco9      3 dih9
h 7 hc10     6 hco10     3 dih10
h 6 ho11     3 hoc11     2 dih11
c 2 cc12     1 cccl12    3 dih12
h 12 hc13    2 hcc13     1 dih13
h 12 hc14    2 hcc14     1 dih14
h 12 hc15    2 hcc15     1 dih15

```

Variablen der Z-Matrix:

```

ccl2  1.714633
cc3   1.453516
cccl3 115.496
hc4   1.082843
hcc4  114.830
dih4  41.113
hc5   1.080098
hcc5  113.671
dih5  172.706
oc6   1.564402
occ6  108.820
dih6  285.498
co7   1.468616
coc7  117.781
dih7  174.730
hc8   1.080514
hco8  106.287
dih8  177.578
hc9   1.082383
hco9  109.395
dih9  298.925
hc10  1.079831
hco10 105.820
dih10 59.723
ho11  0.969991
hoc11 109.563
dih11 45.248
cc12  1.482802
cccl12 118.819
dih12 186.362
hc13  1.085229
hcc13 110.881
dih13 183.778
hc14  1.087764
hcc14 110.433
dih14 304.200
hc15  1.090161
hcc15 111.248
dih15 62.891

```

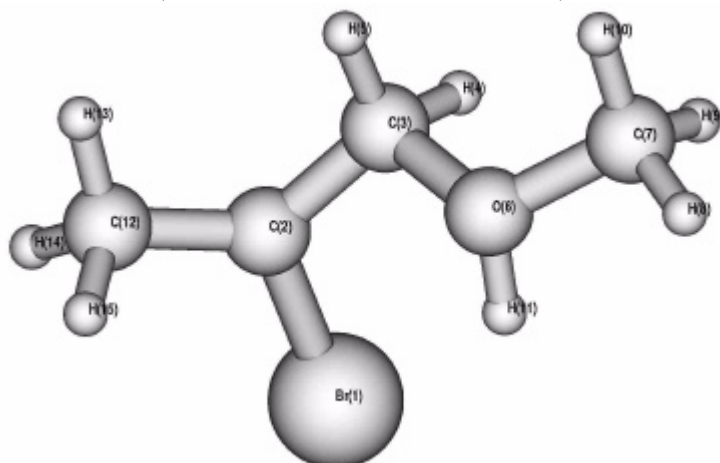
BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -692.862225748

BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -692.812575776

BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -692.890197256

2a(CH₃OH)

(Dateiname: ch2br_ch3oh_a11f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2804.227625 hartrees
 ZPE = 344,43 kJ/mol
 $E^{298K} = 367.09$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 58.70$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```
br
c 1 cbr2
c 2 cc3      1 ccbr3
h 3 hc4      2 hcc4      1 dih4
h 3 hc5      2 hcc5      1 dih5
o 3 oc6      2 occ6      1 dih6
c 6 co7      3 coc7      2 dih7
h 7 hc8      6 hco8      3 dih8
h 7 hc9      6 hco9      3 dih9
h 7 hc10     6 hco10     3 dih10
h 6 ho11     3 hoc11     2 dih11
c 2 cc12     1 ccbr12    3 dih12
h 12 hc13    2 hcc13     1 dih13
h 12 hc14    2 hcc14     1 dih14
h 12 hc15    2 hcc15     1 dih15
```

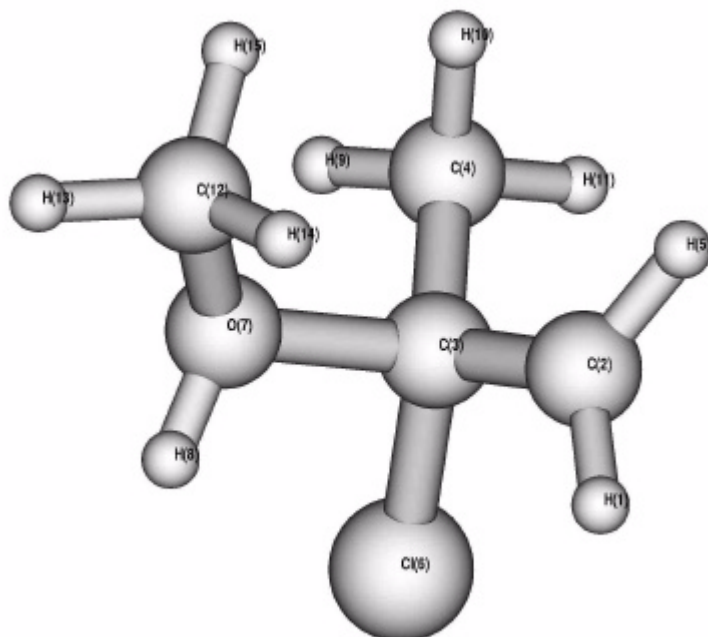
Variablen der Z-Matrix:

```
cbr2      1.875513
cc3       1.459863
ccbr3     113.973
hc4       1.083997
hcc4      114.369
dih4      52.409
hc5       1.081000
hcc5      113.676
dih5      183.009
oc6       1.541184
occ6      108.191
dih6      296.967
co7       1.468117
coc7      118.042
dih7      170.185
hc8       1.080404
hco8      106.136
dih8      178.662
hc9       1.082409
hco9      109.315
dih9      299.904
hc10      1.079804
hco10     105.907
dih10     60.777
ho11      0.974245
hoc11     107.867
dih11     41.534
cc12      1.482058
ccbr12    119.080
dih12     190.651
hc13      1.086030
hcc13     110.796
dih13     185.674
hc14      1.086993
hcc14     110.566
dih14     305.980
hc15      1.090856
hcc15     111.311
dih15     64.914
```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -2806.74934080

1b(CH₃OH)

(Dateiname: ch2cl_ch3oh_b21f)

Variablen der Z-Matrix:

ch2	1.076020
cc3	1.458720
cch3	120.562
cc4	1.500496
ccc4	117.168
dih4	191.797
hc5	1.076348
hch5	119.803
dih5	-176.624
clc6	1.758117
clcc6	112.338
dih6	-35.036
oc7	1.618134
occ7	108.319
dih7	74.704
ho8	0.969475
hoc8	109.782
dih8	-86.107
hc9	1.083086
hcc9	111.042
dih9	-173.885
hc10	1.085821
hcc10	110.816
dih10	-51.178
hc11	1.086037
hcc11	108.066
dih11	66.865
co12	1.465757
coc12	121.023
dih12	47.121
hc13	1.080885
hco13	105.847
dih13	175.962
hc14	1.081287
hco14	109.807
dih14	-62.910
hc15	1.078909
hco15	106.347
dih15	58.524

Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -692.74457 hartrees
 ZPE = 338,42 kJ/mol
 $E^{298K} = 360.97$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 58.35$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

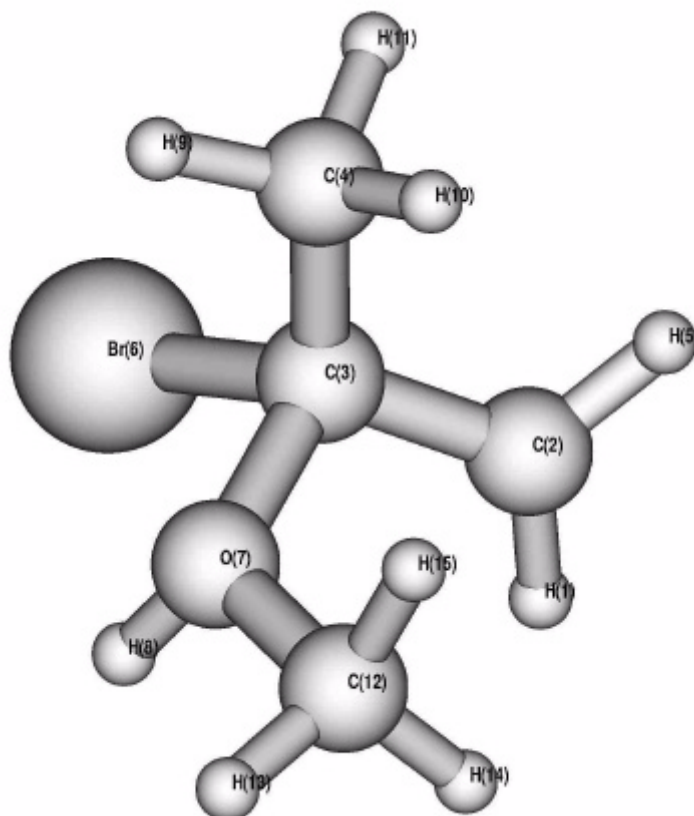
Z-Matrix:

h			
c	1 ch2		
c	2 cc3	1 cch3	
c	3 cc4	2 ccc4	1 dih4
h	2 hc5	1 hch5	3 dih5
cl	3 clc6	2 clcc6	1 dih6
o	3 oc7	2 occ7	1 dih7
h	7 ho8	3 hoc8	2 dih8
h	4 hc9	3 hcc9	2 dih9
h	4 hc10	3 hcc10	2 dih10
h	4 hc11	3 hcc11	2 dih11
c	7 co12	3 coc12	2 dih12
h	12 hc13	7 hco13	3 dih13
h	12 hc14	7 hco14	3 dih14
h	12 hc15	7 hco15	3 dih15

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -692.848036395
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -692.799362907
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -692.875651008

2b(CH₃OH)

(Dateiname: ch2br_ch3oh_b21f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2804.213744 hartrees
 ZPE = 337,37 kJ/mol
 E^{298K} = 360.1 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 76.81 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

h
c 1 ch2
c 2 cc3      1 cch3
c 3 cc4      2 ccc4      1 dih4
h 2 hc5      1 hch5      3 dih5
br 3 brc6     2 brcc6     1 dih6
o 3 oc7      2 occ7      1 dih7
h 7 ho8      3 hoc8      2 dih8
h 4 hc9      3 hcc9      2 dih9
h 4 hc10     3 hcc10     2 dih10
h 4 hc11     3 hcc11     2 dih11
c 7 co12     3 coc12     2 dih12
h 12 hc13    7 hco13     3 dih13
h 12 hc14    7 hco14     3 dih14
h 12 hc15    7 hco15     3 dih15
  
```

Variablen der Z-Matrix:

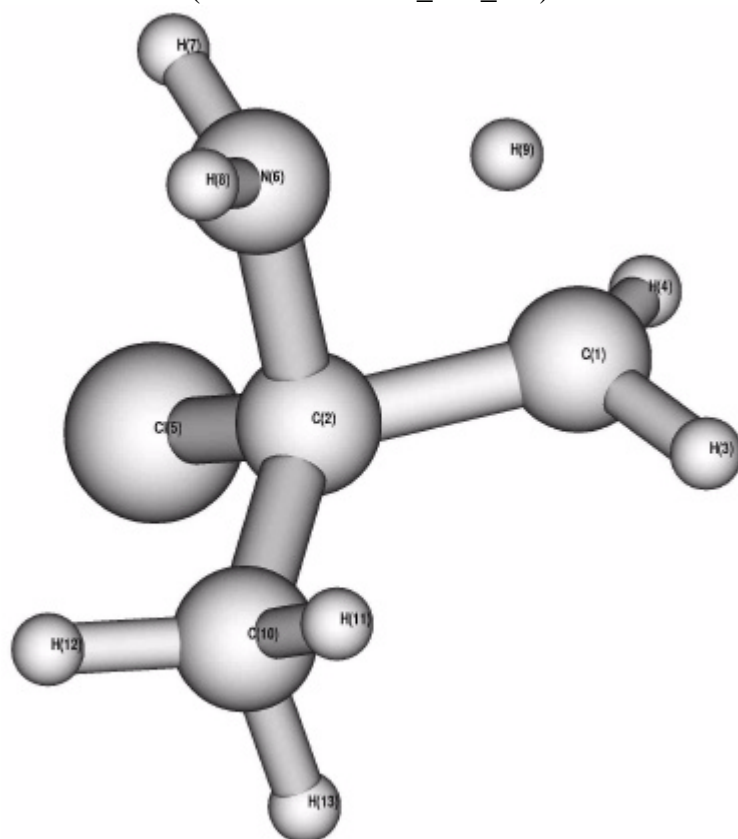
```

ch2      1.076448
cc3      1.454516
cch3     120.743
cc4      1.501360
ccc4     117.597
dih4     175.922
hc5      1.076096
hch5     119.295
dih5     -168.642
brc6     1.951450
brcc6    110.533
dih6     -54.329
oc7      1.561338
occ7     109.623
dih7     55.035
ho8      0.970555
hoc8     110.265
dih8     -90.992
hc9      1.082950
hcc9     111.017
dih9     -176.862
hc10     1.086802
hcc10    110.786
dih10    -54.464
hc11     1.085417
hcc11    108.331
dih11    63.828
co12     1.470351
coc12    121.247
dih12    45.373
hc13     1.080568
hco13    105.468
dih13    172.864
hc14     1.080559
hco14    109.625
dih14    -65.931
hc15     1.078828
hco15    106.173
dih15    55.332
  
```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -2806.73545562

1d(NH₃)

(Dateiname:ch2cl_nh3_d1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -633.5774791 hartrees
 ZPE = 287,88 kJ/mol
 E^{298K} = 303.55 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = -1956.14 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7501$

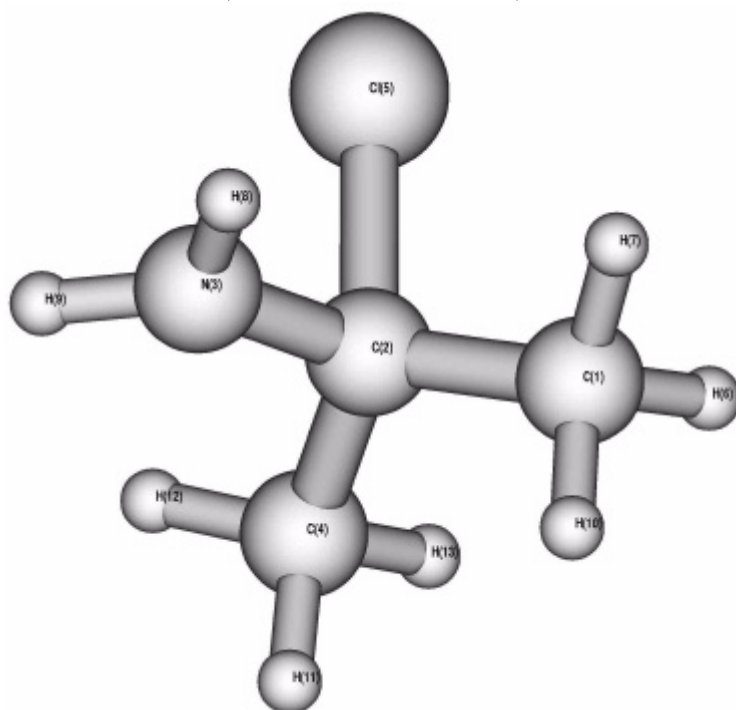
Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.516377
cc3	1.508684
ccc3	116.587
clc4	1.762038
clcc4	112.402
dih4	133.814
nc5	1.508940
ncc5	111.965
dih5	123.591
hc6	1.082267
hcc6	118.052
dih6	-141.325
hc7	1.081657
hcc7	118.184
dih7	11.695
hn8	1.016338
hnc8	117.026
dih8	104.600
hn9	1.016166
hnc9	118.047
dih9	-113.450
hc10	1.359250
hcc10	82.823
dih10	114.153
hc11	1.087726
hcc11	110.573
dih11	48.259
hc12	1.085004
hcc12	110.813
dih12	169.964
hc13	1.084764
hcc13	109.172
dih13	-70.741

Z-Matrix:

c
 c 1 cc2
 c 2 cc3 1 ccc3
 cl 2 clc4 3 clcc4 1 dih4
 n 2 nc5 3 ncc5 4 dih5
 h 1 hc6 2 hcc6 4 dih6
 h 1 hc7 2 hcc7 4 dih7
 h 5 hn8 2 hnc8 1 dih8
 h 5 hn9 2 hnc9 1 dih9
 h 1 hc10 2 hcc10 4 dih10
 h 3 hc11 2 hcc11 1 dih11
 h 3 hc12 2 hcc12 1 dih12
 h 3 hc13 2 hcc13 1 dih13

1f(NH₃)
(Dateiname:d31_nh31f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -633.640582 hartrees
 ZPE = 301,36 kJ/mol
 E^{298K} = 318.37 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 242.59 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7501$

Z-Matrix:

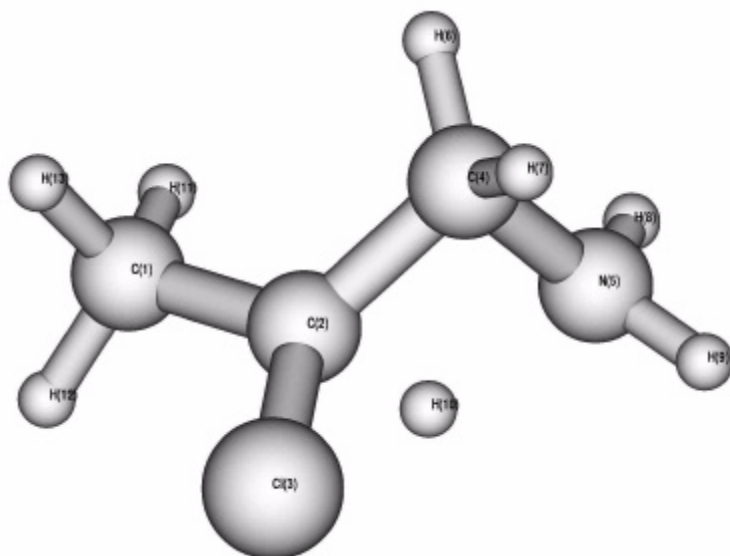
c
 c 1 cc2
 n 2 nc3 1 ncc3
 c 2 cc4 3 ccn4 1 dih4
 cl 2 clc5 3 clcn5 4 dih5
 h 1 hc6 2 hcc6 4 dih6
 h 1 hc7 2 hcc7 4 dih7
 h 3 hn8 2 hnc8 1 dih8
 h 3 hn9 2 hnc9 1 dih9
 h 1 hc10 2 hcc10 4 dih10
 h 4 hc11 2 hcc11 1 dih11
 h 4 hc12 2 hcc12 1 dih12
 h 4 hc13 2 hcc13 1 dih13

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.508812
nc3	1.426663
ncc3	112.344
cc4	1.508931
ccn4	112.306
dih4	132.729
clc5	1.852000
clcn5	94.030
dih5	113.646
hc6	1.084068
hcc6	109.222
dih6	59.889
hc7	1.085437
hcc7	112.010
dih7	179.960
hn8	1.014304
hnc8	120.850
dih8	30.123
hn9	1.014294
hnc9	120.877
dih9	-162.784
hc10	1.086862
hcc10	109.140
dih10	-58.547
hc11	1.086913
hcc11	109.133
dih11	59.612
hc12	1.085377
hcc12	112.000
dih12	181.096
hc13	1.084083
hcc13	109.248
dih13	-58.807

1e(NH₃)

(Dateiname:ch2cl_nh3_e1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2

E(UB+HF-LYP) = -633.5871903 hartrees

ZPE = 292,53 kJ/mol

 $E^{298K} = 308.39$ kJ/mol $\tilde{n}_1 = -1619.7904$ cm⁻¹ $\langle S^2 \rangle = 0,7501$ Z-Matrix:

c

```

c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
n 3 nc4      2 ncc4      1 dih4
cl 2 clc5     3 clcc5     4 dih5
h 3 hc6       2 hcc6       1 dih6
h 3 hc7       2 hcc7       1 dih7
h 4 hn8       3 hnc8       2 dih8
h 4 hn9       3 hnc9       2 dih9
h 2 hc10      3 hcc10      4 dih10
h 1 hc11      2 hcc11      5 dih11
h 1 hc12      2 hcc12      5 dih12
h 1 hc13      2 hcc13      5 dih13

```

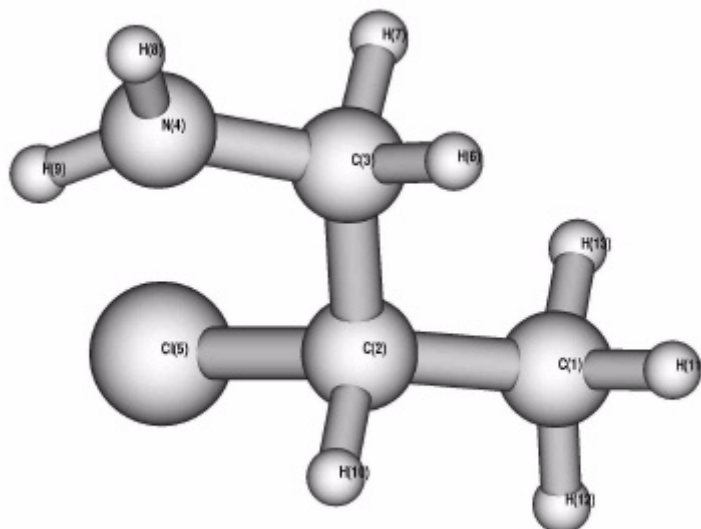
Variablen der Z-Matrix:

```

cc2      1.501899
cc3      1.522441
ccc3     119.645
nc4      1.484833
ncc4     93.076
dih4    -108.096
clc5     1.722153
clcc5    115.951
dih5     103.407
hc6      1.082245
hcc6     113.981
dih6      6.361
hc7      1.081117
hcc7     115.565
dih7     135.962
hn8      1.012504
hnc8     118.816
dih8     113.012
hn9      1.012800
hnc9     117.527
dih9    -104.647
hc10     1.334662
hcc10    83.173
dih10    -1.478
hc11     1.085908
hcc11    110.972
dih11   -170.009
hc12     1.083246
hcc12    111.247
dih12   -47.849
hc13     1.090437
hcc13    108.258
dih13     71.311

```

1g(NH₃)
(Dateiname:e21_nh31f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -633.6393302 hartrees
 ZPE = 301,57 kJ/mol
 E^{298K} = 318.66 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 137.09 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7501$

Z-Matrix:

c

```

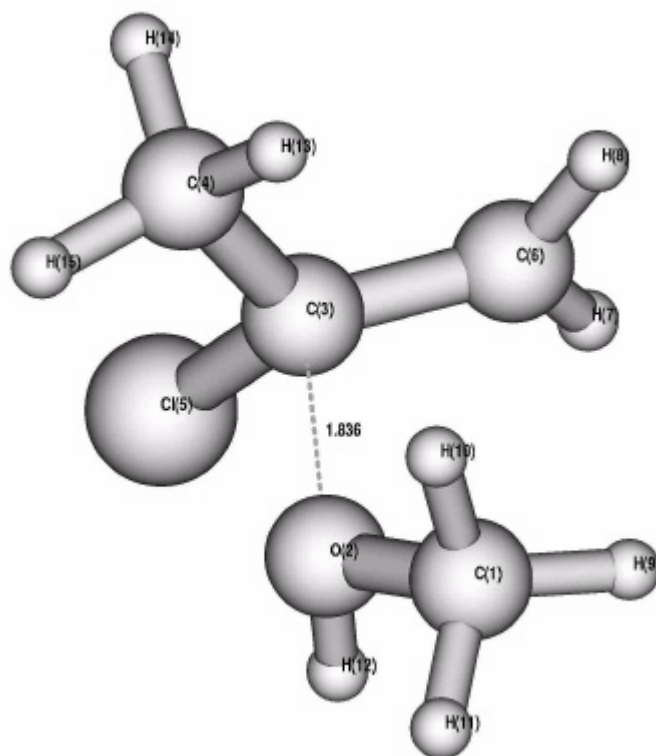
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
n 3 nc4      2 ncc4      1 dih4
cl 2 clc5     3 clcc5     4 dih5
h 3 hc6       2 hcc6       1 dih6
h 3 hc7       2 hcc7       1 dih7
h 4 hn8       3 hnc8       2 dih8
h 4 hn9       3 hnc9       2 dih9
h 2 hc10      3 hcc10      4 dih10
h 1 hc11      2 hcc11      5 dih11
h 1 hc12      2 hcc12      5 dih12
h 1 hc13      2 hcc13      5 dih13
  
```

Variablen der Z-Matrix:

```

cc2  1.514035
cc3  1.534277
ccc3  110.804
nc4  1.425490
ncc4  112.807
dih4 -188.077
clc5  1.795368
clcc5 108.356
dih5  49.316
hc6   1.086198
hcc6  112.665
dih6 -64.039
hc7   1.100903
hcc7  108.944
dih7  55.205
hn8   1.015251
hnc8  122.559
dih8  151.744
hn9   1.020184
hnc9  119.140
dih9 -32.652
hc10  1.083865
hcc10 109.193
dih10 -65.717
hc11  1.087625
hcc11 109.996
dih11 -179.342
hc12  1.083901
hcc12 109.735
dih12 -60.608
hc13  1.085702
hcc13 111.372
dih13  59.535
  
```

1bTS(CH₃OH)
(Dateiname: bz51f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -692.7439209 hartrees
 ZPE = 336,50 kJ/mol
 E^{298K} = 358.05 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = -190.64 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

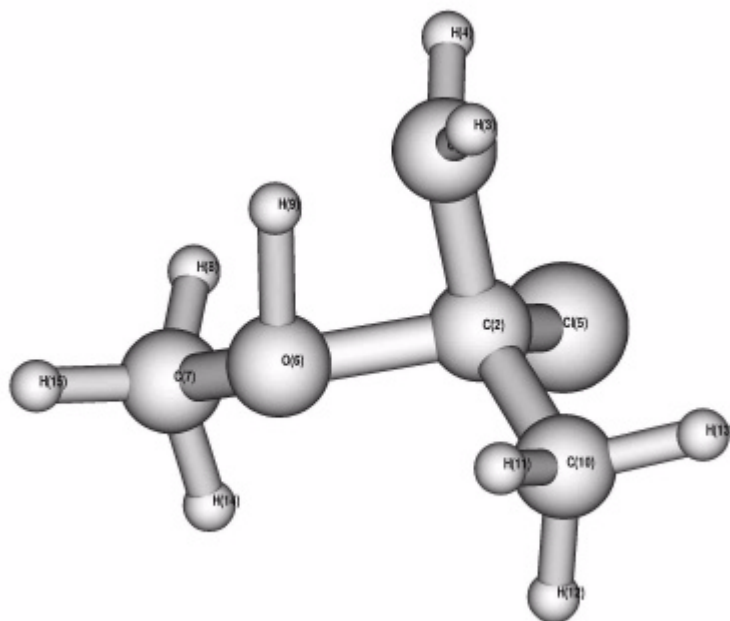
c
o 1 oc2
c 2 co3      1 coc3
c 3 cc4      2 cco4      1 dih4
c 3 cc5      2 cco5      1 dih5
cl 3 clc6     2 clco6     1 dih6
h 4 hc7      3 hcc7      5 dih7
h 4 hc8      3 hcc8      5 dih8
h 1 hc9      2 hco9      3 dih9
h 1 hc10     2 hco10     3 dih10
h 1 hc11     2 hco11     3 dih11
h 2 ho12     3 hoc12     5 dih12
h 5 hc13     3 hcc13     6 dih13
h 5 hc14     3 hcc14     6 dih14
h 5 hc15     3 hcc15     6 dih15
  
```

Variablen der Z-Matrix:

```

oc2      1.448001
co3      1.835610
coc3     122.521
cc4      1.433280
cco4     103.972
dih4     47.809
cc5      1.491041
cco5     99.295
dih5     -76.374
clc6     1.724601
clco6    98.377
dih6     166.258
hc7      1.075934
hcc7     120.865
dih7     -162.735
hc8      1.076999
hcc8     119.483
dih8     18.133
hc9      1.082972
hco9     110.744
dih9     -65.053
hc10     1.080181
hco10    106.682
dih10    56.211
hc11     1.082582
hco11    107.289
dih11    173.617
ho12     0.966234
hoc12    108.624
dih12    151.927
hc13     1.084874
hcc13    110.933
dih13    172.472
hc14     1.088435
hcc14    107.623
dih14    -69.557
hc15     1.082722
hcc15    111.136
dih15    49.204
  
```


1d(CH₃OH)
(Dateiname: f11f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -692.6945888 hartrees
 ZPE = 327,25 kJ/mol
 E^{298K} = 346.91 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = -1987.89 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7501$

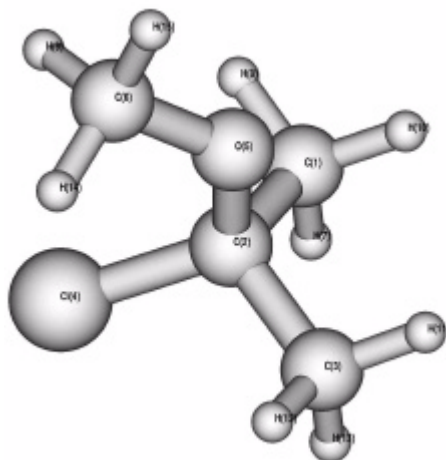
Z-Matrix:

c
 c 1 cc2
 c 2 cc3 1 ccc3
 cl 2 clc4 3 clcc4 1 dih4
 o 2 oc5 3 occ5 4 dih5
 c 5 co6 2 coc6 3 dih6
 h 1 hc7 2 hcc7 4 dih7
 h 1 hc8 2 hcc8 4 dih8
 h 6 hc9 5 hco9 2 dih9
 h 5 ho10 2 hoc10 1 dih10
 h 3 hc11 2 hcc11 1 dih11
 h 3 hc12 2 hcc12 1 dih12
 h 3 hc13 2 hcc13 1 dih13
 h 6 hc14 5 hco14 2 dih14
 h 6 hc15 5 hco15 2 dih15

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.498315
cc3	1.498616
ccc3	118.549
clc4	1.743730
clcc4	113.520
dih4	138.788
oc5	1.546095
occ5	106.816
dih5	123.458
co6	1.460407
coc6	123.599
dih6	-128.895
hc7	1.082202
hcc7	118.124
dih7	-143.354
hc8	1.080854
hcc8	118.398
dih8	11.370
hc9	1.081148
hco9	110.900
dih9	-50.389
ho10	1.295342
hoc10	82.395
dih10	-1.695
hc11	1.085361
hcc11	110.099
dih11	45.462
hc12	1.084333
hcc12	110.640
dih12	166.602
hc13	1.086208
hcc13	108.840
dih13	-74.099
hc14	1.082422
hco14	105.785
dih14	70.283
hc15	1.080066
hco15	104.814
dih15	-171.836

1e(CH₃OH)
(Dateiname: f21f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -692.7502306 hartrees
 ZPE = 338,42 kJ/mol
 E^{298K} = 359.42 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 56.95 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

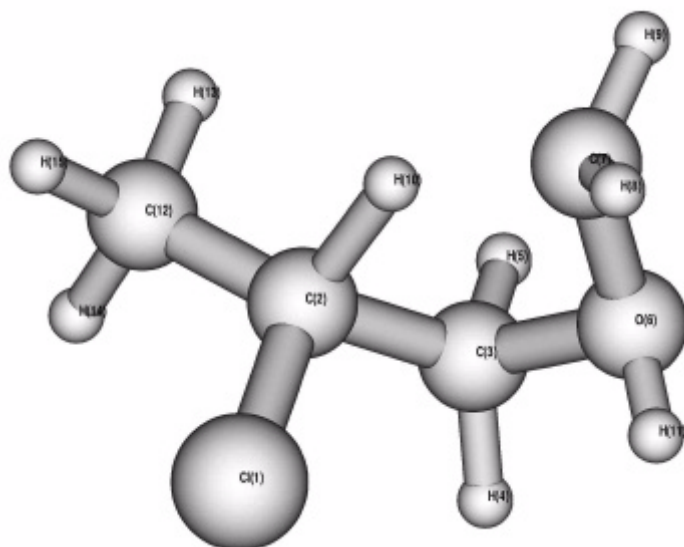
Z-Matrix:

c
 c 1 cc2
 c 2 cc3 1 ccc3
 cl 2 clc4 3 clcc4 1 dih4
 o 2 oc5 3 occ5 4 dih5
 c 5 co6 2 coc6 3 dih6
 h 1 hc7 2 hcc7 4 dih7
 h 1 hc8 2 hcc8 4 dih8
 h 6 hc9 5 hco9 2 dih9
 h 1 hc10 2 hcc10 4 dih10
 h 3 hc11 2 hcc11 1 dih11
 h 3 hc12 2 hcc12 1 dih12
 h 3 hc13 2 hcc13 1 dih13
 h 6 hc14 5 hco14 2 dih14
 h 6 hc15 5 hco15 2 dih15

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.545458
cc3	1.544940
ccc3	111.540
clc4	1.757139
clcc4	111.544
dih4	125.448
oc5	1.409107
occ5	104.567
dih5	122.120
co6	1.417003
coc6	125.268
dih6	-121.147
hc7	1.084533
hcc7	106.745
dih7	-62.642
hc8	1.083491
hcc8	110.520
dih8	56.380
hc9	1.090757
hco9	107.973
dih9	-58.796
hc10	1.083572
hcc10	109.668
dih10	178.293
hc11	1.083598
hcc11	109.690
dih11	56.166
hc12	1.083524
hcc12	110.540
dih12	178.086
hc13	1.084546
hcc13	106.753
dih13	-62.891
hc14	1.090512
hco14	108.063
dih14	57.733
hc15	1.078724
hco15	106.280
dih15	-180.444

1f(CH₃OH)
(Dateiname: d11f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -692.6984935 hartrees
 ZPE = 334,20 kJ/mol
 $E^{298K} = 352.81$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = -1998.99$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7501$

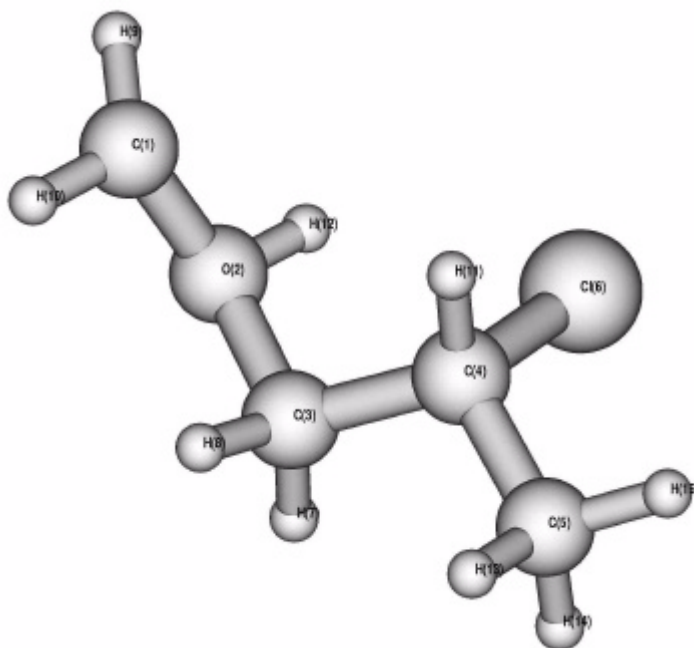
Z-Matrix:

c
 o 1 oc2
 c 2 co3 1 coc3
 c 3 cc4 2 cco4 1 dih4
 c 4 cc5 3 ccc5 2 dih5
 cl 4 clc6 3 clcc6 2 dih6
 h 3 hc7 4 hcc7 6 dih7
 h 3 hc8 4 hcc8 6 dih8
 h 1 hc9 2 hco9 3 dih9
 h 1 hc10 2 hco10 3 dih10
 h 4 hc11 3 hcc11 2 dih11
 h 2 ho12 3 hoc12 4 dih12
 h 5 hc13 4 hcc13 6 dih13
 h 5 hc14 4 hcc14 6 dih14
 h 5 hc15 4 hcc15 6 dih15

Variablen der Z-Matrix:

oc2	1.461421
co3	1.521043
coc3	108.860
cc4	1.501655
cco4	103.315
dih4	-34.632
cc5	1.499870
ccc5	118.145
dih5	146.517
clc6	1.762279
clcc6	110.912
dih6	-77.855
hc7	1.081016
hcc7	117.382
dih7	38.288
hc8	1.081623
hcc8	113.300
dih8	170.892
hc9	1.076427
hco9	111.275
dih9	135.727
hc10	1.076905
hco10	108.841
dih10	-91.354
hc11	1.291227
hcc11	93.841
dih11	28.685
ho12	0.970173
hoc12	111.071
dih12	89.004
hc13	1.086647
hcc13	110.429
dih13	174.058
hc14	1.088414
hcc14	110.699
dih14	-65.536
hc15	1.084311
hcc15	110.239
dih15	53.767

1g(CH₃OH)
(Dateiname: d21f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -692.7379843 hartrees
 ZPE = 344,92 kJ/mol
 E^{298K} = 365.68 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 84.97 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

c

```

o 1 oc2
c 2 co3      1 coc3
c 3 cc4      2 cco4      1 dih4
c 4 cc5      3 ccc5      2 dih5
cl 4 clc6     3 clcc6     2 dih6
h 3 hc7      4 hcc7      6 dih7
h 3 hc8      4 hcc8      6 dih8
h 1 hc9      2 hco9      3 dih9
h 1 hc10     2 hco10     3 dih10
h 4 hc11     3 hcc11     2 dih11
h 2 ho12     3 hoc12     4 dih12
h 5 hc13     4 hcc13     6 dih13
h 5 hc14     4 hcc14     6 dih14
h 5 hc15     4 hcc15     6 dih15
  
```

Variablen der Z-Matrix:

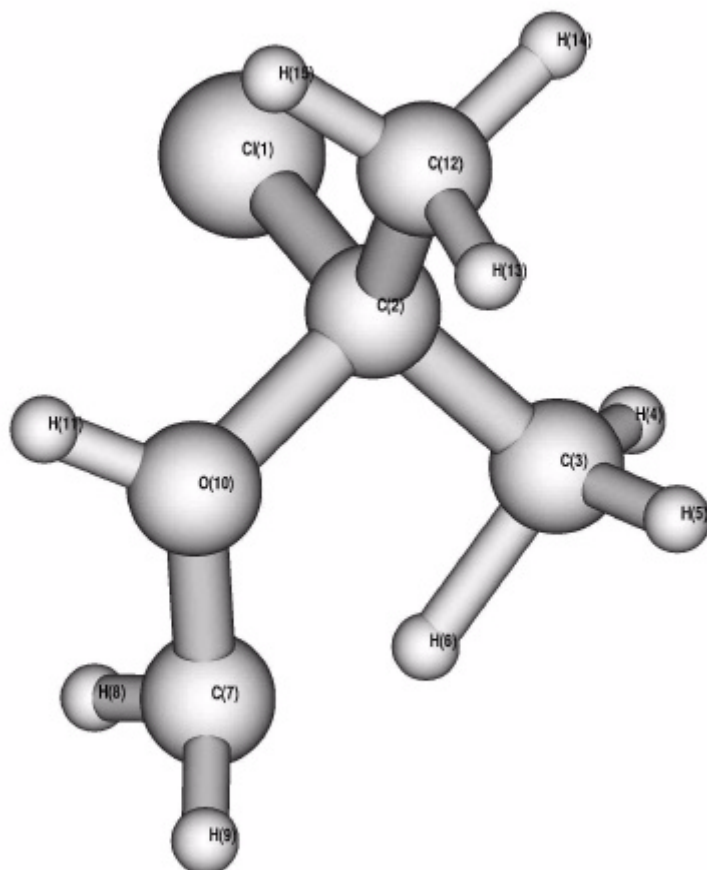
```

oc2      1.419371
co3      1.498896
coc3     120.105
cc4      1.510640
cco4     109.987
dih4     -85.966
cc5      1.515030
ccc5     110.902
dih5     187.074
clc6     1.807681
clcc6    107.039
dih6     -51.205
hc7      1.081216
hcc7     113.255
dih7     64.073
hc8      1.081581
hcc8     113.338
dih8     191.842
hc9      1.073541
hco9     112.456
dih9     162.484
hc10     1.073159
hco10    112.190
dih10    -51.156
hc11     1.083944
hcc11    110.501
dih11     63.355
ho12     0.982087
hoc12    107.977
dih12     45.550
hc13     1.087638
hcc13    109.850
dih13    178.891
hc14     1.085436
hcc14    111.458
dih14    -60.034
hc15     1.083921
hcc15    109.781
dih15     60.223
  
```

1h(CH₃OH)

(Dateiname:d4f)

Bemerkung: Berechnet mit UHF/6-31g(d) (s. Kapitel 6.4)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UHF) = -690.665525515 hartrees
 ZPE = 339,22 kJ/mol
 E^{298K} = 357,34 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = -2546.0542 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7507$

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.506644
cc3	1.509495
ccc3	117.861
clc4	1.756224
clcc4	112.827
dih4	-134.321
oc5	1.551708
occ5	106.009
dih5	110.778
co6	1.456687
coc6	112.865
dih6	-151.137
hc7	1.075744
hcc7	115.797
dih7	23.409
hc8	1.078763
hcc8	114.287
dih8	159.743
hc9	1.328241
hcc9	97.022
dih9	-90.182
hc10	1.073775
hco10	111.756
dih10	-93.027
hc11	1.072325
hco11	109.801
dih11	132.532
ho12	0.961072
hoc12	114.928
dih12	-46.655
hc13	1.082098
hcc13	109.824
dih13	174.023
hc14	1.082741
hcc14	108.324
dih14	-66.858
hc15	1.082337
hcc15	111.366
dih15	52.081

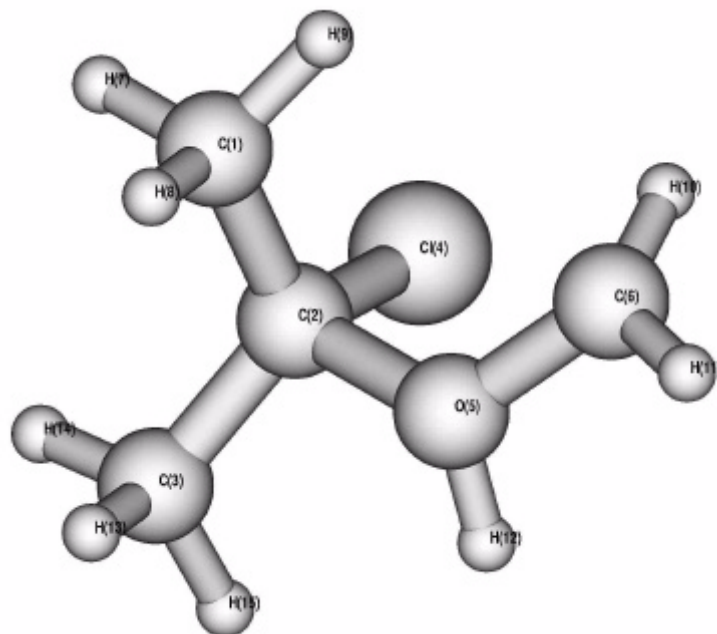
Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
cl 2 clc4    3 clcc4      1 dih4
o 2 oc5      3 occ5      1 dih5
c 5 co6      2 coc6      3 dih6
h 1 hc7      2 hcc7      4 dih7
h 1 hc8      2 hcc8      4 dih8
h 1 hc9      2 hcc9      4 dih9
h 6 hc10     5 hco10     2 dih10
h 6 hc11     5 hco11     2 dih11
h 5 ho12     2 hoc12     4 dih12
h 3 hc13     2 hcc13     4 dih13
h 3 hc14     2 hcc14     4 dih14
h 3 hc15     2 hcc15     4 dih15

```

li(CH₃OH)
(Dateiname: d51f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -692.7365849 hartrees
 ZPE = 336,65 kJ/mol
 E^{298K} = 358.6 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 124.13 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

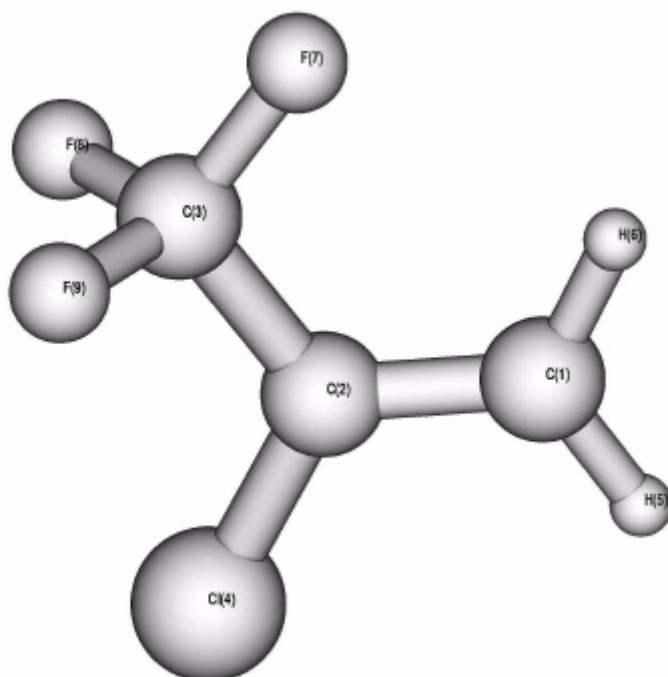
c
 c 1 cc2
 c 2 cc3 1 ccc3
 cl 2 clc4 3 clcc4 1 dih4
 o 2 oc5 3 occ5 1 dih5
 c 5 co6 2 coc6 3 dih6
 h 1 hc7 2 hcc7 4 dih7
 h 1 hc8 2 hcc8 4 dih8
 h 1 hc9 2 hcc9 4 dih9
 h 6 hc10 5 hco10 2 dih10
 h 6 hc11 5 hco11 2 dih11
 h 5 ho12 2 hoc12 4 dih12
 h 3 hc13 2 hcc13 4 dih13
 h 3 hc14 2 hcc14 4 dih14
 h 3 hc15 2 hcc15 4 dih15

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.502203
cc3	1.503885
ccc3	115.845
clc4	1.758097
clcc4	112.290
dih4	-131.719
oc5	1.563646
occ5	103.439
dih5	114.549
co6	1.417967
coc6	121.941
dih6	-179.069
hc7	1.085426
hcc7	107.748
dih7	66.923
hc8	1.085256
hcc8	110.060
dih8	185.423
hc9	1.083781
hcc9	112.215
dih9	-51.808
hc10	1.072529
hco10	115.596
dih10	-33.026
hc11	1.072055
hco11	112.908
dih11	167.266
ho12	0.972666
hoc12	111.639
dih12	-76.373
hc13	1.085602
hcc13	110.289
dih13	174.648
hc14	1.085250
hcc14	108.135
dih14	-66.771
hc15	1.086575
hcc15	111.986
dih15	51.353

2-Chlor-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkation, 4⁺

(Dateiname: ctfp4f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -874.6604479 hartrees
 ZPE = 129,97 kJ/mol
 $E^{298K} = 146.61$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 21.40$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -874.822729001
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -874.735989517
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -874.863590012

Z-Matrix

```
c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
cl 2 clc4    1 clcc4    3 dih4
h 1 hc5     2 hcc5     3 dih5
h 1 hc6     2 hcc6     5 dih6
f 3 fc7     2 fcc7     1 dih7
f 3 fc8     2 fcc8     7 dih8
f 3 fc9     2 fcc9     7 dih9
```

Variablen der Z-Matrix:

```
cc2  1.393385
cc3  1.538980
ccc3  121.874
clc4  1.642675
clcc4 120.974
dih4  179.995
hc5   1.078990
hcc5  120.821
dih5  180.001
hc6   1.079064
hcc6  119.641
dih6  180.006
fc7   1.314692
fcc7  108.851
dih7  -0.051
fc8   1.310805
fcc8  108.557
dih8  119.967
fc9   1.310781
fcc9  108.565
dih9  -119.972
```

2-Brom-3,3,3-trifluorpropen-Radikalkation, 5⁺

(Dateiname: btfp4f)

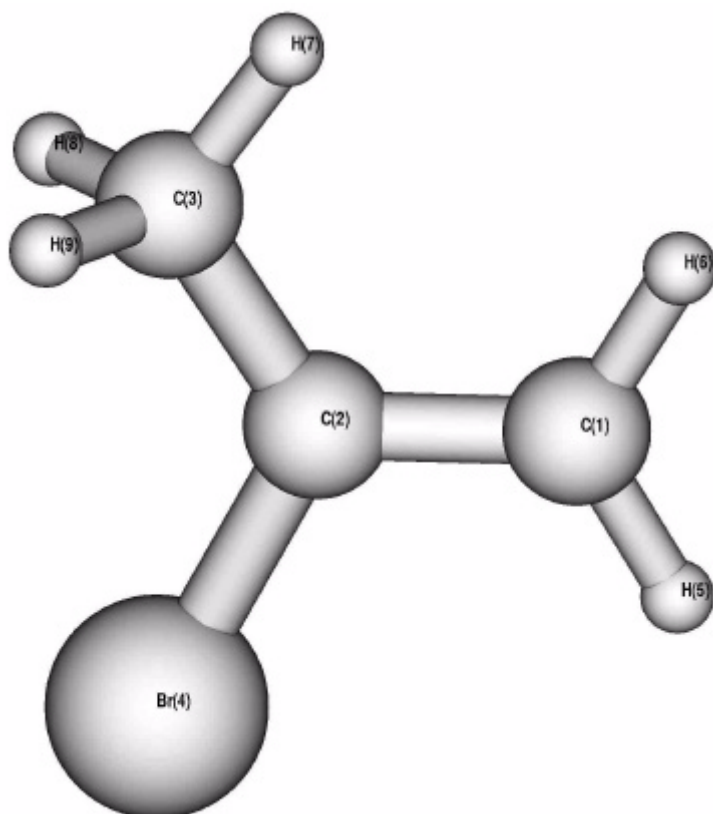
Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2986.134969 hartrees
 ZPE = 128,69 kJ/mol
 $E^{298K} = 146.62$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 36.73$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```
c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
br 2 brc4    1 brcc4    3 dih4
h 1 hc5     2 hcc5     3 dih5
h 1 hc6     2 hcc6     5 dih6
f 3 fc7     2 fcc7     1 dih7
f 3 fc8     2 fcc8     7 dih8
f 3 fc9     2 fcc9     7 dih9
```

Variablen der Z-Matrix:

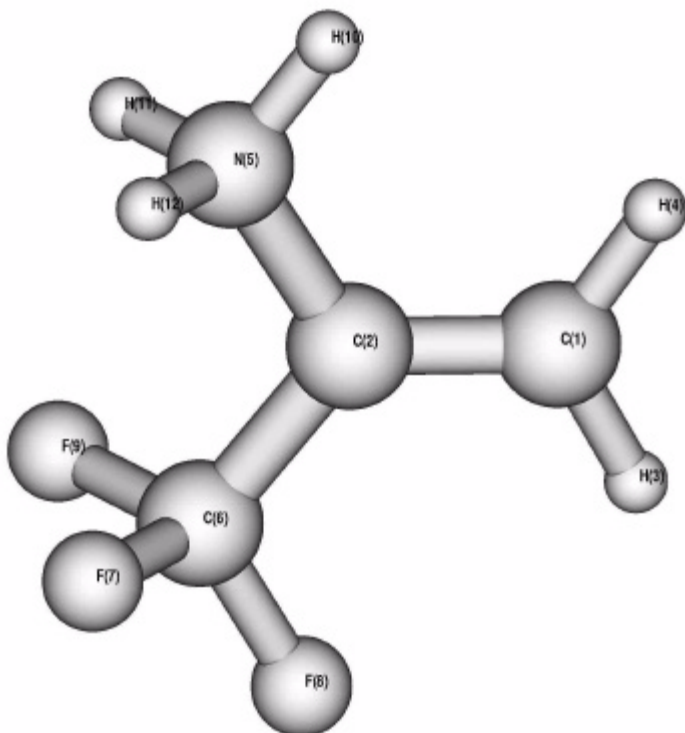
```
cc2  1.379773
cc3  1.532022
ccc3  122.690
brc4  1.795991
brcc4 120.781
dih4  180.000
hc5   1.078267
hcc5  121.334
dih5  180.000
hc6   1.079341
```



hcc6	119.635
dih6	180.000
fc7	1.315276
fcc7	109.276
dih7	0.000
fc8	1.313683
fcc8	108.805
dih8	120.170
fc9	1.313683
fcc9	108.805
dih9	-120.170

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -2988.71593298

(Dateiname: cf2_nh3_v11f)



Variablen der Z-Matrix:

xxxx2	2.000000
cxx3	0.656165
cxxxx3	90.000
xxxx4	0.656165
xxxxxx4	90.000
dih4	180.000
cxx5	0.656165
cxxxx5	90.000
dih5	0.000
hc6	1.076764
hcxx6	119.314
dih6	-91.377
hc7	1.078248
hcxx7	123.255
dih7	88.628
nc8	1.474453
ncxx8	122.463
dih8	-88.620
cc9	1.500917
ccxx9	127.261
dih9	91.364
fc10	1.332023
fcc10	108.975
dih10	121.745
fc11	1.306595
fcc11	111.645
dih11	0.016
fc12	1.332032
fcc12	108.973

Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
E(RB+HF-LYP) = -471.1054436 hartrees

ZPE = 243,90 kJ/mol
 $E^{298K} = 262.22$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 67.17$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Z-Matrix:

```

xx
xx 1 xxxx2
c 1 cxx3 2 cxxxx3
xx 2 xxxx4 1 xxxxxx4 3 dih4
c 1 cxx5 2 cxxxx5 4 dih5
h 3 hc6 1 hcxx6 2 dih6
h 3 hc7 1 hcxx7 2 dih7
n 5 nc8 1 ncxx8 2 dih8
c 5 cc9 1 ccxx9 2 dih9
f 9 fc10 5 fcc10 1 dih10
f 9 fc11 5 fcc11 1 dih11
f 9 fc12 5 fcc12 1 dih12
h 8 hn13 5 hnc13 1 dih13
h 8 hn14 5 hnc14 1 dih14
h 8 hn15 5 hnc15 1 dih15

```

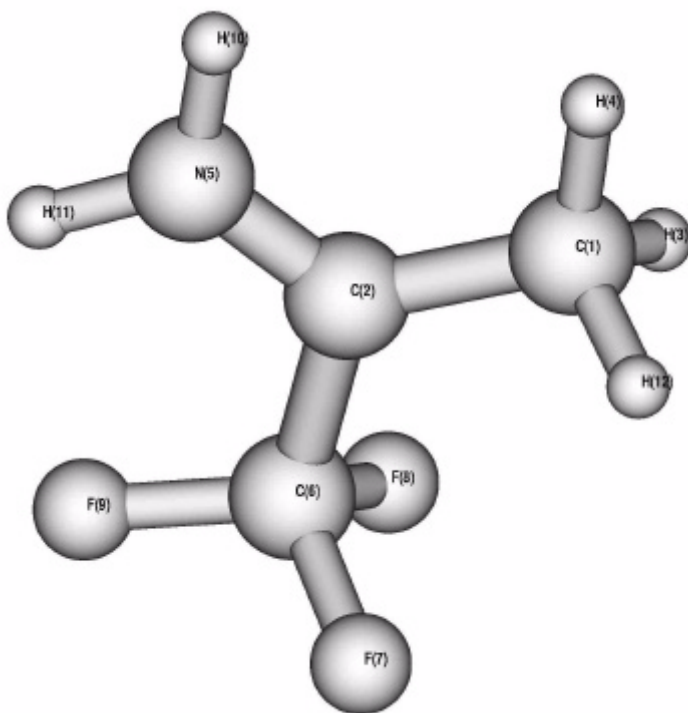
```

dih12 -121.711
hn13 1.018629
hnc13 112.003
dih13 -0.012
hn14 1.022564
hnc14 110.880
dih14 120.633
hn15 1.022562
hnc15 110.881
dih15 239.343

```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -471.263177157
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -471.171136566
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -471.298945618

(Dateiname: cf2_nh3_im1f)

Variablen der Z-Matrix:

```

xxxx2 2.000000
cxx3 0.735841
cxxxx3 90.000
xxxx4 0.735841
xxxxxx4 90.000
dih4 180.000
cxx5 0.735841
cxxxx5 90.000
dih5 0.000
hc6 1.089386
hcxx6 108.728
dih6 -121.390
hc7 1.083320
hcxx7 112.551
dih7 0.692
nc8 1.274247
ncxx8 124.410
dih8 -0.704
cc9 1.532234
ccxx9 118.717
dih9 179.322
fc10 1.312893
fcc10 108.290
dih10 59.820
fc11 1.312883
fcc11 108.306
dih11 -59.858
fc12 1.319998
fcc12 110.134
dih12 -180.027
hn13 1.011331

```

Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -471.1273258 hartrees
 ZPE = 239,98 kJ/mol
 $E^{298K} = 258.3$ kJ/mol

$$\tilde{n}_1 = 55.59 \text{ cm}^{-1}$$

$$\langle S^2 \rangle = 0$$

Z-Matrix:

```

xx
xx 1 xxxx2
c 1 cxx3 2 cxxxx3
xx 2 xxxx4 1 xxxxxx4 3 dih4
c 1 cxx5 2 cxxxx5 4 dih5
h 3 hc6 1 hcxx6 2 dih6
h 3 hc7 1 hcxx7 2 dih7
n 5 nc8 1 ncxx8 2 dih8
c 5 cc9 1 ccxx9 2 dih9
f 9 fc10 5 fcc10 1 dih10
f 9 fc11 5 fcc11 1 dih11
f 9 fc12 5 fcc12 1 dih12
h 8 hn13 5 hnc13 1 dih13
h 8 hn14 5 hnc14 1 dih14
h 3 hc15 1 hcxx15 2 dih15

```

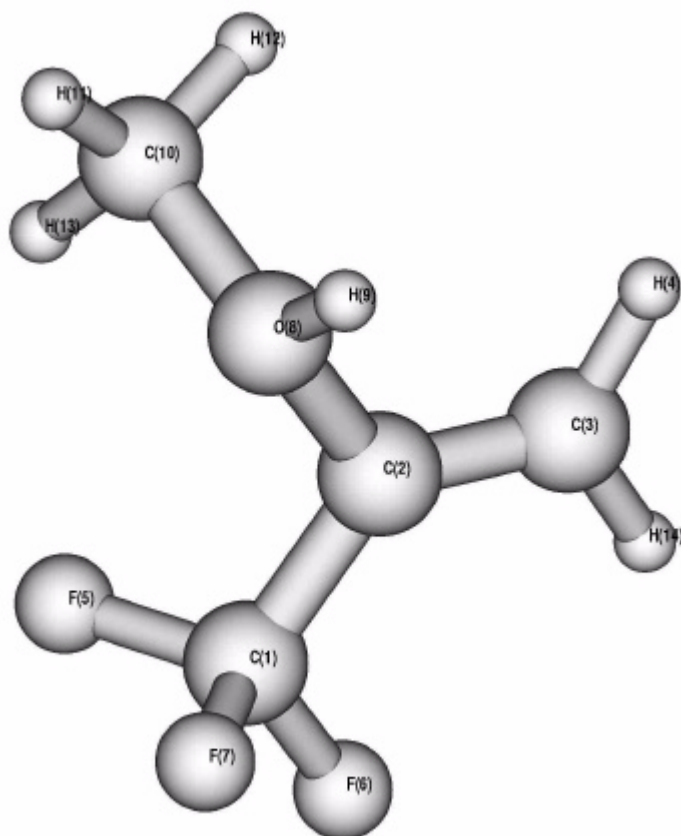
```

hnc13 121.881
dih13 0.011
hn14 1.012999
hnc14 120.930
dih14 179.983
hc15 1.089410
hcxx15 108.723
dih15 122.764

```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -471.281922363
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -471.189953436
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -173.605775268

(Dateiname: cf2_ch3oh_enol1f)

Variablen der Z-Matrix:

```

cc2 1.480104
cc3 1.310955
ccc3 133.097
hc4 1.078132
hcc4 123.699
dih4 180.297
hc5 1.087434
hcc5 112.161
dih5 240.770
hc6 1.084054
hcc6 108.725
dih6 359.804
hc7 1.086669
hcc7 110.895
dih7 119.365
oc8 1.480154
occ8 110.748
dih8 182.326
ho9 0.968041
hoc9 111.759
dih9 143.314
co10 1.481202
coc10 118.936
dih10 276.893
hc11 1.080095
hco11 105.769
dih11 175.256
hc12 1.080958
hco12 108.427
dih12 296.797
hc13 1.078467
hco13 105.643

```

Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1

$E(\text{RB+HF-LYP}) = -530.1978143$ hartrees
 $ZPE = 279,23$ kJ/mol
 $E^{298K} = 301.85$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 60.02$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

dih13 57.316
hc14 1.076253
hcc14 119.141
dih14 -0.159

Z-Matrix:

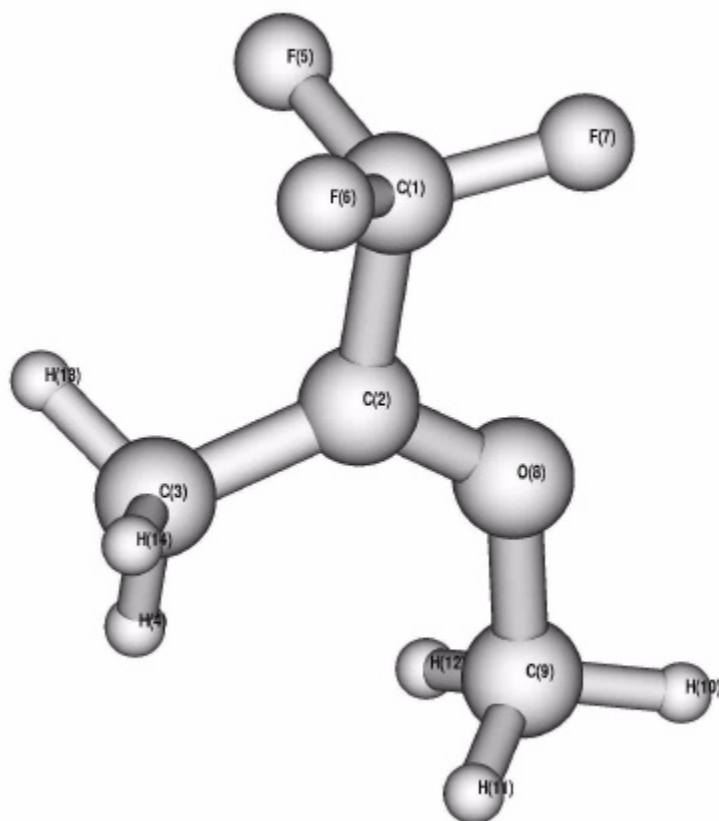
```

c
c 1 cc2
c 2 cc3 1 ccc3
h 3 hc4 2 hcc4 1 dih4
h 1 hc5 2 hcc5 3 dih5
h 1 hc6 2 hcc6 3 dih6
h 1 hc7 2 hcc7 3 dih7
o 2 oc8 1 occ8 3 dih8
h 8 ho9 2 hoc9 1 dih9
c 8 co10 2 coc10 1 dih10
h 10 hc11 8 hco11 2 dih11
h 10 hc12 8 hco12 2 dih12
h 10 hc13 8 hco13 2 dih13
h 3 hc14 2 hcc14 1 dih14

```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): $E(\text{RB+HF-LYP})$ [hartrees] = -530.373202818
BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: $E(\text{RB+HF-LYP})$ [hartrees] = -530.268816714
BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: $E(\text{RB+HF-LYP})$ [hartrees] = -530.414321467

(Dateiname: cf3methylacet1f)

Variablen der Z-Matrix:

```

cc2 1.502593
cc3 1.309131
ccc3 129.346
hc4 1.077834
hcc4 123.160
dih4 180.094
fc5 1.330303
fcc5 109.527
dih5 237.609
fc6 1.313061
fcc6 109.659
dih6 357.810
fc7 1.320349
fcc7 110.212
dih7 118.995
oc8 1.442022
occ8 109.476
dih8 180.609
ho9 0.968954
hoc9 114.281
dih9 122.549
co10 1.495332
coc10 120.529
dih10 266.211
hc11 1.079844
hco11 105.137
dih11 168.651
hc12 1.080287
hco12 107.905
dih12 289.901
hc13 1.078016

```

Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -530.2341597 hartrees
 ZPE = 278,16 kJ/mol
 $E^{298K} = 301.49$ kJ/mol
 $\tilde{n}_1 = 24.36$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Z-Matrix:

```

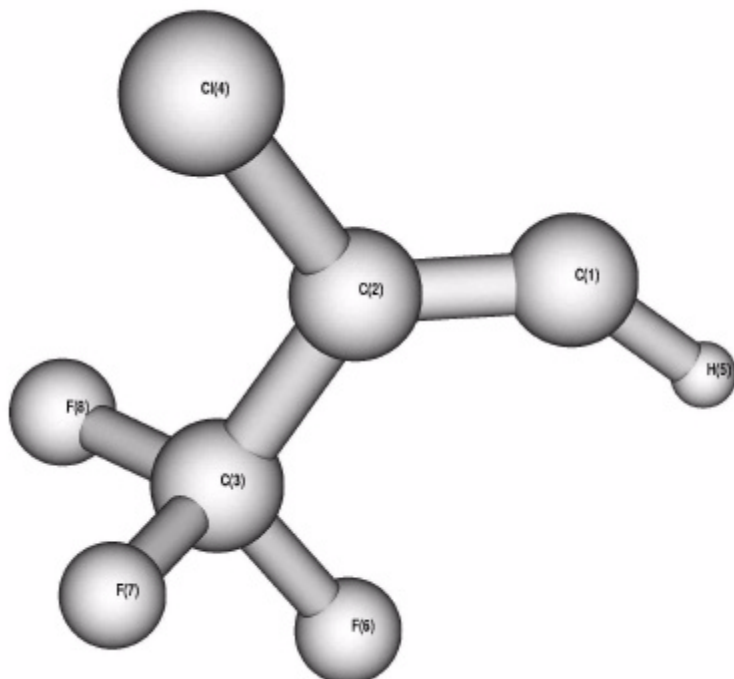
c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
h 3 hc4      2 hcc4      1 dih4
f 1 fc5      2 fcc5      3 dih5
f 1 fc6      2 fcc6      3 dih6
f 1 fc7      2 fcc7      3 dih7
o 2 oc8      1 occ8      3 dih8
h 8 ho9      2 hoc9      1 dih9
c 8 co10     2 coc10     1 dih10
h 10 hc11    8 hco11     2 dih11
h 10 hc12    8 hco12     2 dih12
h 10 hc13    8 hco13     2 dih13
h 3 hc14     2 hcc14     1 dih14
  
```

```

hco13  104.597
dih13  50.554
hc14   1.076988
hcc14  118.861
dih14  -0.497
  
```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -530.404030382
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -530.298918052
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(RB+HF-LYP) [hartrees] = -530.444481600

(Dateiname: ctfp2depr_21f)



Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
cl 2 clc4    1 clcc4    3 dih4
h 1 hc5      2 hcc5      3 dih5
f 3 fc6      2 fcc6      1 dih6
f 3 fc7      2 fcc7      6 dih7
f 3 fc8      2 fcc8      6 dih8
  
```

Variablen der Z-Matrix:

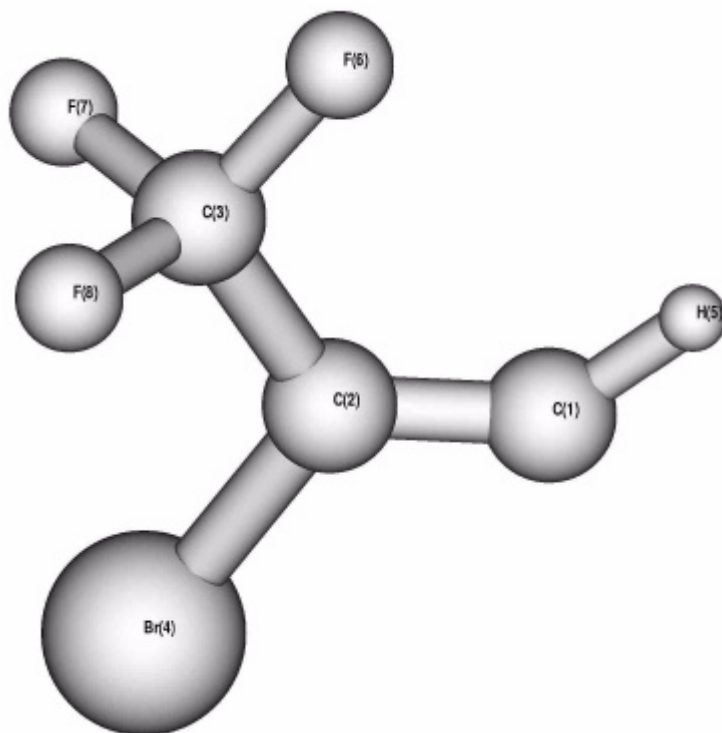
```

cc2  1.299254
cc3  1.506738
ccc3 123.028
clc4 1.735687
clcc4 122.752
dih4 180.000
hc5  1.070697
hcc5 138.188
dih5  0.000
fc6  1.329162
fcc6 110.278
dih6  0.000
fc7  1.326468
fcc7 111.331
dih7 119.904
fc8  1.326468
fcc8 111.331
dih8 -119.904
  
```

Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -874.3446142 hartrees
 ZPE = 95,93 (kJ/mol
 $E^{298K} = 112.88$ kJ/mol
 $\tilde{n}_1 = 60.06$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7502$

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -874.511748413
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -874.426208840
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -874.551189563

(Dateiname: btfp2depr_21f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2985.81234 hartrees
 ZPE = 94,17 kJ/mol
 $E^{298K} = 111.71$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 60.31$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7502$

Z-Matrix:

```
c
c 1 cc2
c 2 cc3 1 ccc3
br 2 brc4 1 brcc4 3 dih4
h 1 hc5 2 hcc5 3 dih5
f 3 fc6 2 fcc6 1 dih6
f 3 fc7 2 fcc7 6 dih7
f 3 fc8 2 fcc8 6 dih8
```

Variablen der Z-Matrix:

```
cc2 1.295423
cc3 1.503765
ccc3 124.142
brc4 1.894933
brcc4 121.971
dih4 180.000
hc5 1.070962
hcc5 139.004
dih5 0.000
fc6 1.329664
fcc6 110.476
dih6 0.000
fc7 1.326791
fcc7 111.273
dih7 119.981
fc8 1.326791
fcc8 111.273
dih8 -119.981
```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -2988.40001202

(Dateiname: ctfp1pr_11f)

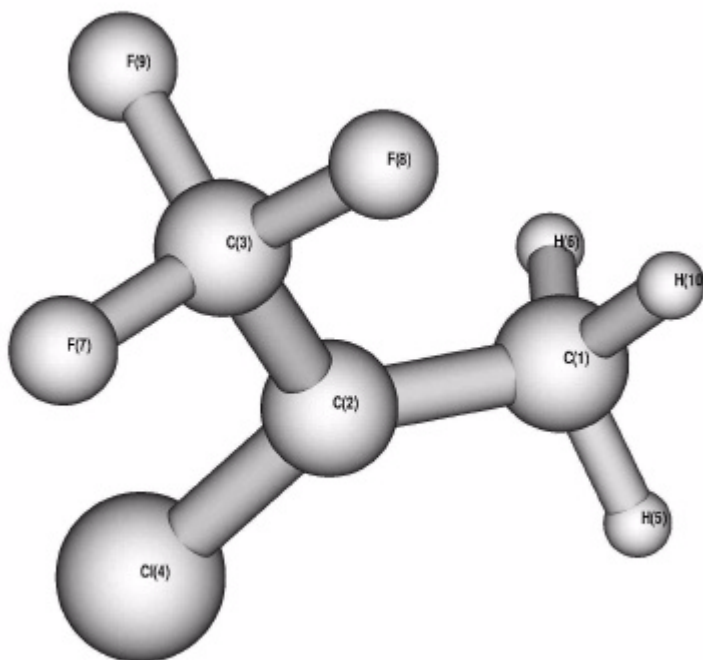
Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -875.6109026 hartrees
 ZPE = 159,90 (kJ/mol
 $E^{298K} = 179.2$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 38.14$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```
c
c 1 cc2
c 2 cc3 1 ccc3
cl 2 clc4 1 clcc4 3 dih4
h 1 hc5 2 hcc5 3 dih5
h 1 hc6 2 hcc6 5 dih6
f 3 fc7 2 fcc7 1 dih7
f 3 fc8 2 fcc8 7 dih8
f 3 fc9 2 fcc9 7 dih9
h 1 hc10 2 hcc10 5 dih10
```

Variablen der Z-Matrix:

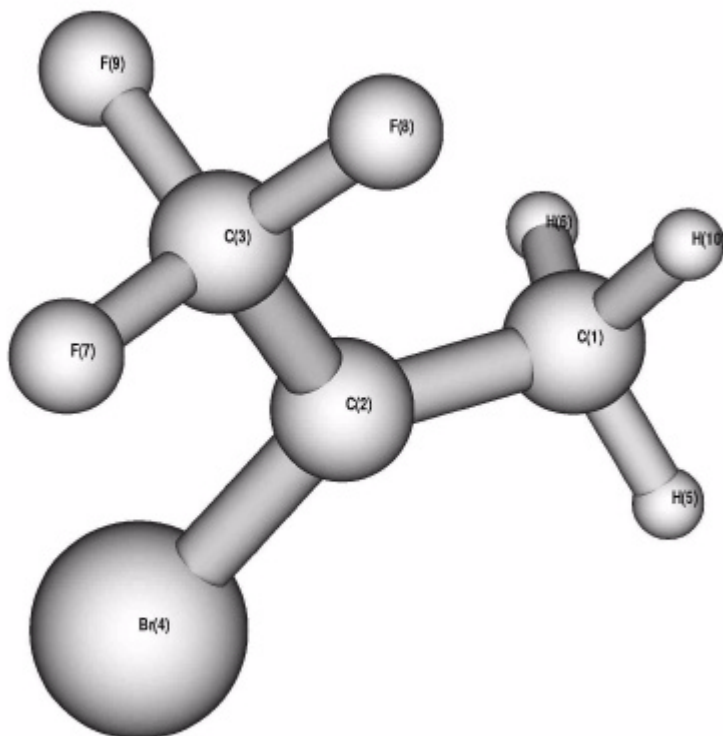
```
cc2 1.483032
cc3 1.490190
ccc3 121.523
```



clc4	1.712576
clcc4	118.778
dih4	156.126
hc5	1.085784
hcc5	110.439
dih5	156.036
hc6	1.091916
hcc6	111.293
dih6	119.566
fc7	1.326192
fcc7	112.311
dih7	202.623
fc8	1.332979
fcc8	110.017
dih8	120.400
fc9	1.337291
fcc9	111.984
dih9	-120.692
hc10	1.084642
hcc10	110.135
dih10	-120.404

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -875.778576710
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -875.691146695
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -875.818053869

(Dateiname: btfp1pr_11f)



Z-Matrix:

c						
c	1	cc2				
c	2	cc3	1	ccc3		
br	2	brc4	1	brc4	3	dih4
h	1	hc5	2	hcc5	3	dih5
h	1	hc6	2	hcc6	5	dih6
f	3	fc7	2	fcc7	1	dih7
f	3	fc8	2	fcc8	7	dih8
f	3	fc9	2	fcc9	7	dih9
h	1	hc10	2	hcc10	5	dih10

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.483096
cc3	1.489017
ccc3	121.139
brc4	1.865814
brc4	118.577
dih4	154.192
hc5	1.085372
hcc5	110.482
dih5	158.139
hc6	1.091869
hcc6	111.259
dih6	119.551
fc7	1.326476
fcc7	112.457
dih7	200.736
fc8	1.333935
fcc8	110.072
dih8	120.389
fc9	1.337261
fcc9	111.898
dih9	-120.742

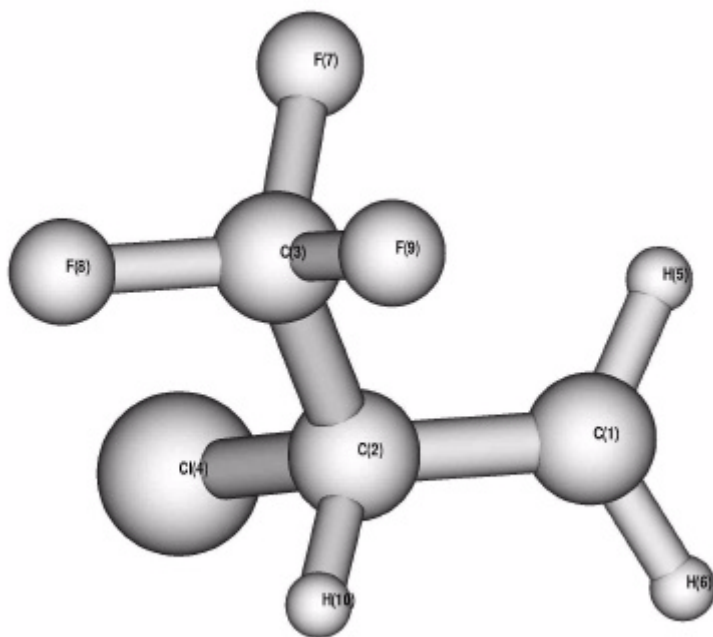
Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2987.077036 hartrees
 ZPE = 158,35 kJ/mol

$E^{298K} = 178.12 \text{ kJ/mol}$
 $\tilde{n}_1 = 36.68 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

hc10 1.085358
 hcc10 110.216
 dih10 -120.481

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -2989.66488894

(Dateiname: ctfp16pr_21f)



Z-Matrix:

c
 c 1 cc2
 c 2 cc3 1 ccc3
 cl 2 clc4 1 clcc4 3 dih4
 h 1 hc5 2 hcc5 3 dih5
 h 1 hc6 2 hcc6 5 dih6
 f 3 fc7 2 fcc7 1 dih7
 f 3 fc8 2 fcc8 7 dih8
 f 3 fc9 2 fcc9 7 dih9
 h 2 hc10 1 hcc10 3 dih10

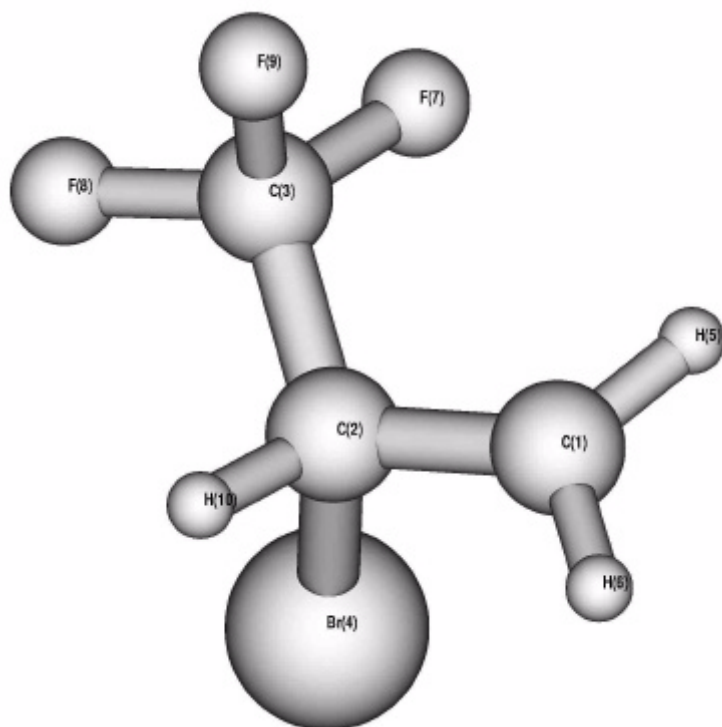
Variablen der Z-Matrix:

cc2 1.467481
 cc3 1.517287
 ccc3 112.578
 clc4 1.825072
 clcc4 110.329
 dih4 121.438
 hc5 1.075337
 hcc5 119.814
 dih5 321.208
 hc6 1.074509
 hcc6 119.631
 dih6 193.350
 fc7 1.327166
 fcc7 111.977
 dih7 56.761
 fc8 1.324568
 fcc8 112.014
 dih8 121.922
 fc9 1.332675
 fcc9 108.875
 dih9 -119.077
 hc10 1.082129
 hcc10 112.367
 dih10 -121.640

Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -875.6019148 hartrees
 ZPE = 157,70 kJ/mol
 $E^{298K} = 176.45 \text{ kJ/mol}$
 $\tilde{n}_1 = 81.11 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -875.770435340
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -875.683774566
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -875.809451253

(Dateiname:btfp16pr_21)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2987.071878 hartrees
 ZPE = 156,26 kJ/mol
 $E^{298K} = 175.41$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 74.73$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
br 2 brc4    1 brcc4    3 dih4
h 1 hc5      2 hcc5     3 dih5
h 1 hc6      2 hcc6     5 dih6
f 3 fc7      2 fcc7     1 dih7
f 3 fc8      2 fcc8     7 dih8
f 3 fc9      2 fcc9     7 dih9
h 2 hc10     1 hcc10    3 dih10

```

Variablen der Z-Matrix:

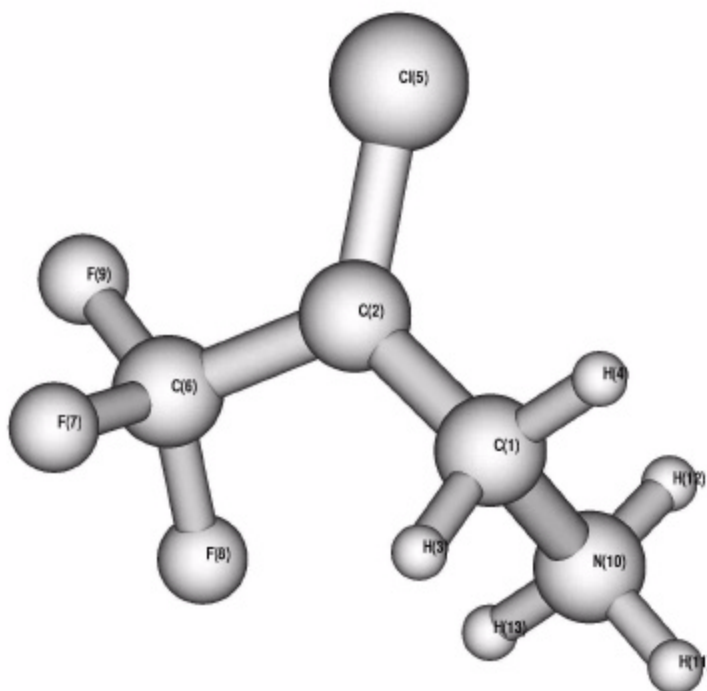
```

cc2      1.454413
cc3      1.513805
ccc3     113.631
brc4     2.009837
brcc4    109.012
dih4     119.897
hc5      1.075374
hcc5     119.872
dih5     323.711
hc6      1.074539
hcc6     119.725
dih6     193.355
fc7      1.327306
fcc7     111.914
dih7     55.543
fc8      1.325019
fcc8     112.121
dih8     121.992
fc9      1.333760
fcc9     108.982
dih9     -119.012
hc10     1.080418
hcc10    113.696
dih10    -125.079

```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -2989.66046406

(Dateiname: cf2cl_nh3_a1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -931.2685939 hartrees
 ZPE = 249,76 kJ/mol
 $E^{298K} = 272.15$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 17.20$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

xx
xx 1 xxxx2
c 1 cxx3 2 cxxxx3
xx 2 xxxx4 1 xxxxxx4 3 dih4
c 1 cxx5 2 cxxxx5 4 dih5
h 3 hc6 1 hcxx6 2 dih6
h 3 hc7 1 hcxx7 2 dih7
cl 5 clc8 1 clcxx8 2 dih8
c 5 cc9 1 ccxx9 2 dih9
f 9 fc10 5 fcc10 1 dih10
f 9 fc11 5 fcc11 1 dih11
f 9 fc12 5 fcc12 1 dih12
n 3 nc13 1 ncxx13 2 dih13
h 13 hn14 3 hnc14 1 dih14
h 13 hn15 3 hnc15 1 dih15
h 13 hn16 3 hnc16 1 dih16

```

Variablen der Z-Matrix:

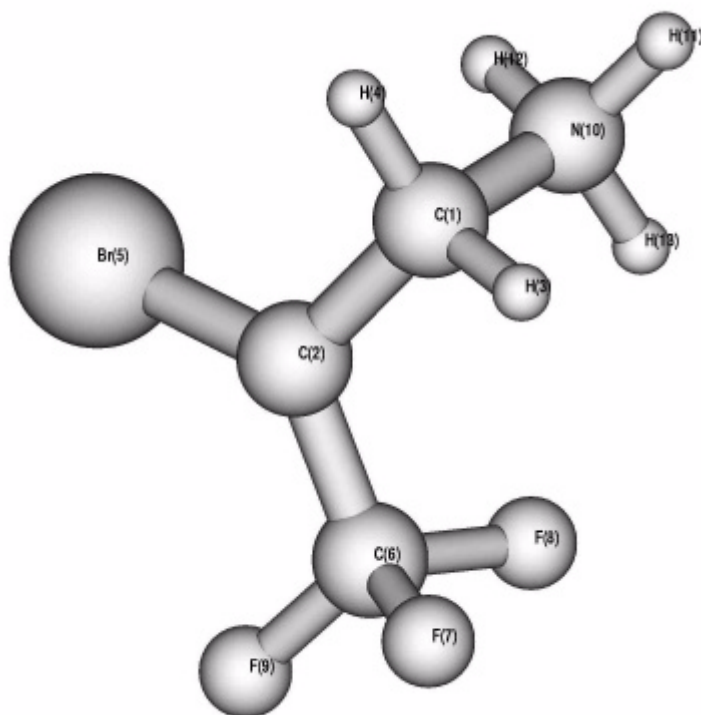
```

xxxx2 2.000000
cxx3 0.741859
cxxxx3 90.000
xxxx4 0.741859
xxxxxx4 90.000
dih4 180.000
cxx5 0.741859
cxxxx5 90.000
dih5 0.000
hc6 1.085837
hcxx6 111.525
dih6 -246.894
hc7 1.081925
hcxx7 112.125
dih7 -10.147
clc8 1.680438
clcxx8 121.242
dih8 21.496
cc9 1.498672
ccxx9 117.999
dih9 207.731
fc10 1.320534
fcc10 111.703
dih10 74.484
fc11 1.357029
fcc11 107.057
dih11 -41.927
fc12 1.307159
fcc12 112.930
dih12 -161.354
nc13 1.522552
ncxx13 110.449
dih13 -129.670
hn14 1.019051
hnc14 111.808
dih14 184.401
hn15 1.018538
hnc15 111.522
dih15 63.547
hn16 1.020216
hnc16 109.303
dih16 -55.556

```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -931.453505497
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -931.357578485
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -931.497898779

(Dateiname: cf2br_nh3_af)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -3042.73824 hartrees
 ZPE = 248,95 kJ/mol
 E^{298K} = 271.38 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 42.3837 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

xx
xx 1 xxxx2
c 1 cxx3    2 cxxxx3
xx 2 xxxx4    1 xxxxxx4    3 dih4
c 1 cxx5    2 cxxxx5    4 dih5
h 3 hc6     1 hcxx6     2 dih6
h 3 hc7     1 hcxx7     2 dih7
br 5 brc8   1 brcxx8   2 dih8
c 5 cc9     1 ccxx9     2 dih9
f 9 fc10    5 fcc10    1 dih10
f 9 fc11    5 fcc11    1 dih11
f 9 fc12    5 fcc12    1 dih12
n 3 nc13    1 ncxx13    2 dih13
h 13 hn14   3 hnc14     1 dih14
h 13 hn15   3 hnc15     1 dih15
h 13 hn16   3 hnc16     1 dih16
  
```

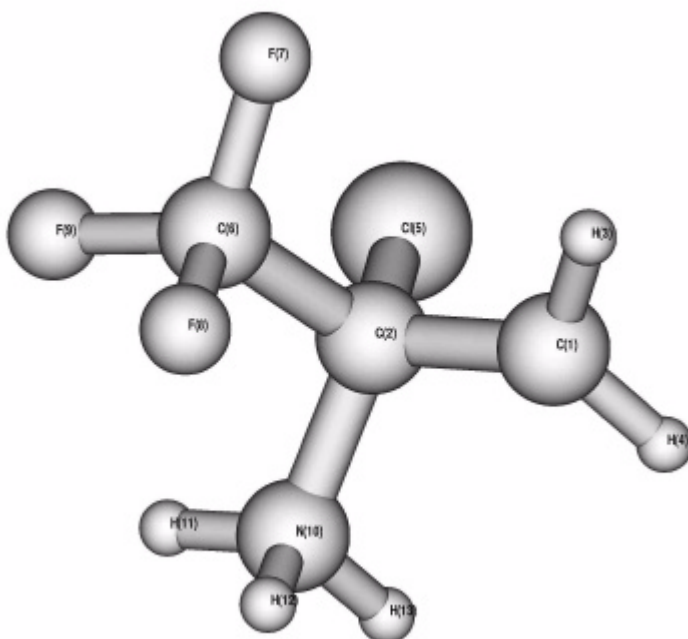
Variablen der Z-Matrix:

```

xxxx2    2.000000
cxx3     0.741177
cxxxx3    90.000
xxxx4     0.741177
xxxxxx4   90.000
dih4     180.000
cxx5     0.741177
cxxxx5    90.000
dih5      0.000
hc6      1.084154
hcxx6    111.349
dih6     -238.160
hc7      1.082609
hcxx7    112.293
dih7     -1.948
brc8     1.840900
brcxx8   118.416
dih8     46.840
cc9      1.498034
ccxx9    116.772
dih9     201.155
fc10     1.322643
fcc10    110.075
dih10    58.213
fc11     1.357382
fcc11    107.911
dih11   -57.702
fc12     1.305193
fcc12    113.511
dih12   -177.840
nc13     1.523507
ncxx13   109.521
dih13   -120.478
hn14     1.018645
hnc14    112.293
dih14    181.007
hn15     1.019611
hnc15    110.261
dih15    60.260
hn16     1.020325
hnc16    109.804
dih16   -58.005
  
```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -3045.34186238

(Dateiname: cf2cl_nh3_b1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -931.2498783 hartrees
 ZPE = 241,87 kJ/mol
 $E^{298K} = 264.25$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 76.81$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
h 1 hc3    2 hcc3
h 1 hc4    2 hcc4    3 dih4
cl 2 clc5   1 clcc5   3 dih5
c 2 cc6    1 ccc6    3 dih6
f 6 fc7    2 fcc7    1 dih7
f 6 fc8    2 fcc8    1 dih8
f 6 fc9    2 fcc9    1 dih9
n 2 nc10   1 ncc10   3 dih10
h 10 hn11  2 hnc11   1 dih11
h 10 hn12  2 hnc12   1 dih12
h 10 hn13  2 hnc13   1 dih13

```

Variablen der Z-Matrix:

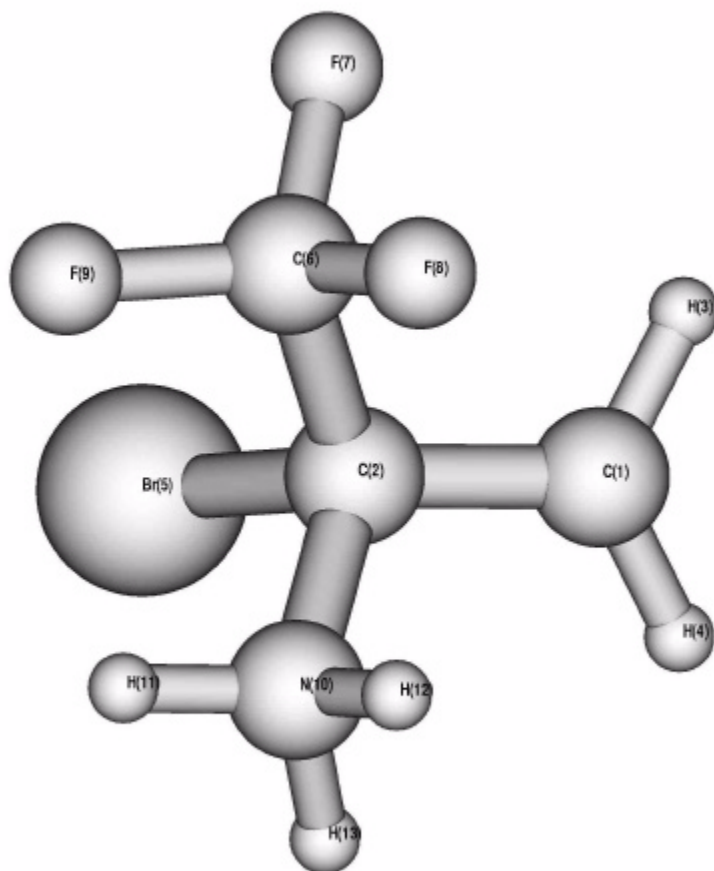
```

cc2 1.469795
hc3 1.075243
hcc3 118.819
hc4 1.076936
hcc4 119.804
dih4 196.305
clc5 1.781964
clcc5 112.172
dih5 95.390
cc6 1.540771
ccc6 112.791
dih6 330.137
fc7 1.304201
fcc7 110.853
dih7 60.202
fc8 1.329882
fcc8 107.561
dih8 299.889
fc9 1.323116
fcc9 109.825
dih9 182.655
nc10 1.515757
ncc10 110.528
dih10 213.008
hn11 1.021819
hnc11 110.564
dih11 180.323
hn12 1.021589
hnc12 110.444
dih12 60.240
hn13 1.019549
hnc13 110.701
dih13 299.847

```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -931.435152499
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -931.340342140
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -931.479207840

(Dateiname: (Dateiname: cf2br_nh3_b1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -3042.72159 hartrees
 ZPE = 240,55 kJ/mol
 $E^{298K} = 263.41$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 73.2648$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.458957
hc3	1.075329
hcc3	118.547
hc4	1.076806
hcc4	120.280
dih4	196.353
brc5	1.963077
brcc5	111.146
dih5	89.359
cc6	1.536672
ccc6	113.697
dih6	325.405
fc7	1.305203
fcc7	110.793
dih7	59.179
fc8	1.329915
fcc8	107.842
dih8	298.760
fc9	1.324231
fcc9	109.928
dih9	181.487
nc10	1.509254
ncc10	111.437
dih10	206.157
hn11	1.021448
hnc11	110.390
dih11	181.308
hn12	1.022187
hnc12	110.812
dih12	60.961
hn13	1.019265
hnc13	110.524
dih13	300.253

Z-Matrix:

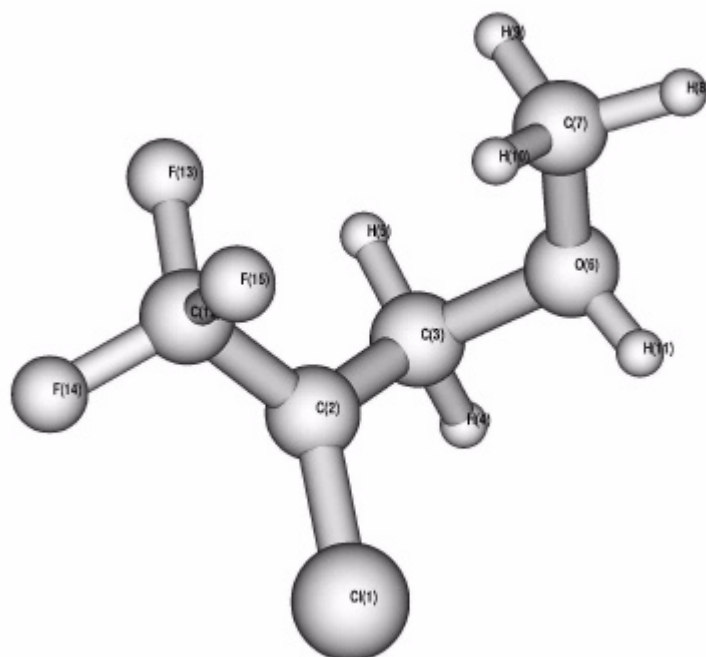
```

c
c 1 cc2
h 1 hc3    2 hcc3
h 1 hc4    2 hcc4    3 dih4
br 2 brc5  1 brcc5   3 dih5
c 2 cc6    1 ccc6    3 dih6
f 6 fc7    2 fcc7    1 dih7
f 6 fc8    2 fcc8    1 dih8
f 6 fc9    2 fcc9    1 dih9
n 2 nc10   1 ncc10   3 dih10
h 10 hn11  2 hnc11   1 dih11
h 10 hn12  2 hnc12   1 dih12
h 10 hn13  2 hnc13   1 dih13

```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -3045.32477491

(Dateiname: cf2cl_ch3oh_a21f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -990.3651332 hartrees
 ZPE = 286,80 kJ/mol
 $E^{298K} = 312.95$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 32.48$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

cl
c 1 ccl2
c 2 cc3      1 cccl3
h 3 hc4      2 hcc4      1 dih4
h 3 hc5      2 hcc5      1 dih5
o 3 oc6      2 occ6      1 dih6
c 6 co7      3 coc7      2 dih7
h 7 hc8      6 hco8      3 dih8
h 7 hc9      6 hco9      3 dih9
h 7 hc10     6 hco10     3 dih10
h 6 ho11     3 hoc11     2 dih11
c 2 cc12     1 cccl12    3 dih12
f 12 fc13    2 fcc13     1 dih13
f 12 fc14    2 fcc14     1 dih14
f 12 fc15    2 fcc15     1 dih15
  
```

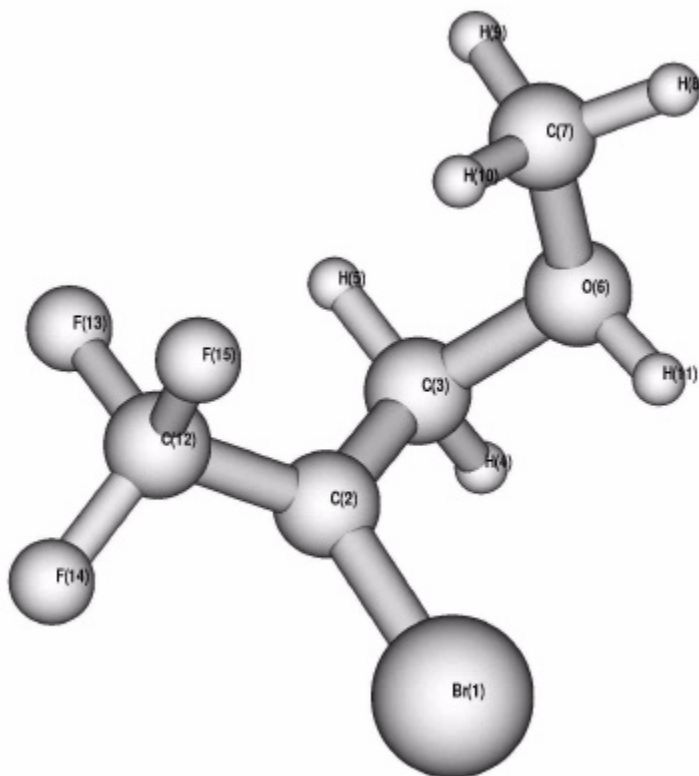
Variablen der Z-Matrix:

```

ccl2  1.686018
cc3    1.465102
cccl3  119.606
hc4    1.081162
hcc4   113.574
dih4   33.958
hc5    1.079773
hcc5   113.403
dih5   162.265
oc6    1.526688
occ6   112.411
dih6   -81.738
co7    1.480492
coc7   119.308
dih7   -67.507
hc8    1.079989
hco8   105.519
dih8   186.720
hc9    1.079528
hco9   105.419
dih9   -55.492
hc10   1.080678
hco10  109.138
dih10  65.273
ho11   0.969376
hoc11  111.694
dih11  65.874
cc12   1.504591
cccl12 117.743
dih12  189.008
fc13   1.331146
fcc13  108.906
dih13  185.047
fc14   1.310224
fcc14  111.923
dih14  -53.686
fc15   1.332535
fcc15  110.161
dih15  67.254
  
```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -990.567922279
 BHandHLYP/aug-cc-pVDZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -990.460254716
 BHandHLYP/aug-cc-pVTZ: E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -990.617744943

(Dateiname: cf2br_ch3oh_a21f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -3101.83458 hartrees
 ZPE = 285,09 kJ/mol
 $E^{298K} = 311.85$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 22.62$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

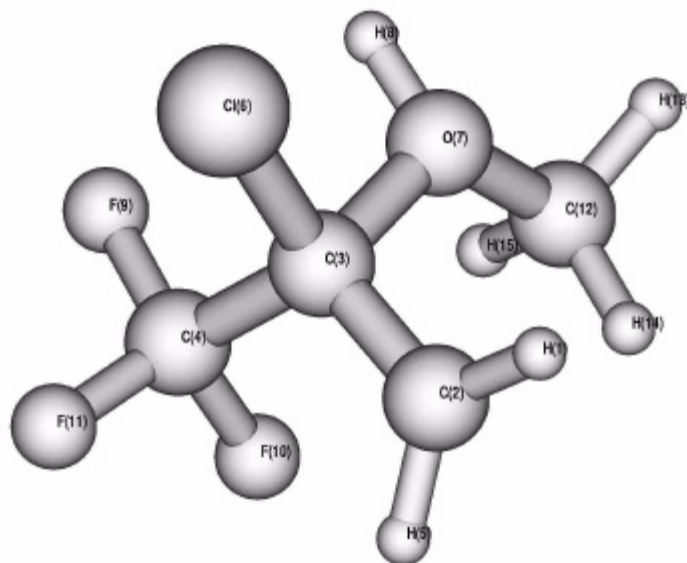
```
br
c 1 cbr2
c 2 cc3      1 ccbr3
h 3 hc4      2 hcc4      1 dih4
h 3 hc5      2 hcc5      1 dih5
o 3 oc6      2 occ6      1 dih6
c 6 co7      3 coc7      2 dih7
h 7 hc8      6 hco8      3 dih8
h 7 hc9      6 hco9      3 dih9
h 7 hc10     6 hco10     3 dih10
h 6 ho11     3 hoc11     2 dih11
c 2 cc12     1 ccbr12    3 dih12
f 12 fc13    2 fcc13     1 dih13
f 12 fc14    2 fcc14     1 dih14
f 12 fc15    2 fcc15     1 dih15
```

Variablen der Z-Matrix:

```
cbr2      1.841621
cc3       1.467729
ccbr3     117.735
hc4       1.081901
hcc4      113.454
dih4      49.493
hc5       1.080656
hcc5      113.731
dih5      177.760
oc6       1.517913
occ6      111.260
dih6      -65.212
co7       1.480739
coc7      118.636
dih7      -74.474
hc8       1.080047
hco8      105.601
dih8      179.699
hc9       1.079670
hco9      105.346
dih9      -62.671
hc10      1.080728
hco10     108.972
dih10     58.277
ho11      0.971658
hoc11     109.593
dih11     55.358
cc12      1.501306
ccbr12    118.192
dih12     194.845
fc13      1.327346
fcc13     109.270
dih13     191.125
fc14      1.311074
fcc14     111.648
dih14     -47.337
fc15      1.336482
fcc15     110.113
dih15     73.098
```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -3104.45584068

(Dateiname: cf2cl_ch3oh_b21f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -990.3473732 hartrees
 ZPE = 277,07 (kJ/mol
 $E^{298K} = 304.02$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 62.81$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

h
c 1 ch2
c 2 cc3      1 cch3
c 3 cc4      2 ccc4      1 dih4
h 2 hc5      1 hch5      3 dih5
cl 3 clc6     2 clcc6     1 dih6
o 3 oc7      2 occ7      1 dih7
h 7 ho8      3 hoc8      2 dih8
f 4 fc9      3 fcc9      2 dih9
f 4 fc10     3 fcc10     2 dih10
f 4 fc11     3 fcc11     2 dih11
c 7 co12     3 coc12     2 dih12
h 12 hc13    7 hco13     3 dih13
h 12 hc14    7 hco14     3 dih14
h 12 hc15    7 hco15     3 dih15
  
```

Variablen der Z-Matrix:

```

ch2      1.075848
cc3      1.459441
cch3     119.028
cc4      1.539433
ccc4     114.617
dih4     180.065
hc5      1.075462
hch5     120.552
dih5     -170.582
clc6     1.755567
clcc6    113.387
dih6     -51.396
oc7      1.527358
occ7     108.755
dih7     62.343
ho8      0.972930
hoc8     110.338
dih8     -168.290
fc9      1.324209
fcc9     109.292
dih9     -168.330
fc10     1.326271
fcc10    108.834
dih10    -50.224
fc11     1.306078
fcc11    110.362
dih11    70.028
co12     1.489522
coc12    123.022
dih12    54.527
hc13     1.079723
hco13    104.572
dih13    198.447
hc14     1.078580
hco14    105.579
dih14    -43.771
hc15     1.079133
hco15    108.834
dih15    77.092
  
```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p):

E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -990.549792698

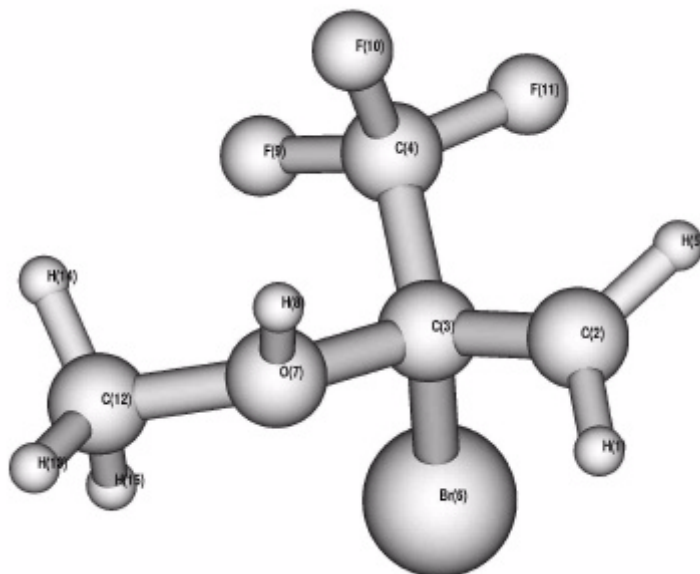
BHandHLYP/aug-cc-pVDZ:

E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -990.442917529

BHandHLYP/aug-cc-pVTZ:

E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -990.599169878

(Dateiname: cf2br_ch3oh_b11f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -3101.817647 hartrees
 ZPE = 275,99 kJ/mol
 $E^{298K} = 303.12$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 62.89$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

h
c 1 ch2
c 2 cc3      1 cch3
c 3 cc4      2 ccc4      1 dih4
h 2 hc5      1 hch5      3 dih5
br 3 brc6     2 brcc6     1 dih6
o 3 oc7      2 occ7      1 dih7
h 7 ho8      3 hoc8      2 dih8
f 4 fc9      3 fcc9      2 dih9
f 4 fc10     3 fcc10     2 dih10
f 4 fc11     3 fcc11     2 dih11
c 7 co12     3 coc12     2 dih12
h 12 hc13    7 hco13     3 dih13
h 12 hc14    7 hco14     3 dih14
h 12 hc15    7 hco15     3 dih15
  
```

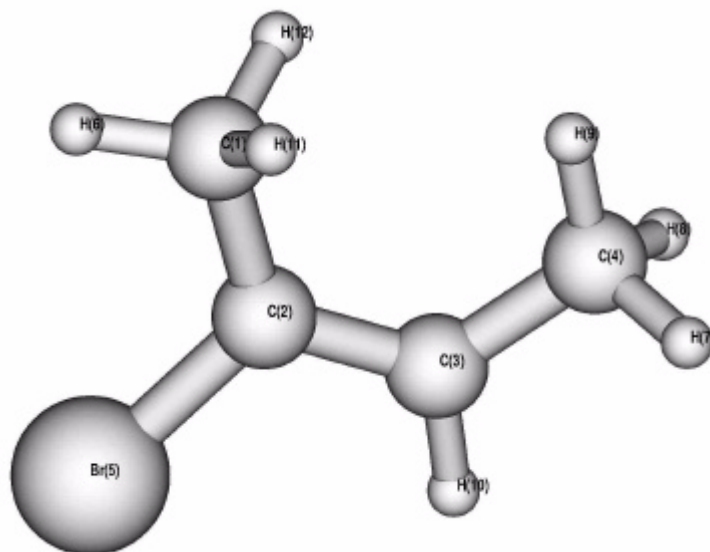
Variablen der Z-Matrix:

```

ch2      1.076037
cc3      1.457374
cch3     118.908
cc4      1.536402
ccc4     114.037
dih4     168.321
hc5      1.075350
hch5     120.417
dih5     194.214
brc6     1.925467
brcc6    111.682
dih6     295.522
oc7      1.513227
occ7     106.452
dih7     51.452
ho8      0.972248
hoc8     108.969
dih8     50.321
fc9      1.318968
fcc9     111.372
dih9     176.961
fc10     1.331534
fcc10    107.485
dih10    295.316
fc11     1.308610
fcc11    109.930
dih11    54.774
co12     1.494917
coc12    125.003
dih12    186.777
hc13     1.079591
hco13    104.179
dih13    164.371
hc14     1.078976
hco14    108.530
dih14    285.525
hc15     1.077238
hco15    105.450
dih15    46.548
  
```

BHandHLYP/6-311+G(2d,p): E(UB+HF-LYP) [hartrees] = -3104.43718586

2-Brombut-2-en, (E)-7⁺
(Dateiname: 2br2bue1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2727.855725 hartrees
 ZPE = 264,71 kJ/mol
 E^{298K} = 282.81 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 65.17 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Variablen der Z-Matrix:

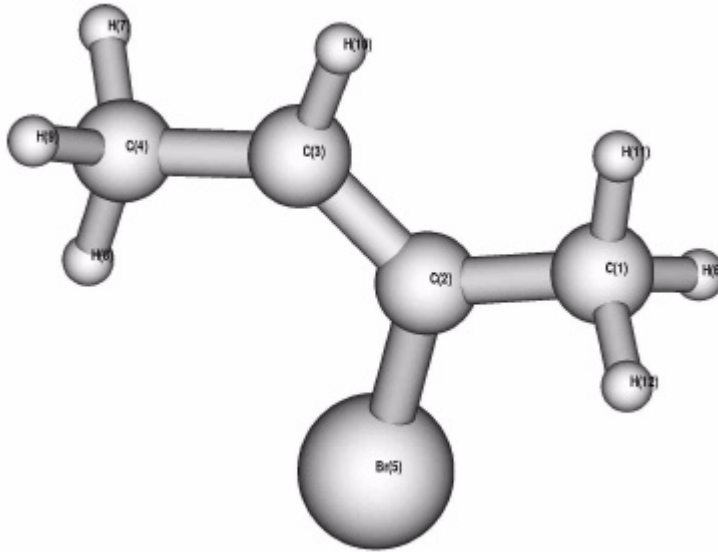
cc2	1.481441
cc3	1.401095
ccc3	124.094
cc4	1.466490
ccc4	125.135
dih4	361.659
brc5	1.822317
brcc5	119.183
dih5	178.221
hc6	1.081123
hcc6	112.081
dih6	172.612
hc7	1.092964
hcc7	108.617
dih7	123.944
hc8	1.093115
hcc8	108.961
dih8	237.678
hc9	1.081704
hcc9	114.623
dih9	1.067
hc10	1.079837
hcc10	117.263
dih10	181.294
hc11	1.093058
hcc11	108.901
dih11	292.611
hc12	1.088093
hcc12	110.510
dih12	49.944

Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
c 3 cc4      2 ccc4      1 dih4
br 2 brc5    1 brcc5     3 dih5
h 1 hc6      2 hcc6      3 dih6
h 4 hc7      3 hcc7      2 dih7
h 4 hc8      3 hcc8      2 dih8
h 4 hc9      3 hcc9      2 dih9
h 3 hc10     2 hcc10     1 dih10
h 1 hc11     2 hcc11     3 dih11
h 1 hc12     2 hcc12     3 dih12
  
```

2-Brombut-2-en, (Z)-7⁺
(Dateiname: 2br2buz1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2727.85715 hartrees
 ZPE = 264,61 kJ/mol
 E^{298K} = 282.58 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 87.32 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Variablen der Z-Matrix:

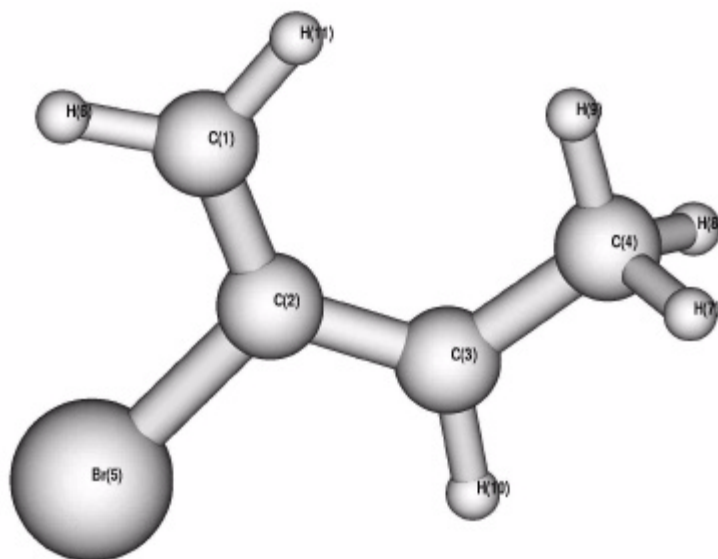
cc2	1.479630
cc3	1.403224
ccc3	122.752
cc4	1.462596
ccc4	128.251
dih4	180.010
brc5	1.823441
brcc5	117.708
dih5	180.008
hc6	1.089600
hcc6	109.958
dih6	238.407
hc7	1.093191
hcc7	108.725
dih7	236.655
hc8	1.081281
hcc8	114.321
dih8	-0.102
hc9	1.093281
hcc9	108.700
dih9	123.091
hc10	1.081710
hcc10	114.718
dih10	360.005
hc11	1.083991
hcc11	111.666
dih11	359.961
hc12	1.089616
hcc12	109.952
dih12	121.505

Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
c 3 cc4      2 ccc4      1 dih4
br 2 brc5     1 brcc5     3 dih5
h 1 hc6       2 hcc6       3 dih6
h 4 hc7       3 hcc7       2 dih7
h 4 hc8       3 hcc8       2 dih8
h 4 hc9       3 hcc9       2 dih9
h 3 hc10      2 hcc10      1 dih10
h 1 hc11      2 hcc11      3 dih11
h 1 hc12      2 hcc12      3 dih12
  
```

2b2bedp11f
(Dateiname: 2b2bedp11f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2727.524229 hartrees
 ZPE = 230,65 kJ/mol
 $E^{298K} = 247.52$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 42.32$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7508$

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.372641
cc3	1.381846
ccc3	128.340
cc4	1.490658
ccc4	125.063
dih4	360.006
brc5	1.920215
brcc5	116.028
dih5	179.984
hc6	1.073768
hcc6	121.583
dih6	180.019
hc7	1.089792
hcc7	110.525
dih7	121.069
hc8	1.089752
hcc8	110.515
dih8	238.997
hc9	1.084208
hcc9	113.134
dih9	0.030
hc10	1.076796
hcc10	117.910
dih10	180.003
hc11	1.076085
hcc11	120.502
dih11	0.032

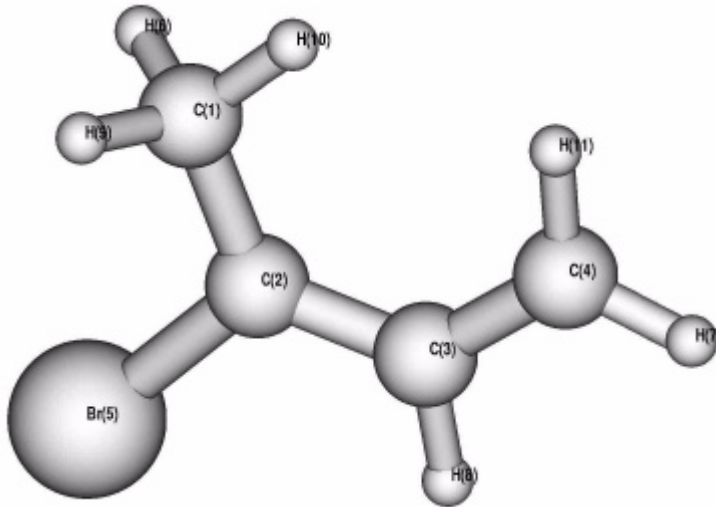
Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3    1 ccc3
c 3 cc4    2 ccc4    1 dih4
br 2 brc5    1 brcc5    3 dih5
h 1 hc6    2 hcc6    3 dih6
h 4 hc7    3 hcc7    2 dih7
h 4 hc8    3 hcc8    2 dih8
h 4 hc9    3 hcc9    2 dih9
h 3 hc10   2 hcc10    1 dih10
h 1 hc11   2 hcc11    3 dih11

```

(Dateiname: 2b2bedp21f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2727.52807 hartrees
 ZPE = 232,29 kJ/mol
 $E^{298K} = 248.96$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 110.12$ cm^{-1}
 $\langle S^2 \rangle = 0,7508$

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.487020
cc3	1.384438
ccc3	127.939
cc4	1.374835
ccc4	125.912
dih4	-0.018
brc5	1.896700
brcc5	114.328
dih5	179.964
hc6	1.088281
hcc6	110.804
dih6	120.660
hc7	1.075984
hcc7	120.202
dih7	180.008
hc8	1.078625
hcc8	116.465
dih8	179.986
hc9	1.088309
hcc9	110.804
dih9	239.591
hc10	1.084883
hcc10	111.172
dih10	0.125
hc11	1.076051
hcc11	122.764
dih11	0.007

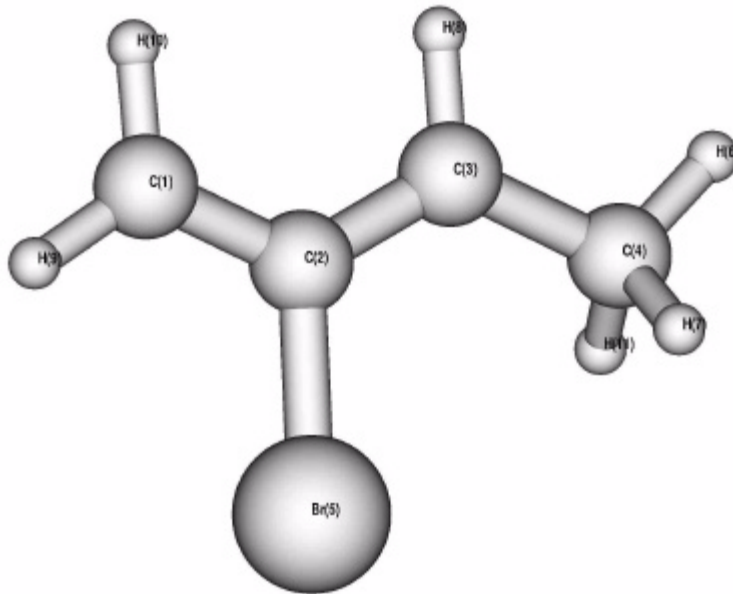
Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
c 3 cc4      2 ccc4      1 dih4
br 2 brc5    1 brcc5     3 dih5
h 1 hc6      2 hcc6      3 dih6
h 4 hc7      3 hcc7      2 dih7
h 3 hc8      2 hcc8      1 dih8
h 1 hc9      2 hcc9      3 dih9
h 1 hc10     2 hcc10     3 dih10
h 4 hc11     3 hcc11     2 dih11

```

(Dateiname: 2b2bzdp11f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2727.525722 hartrees
 ZPE = 230,15 kJ/mol
 $E^{298K} = 247,00$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 38.79$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7508$

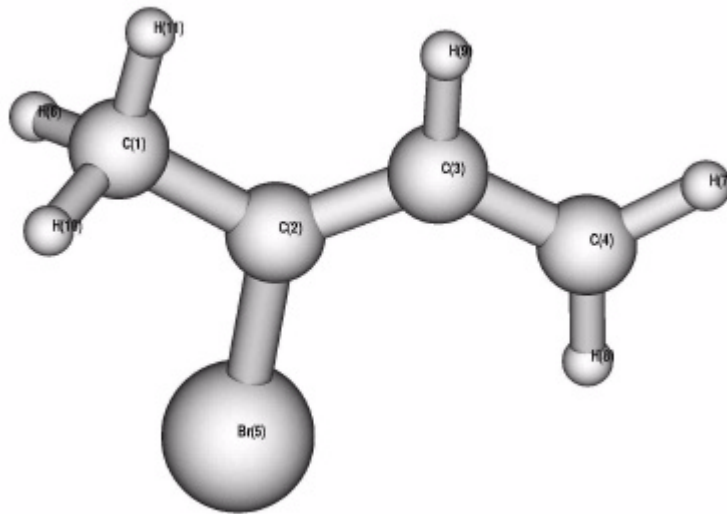
Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.373860
cc3	1.379944
ccc3	125.857
cc4	1.489653
ccc4	126.049
dih4	179.808
brc5	1.915696
brcc5	116.620
dih5	179.962
hc6	1.084913
hcc6	110.845
dih6	177.209
hc7	1.089766
hcc7	111.382
dih7	297.675
hc8	1.079810
hcc8	115.391
dih8	0.233
hc9	1.073744
hcc9	122.197
dih9	179.985
hc10	1.077692
hcc10	119.344
dih10	360.002
hc11	1.088847
hcc11	111.427
dih11	56.461

Z-Matrix:

c			
c	1 cc2		
c	2 cc3	1 ccc3	
c	3 cc4	2 ccc4	1 dih4
br	2 brc5	1 brcc5	3 dih5
h	4 hc6	3 hcc6	2 dih6
h	4 hc7	3 hcc7	2 dih7
h	3 hc8	2 hcc8	1 dih8
h	1 hc9	2 hcc9	3 dih9
h	1 hc10	2 hcc10	3 dih10
h	4 hc11	3 hcc11	2 dih11

(Dateiname: 2b2bzdp21f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2727.53026 hartrees
 ZPE = 232,60 kJ/mol
 $E^{298K} = 248.8$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 158.02$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7508$

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.487047
cc3	1.382180
ccc3	125.332
cc4	1.372931
ccc4	127.898
dih4	179.973
brc5	1.895575
brcc5	114.586
dih5	179.967
hc6	1.088748
hcc6	111.223
dih6	120.445
hc7	1.075753
hcc7	120.578
dih7	180.000
hc8	1.075755
hcc8	121.487
dih8	0.001
hc9	1.081867
hcc9	114.278
dih9	-0.024
hc10	1.088741
hcc10	111.223
dih10	239.713
hc11	1.086864
hcc11	110.307
dih11	0.080

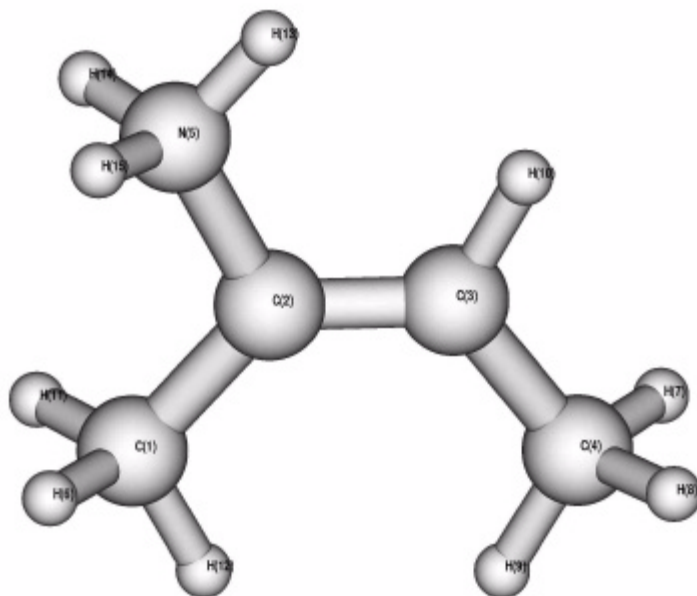
Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3    1 ccc3
c 3 cc4    2 ccc4    1 dih4
br 2 brc5    1 brcc5    3 dih5
h 1 hc6    2 hcc6    3 dih6
h 4 hc7    3 hcc7    2 dih7
h 4 hc8    3 hcc8    2 dih8
h 3 hc9    2 hcc9    1 dih9
h 1 hc10   2 hcc10   3 dih10
h 1 hc11   2 hcc11   3 dih11

```

(Dateiname: 2b2buev1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -212.7960845 hartrees
 ZPE = 381,87 kJ/mol
 $E^{298K} = 399.86$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 139.44$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Z-Matrix:

```

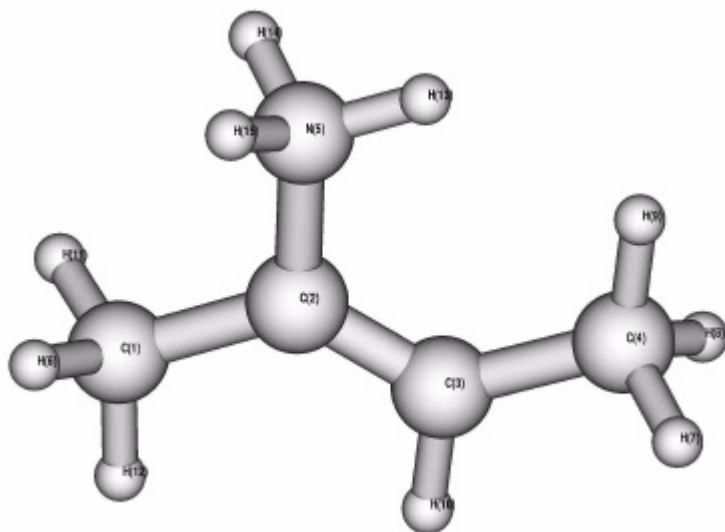
c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
c 3 cc4      2 ccc4      1 dih4
n 2 nc5      1 ncc5      3 dih5
h 1 hc6      2 hcc6      3 dih6
h 4 hc7      3 hcc7      2 dih7
h 4 hc8      3 hcc8      2 dih8
h 4 hc9      3 hcc9      2 dih9
h 3 hc10     2 hcc10     1 dih10
h 1 hc11     2 hcc11     3 dih11
h 1 hc12     2 hcc12     3 dih12
h 5 hn13     2 hnc13     1 dih13
h 5 hn14     2 hnc14     1 dih14
h 5 hn15     2 hnc15     1 dih15
  
```

Variablen der Z-Matrix:

```

cc2      1.490278
cc3      1.322149
ccc3     131.592
cc4      1.490292
ccc4     126.488
dih4     -0.009
nc5      1.494099
ncc5     111.784
dih5     179.987
hc6      1.089425
hcc6     111.607
dih6     119.578
hc7      1.087531
hcc7     109.704
dih7     121.357
hc8      1.087538
hcc8     109.704
dih8     238.690
hc9      1.082713
hcc9     113.220
dih9     0.024
hc10     1.082880
hcc10    118.582
dih10    179.992
hc11     1.089426
hcc11    111.609
dih11    240.516
hc12     1.081742
hcc12    110.413
dih12    0.050
hn13     1.017816
hnc13    111.857
dih13    180.027
hn14     1.020102
hnc14    111.502
dih14    300.408
hn15     1.020099
hnc15    111.501
dih15    59.647
  
```

(Dateiname: 2b2buzv1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = 399.86 hartrees
 ZPE = 381,74 kJ/mol
 $E^{298K} = 399.86$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 139.0256$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3    1 ccc3
c 3 cc4    2 ccc4    1 dih4
n 2 nc5    1 ncc5    3 dih5
h 1 hc6    2 hcc6    3 dih6
h 4 hc7    3 hcc7    2 dih7
h 4 hc8    3 hcc8    2 dih8
h 4 hc9    3 hcc9    2 dih9
h 3 hc10   2 hcc10   1 dih10
h 1 hc11   2 hcc11   3 dih11
h 1 hc12   2 hcc12   3 dih12
h 5 hn13   2 hnc13   1 dih13
h 5 hn14   2 hnc14   1 dih14
h 5 hn15   2 hnc15   1 dih15

```

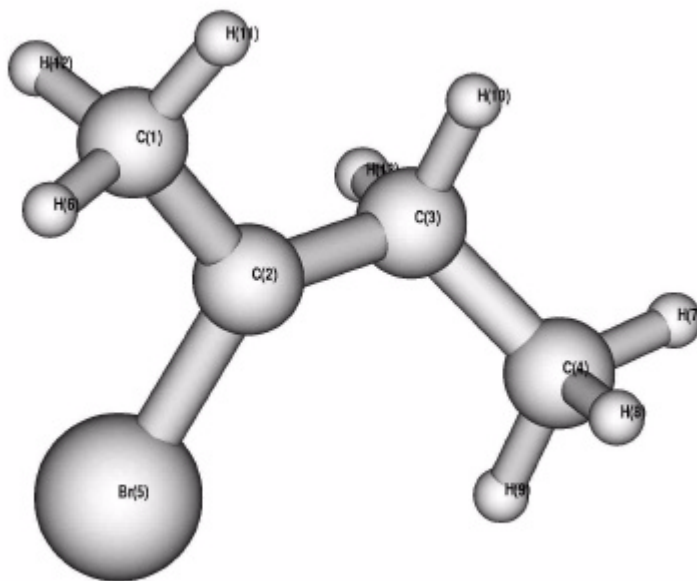
Variablen der Z-Matrix:

```

cc2    1.490802
cc3    1.321529
ccc3   128.563
cc4    1.492032
ccc4   130.283
dih4   180.007
nc5    1.490314
ncc5   112.244
dih5   180.016
hc6    1.089488
hcc6   111.875
dih6   119.335
hc7    1.087317
hcc7   109.725
dih7   121.400
hc8    1.087313
hcc8   109.725
dih8   238.614
hc9    1.088035
hcc9   115.421
dih9   0.006
hc10   1.079372
hcc10  114.597
dih10  0.011
hc11   1.089489
hcc11  111.874
dih11  240.580
hc12   1.083467
hcc12  109.670
dih12  -0.042
hn13   1.016812
hnc13  111.899
dih13  179.961
hn14   1.019791
hnc14  111.344
dih14  300.401
hn15   1.019790
hnc15  111.344
dih15  59.522

```


(Dateiname: 2b2bup11f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2728.74184 hartrees
 ZPE = 297,49 kJ/mol
 $E^{298K} = 315.91$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 70.64$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3    1 ccc3
c 3 cc4    2 ccc4    1 dih4
br 2 brc5   1 brcc5   3 dih5
h 1 hc6     2 hcc6     3 dih6
h 4 hc7     3 hcc7     2 dih7
h 4 hc8     3 hcc8     2 dih8
h 4 hc9     3 hcc9     2 dih9
h 3 hc10    2 hcc10    1 dih10
h 1 hc11    2 hcc11    3 dih11
h 1 hc12    2 hcc12    3 dih12
h 10 hh13   3 hhc13    2 dih13

```

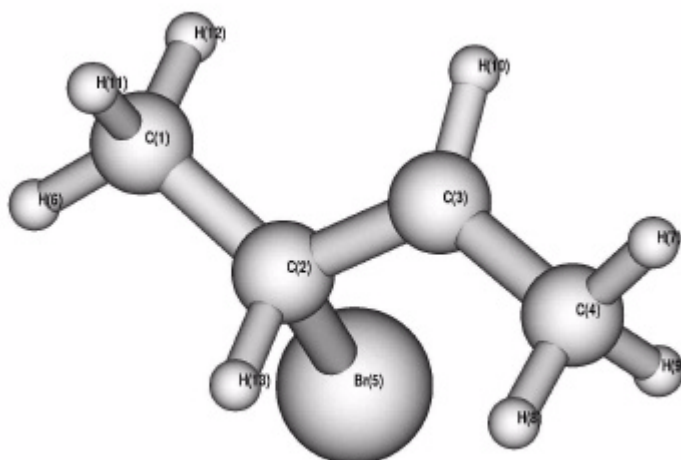
Variablen der Z-Matrix:

```

cc2    1.486489
cc3    1.492312
ccc3   122.383
cc4    1.524550
ccc4   114.951
dih4   154.760
brc5   1.901962
brcc5  114.765
dih5   209.650
hc6    1.085998
hcc6   111.427
dih6   197.430
hc7    1.086843
hcc7   110.412
dih7   180.477
hc8    1.086852
hcc8   110.912
dih8   300.489
hc9    1.085436
hcc9   110.977
dih9   60.498
hc10   1.090086
hcc10  107.083
dih10  32.860
hc11   1.088282
hcc11  109.979
dih11  317.917
hc12   1.093590
hcc12  111.730
dih12  77.336
hh13   1.745728
hhc13  37.062
dih13  243.002

```

(Dateiname: 2b2bup21f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2728.744215 hartrees
 ZPE = 295,67 kJ/mol
 $E^{298K} = 314.4$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 97.34$ cm^{-1}
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

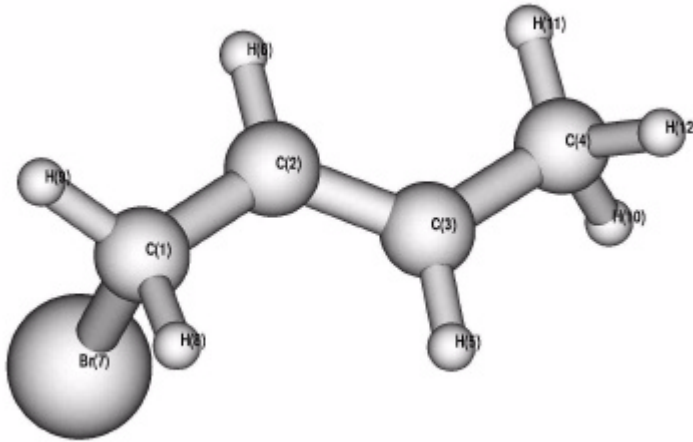
c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
c 3 cc4      2 ccc4      1 dih4
br 2 brc5     1 brcc5     3 dih5
h 1 hc6       2 hcc6      3 dih6
h 4 hc7       3 hcc7      2 dih7
h 4 hc8       3 hcc8      2 dih8
h 4 hc9       3 hcc9      2 dih9
h 3 hc10      2 hcc10     1 dih10
h 1 hc11      2 hcc11     3 dih11
h 1 hc12      2 hcc12     3 dih12
h 2 hc13      1 hcc13     3 dih13
  
```

Variablen der Z-Matrix:

```

cc2      1.509796
cc3      1.448554
ccc3     116.306
cc4      1.484797
ccc4     122.149
dih4     166.173
brc5     2.076147
brcc5    106.733
dih5     240.793
hc6      1.084176
hcc6     111.188
dih6     174.709
hc7      1.086691
hcc7     111.466
dih7     201.402
hc8      1.088219
hcc8     111.604
dih8     322.866
hc9      1.092957
hcc9     110.652
dih9     81.873
hc10     1.079799
hcc10    117.226
dih10    -29.795
hc11     1.089015
hcc11    109.296
dih11    294.629
hc12     1.085711
hcc12    110.802
dih12    54.085
hc13     1.081688
hcc13    112.643
dih13    132.285
  
```

1-Brombut-2-en, (E)-8⁺
(Dateiname: 1br2bue1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2727.84773 hartrees
 ZPE = 267,86 kJ/mol
 E^{298K} = 284.96 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 96.56 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

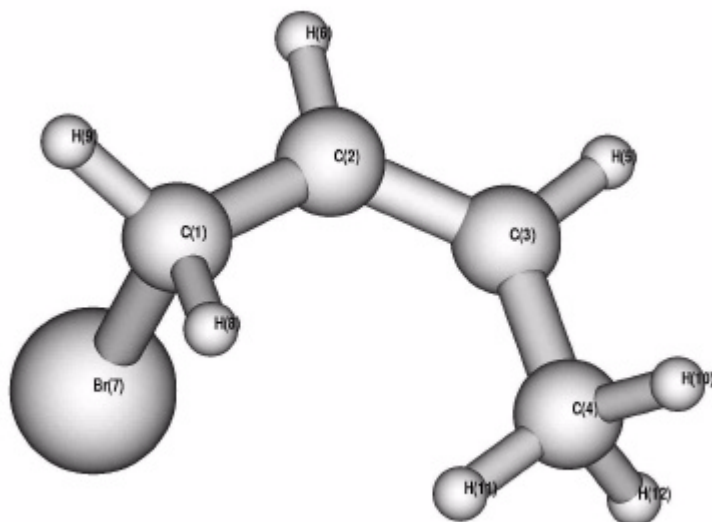
Z-Matrix:

c
 c 1 cc2
 c 2 cc3 1 ccc3
 c 3 cc4 2 ccc4 1 dih4
 h 3 hc5 2 hcc5 1 dih5
 h 2 hc6 1 hcc6 3 dih6
 br 1 brc7 2 brcc7 3 dih7
 h 1 hc8 2 hcc8 3 dih8
 h 1 hc9 2 hcc9 3 dih9
 h 4 hc10 3 hcc10 2 dih10
 h 4 hc11 3 hcc11 2 dih11
 h 4 hc12 3 hcc12 2 dih12

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.462543
cc3	1.390032
ccc3	122.889
cc4	1.466219
ccc4	124.408
dih4	181.230
hc5	1.081910
hcc5	117.775
dih5	0.760
hc6	1.079687
hcc6	117.715
dih6	177.813
brc7	1.983718
brcc7	91.481
dih7	270.220
hc8	1.079330
hcc8	116.930
dih8	21.026
hc9	1.078453
hcc9	116.041
dih9	159.582
hc10	1.093476
hcc10	109.034
dih10	237.973
hc11	1.083360
hcc11	113.493
dih11	0.374
hc12	1.091962
hcc12	109.590
dih12	123.510

1-Brombut-2-en, (Z)-8⁺
(Dateiname: 1br2buz1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2727.84773 hartrees
 ZPE = 268,46 kJ/mol
 E^{298K} = 284.96 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 91.16 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

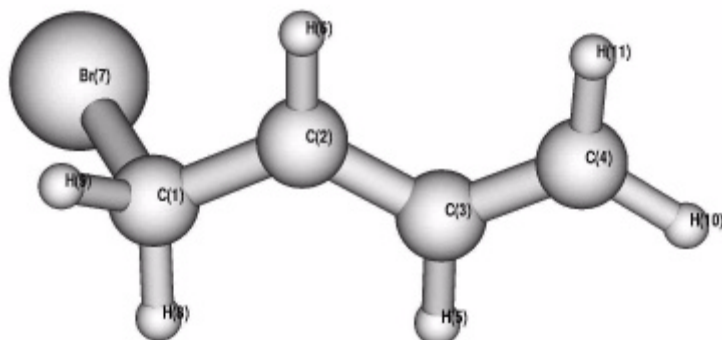
Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.463029
cc3	1.393946
ccc3	124.839
cc4	1.467901
ccc4	127.032
dih4	363.411
hc5	1.080589
hcc5	116.014
dih5	184.112
hc6	1.079020
hcc6	116.889
dih6	178.155
brc7	1.980826
brcc7	91.601
dih7	270.651
hc8	1.078097
hcc8	117.598
dih8	22.256
hc9	1.078479
hcc9	115.348
dih9	160.202
hc10	1.093249
hcc10	108.747
dih10	242.772
hc11	1.082056
hcc11	114.639
dih11	365.871
hc12	1.091047
hcc12	109.066
dih12	128.649

Z-Matrix:

c			
c	1 cc2		
c	2 cc3	1 ccc3	
c	3 cc4	2 ccc4	1 dih4
h	3 hc5	2 hcc5	1 dih5
h	2 hc6	1 hcc6	3 dih6
br	1 brc7	2 brcc7	3 dih7
h	1 hc8	2 hcc8	3 dih8
h	1 hc9	2 hcc9	3 dih9
h	4 hc10	3 hcc10	2 dih10
h	4 hc11	3 hcc11	2 dih11
h	4 hc12	3 hcc12	2 dih12

(Dateiname: 1b2bedp11f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2727.5268 hartrees
 ZPE = 233,75 kJ/mol
 $E^{298K} = 249.86$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 66.84$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7510$

Z-Matrix:

```

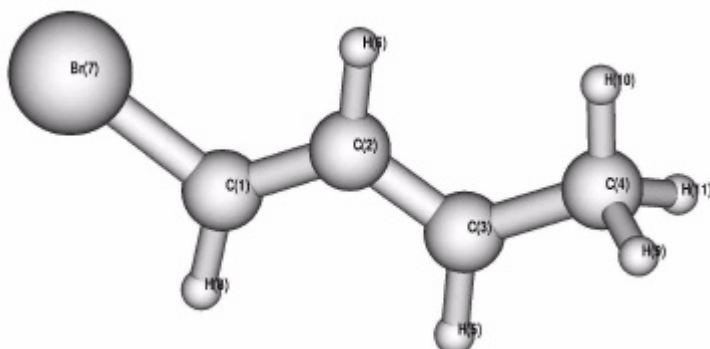
c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
c 3 cc4      2 ccc4      1 dih4
h 3 hc5      2 hcc5      1 dih5
h 2 hc6      1 hcc6      3 dih6
br 1 brc7    2 brcc7     3 dih7
h 1 hc8      2 hcc8      3 dih8
h 1 hc9      2 hcc9      3 dih9
h 4 hc10     3 hcc10     2 dih10
h 4 hc11     3 hcc11     2 dih11
  
```

Variablen der Z-Matrix:

```

cc2  1.465862
cc3  1.385786
ccc3 123.276
cc4  1.372808
ccc4 124.491
dih4 179.474
hc5  1.081844
hcc5 117.461
dih5 -1.028
hc6  1.079308
hcc6 117.325
dih6 177.290
brc7 2.004368
brcc7 111.097
dih7 256.448
hc8  1.080414
hcc8 113.297
dih8 373.586
hc9  1.080416
hcc9 113.651
dih9 140.851
hc10 1.076113
hcc10 121.489
dih10 179.322
hc11 1.077999
hcc11 121.190
dih11 -0.723
  
```

(Dateiname: 1b2bedp21f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2727.527113 hartrees
 ZPE = 232,29 kJ/mol
 $E^{298K} = 249.14$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 127.5548$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Variablen der Z-Matrix:

```

cc2  1.379050
cc3  1.376191
ccc3 123.790
cc4  1.490031
ccc4 124.091
dih4 180.000
hc5  1.080791
hcc5 118.644
dih5 -0.009
hc6  1.080152
hcc6 117.617
dih6 179.990
brc7 1.876379
brcc7 121.792
dih7 180.000
hc8  1.074187
hcc8 123.885
dih8 360.020
hc9  1.090343
hcc9 111.313
dih9 120.541
hc10 1.086595
hcc10 111.458
  
```

Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3    1 ccc3
c 3 cc4    2 ccc4    1 dih4
h 3 hc5    2 hcc5    1 dih5
h 2 hc6    1 hcc6    3 dih6
br 1 brc7   2 brcc7   3 dih7
h 1 hc8    2 hcc8    3 dih8
h 4 hc9    3 hcc9    2 dih9
h 4 hc10   3 hcc10   2 dih10
h 4 hc11   3 hcc11   2 dih11

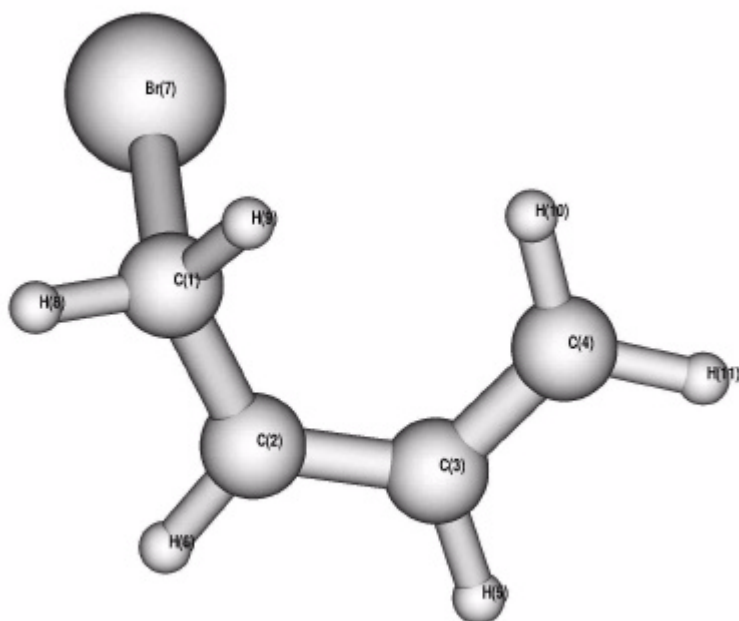
```

```

dih10  -0.067
hc11    1.090322
hcc11   111.315
dih11   239.319

```

(Dateiname: 1b2bzdp11f)

Variablen der Z-Matrix:

```

cc2    1.469025
cc3    1.391159
ccc3   124.199
cc4    1.371059
ccc4   125.839
dih4   356.329
hc5    1.080278
hcc5   116.494
dih5   177.256
hc6    1.077749
hcc6   116.983
dih6   182.916
brc7   2.002043
brcc7  111.757
dih7   84.043
hc8    1.079404
hcc8   112.867
dih8   200.643
hc9    1.079796
hcc9   113.697
dih9   -33.005
hc10   1.076955
hcc10  122.101
dih10  -2.560
hc11   1.076295
hcc11  120.984
dih11  179.473

```

Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
E(UB+HF-LYP) = -2727.52522 hartrees
ZPE = 234,55 kJ/mol
 $E^{298K} = 250.34$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 54.91$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7509$

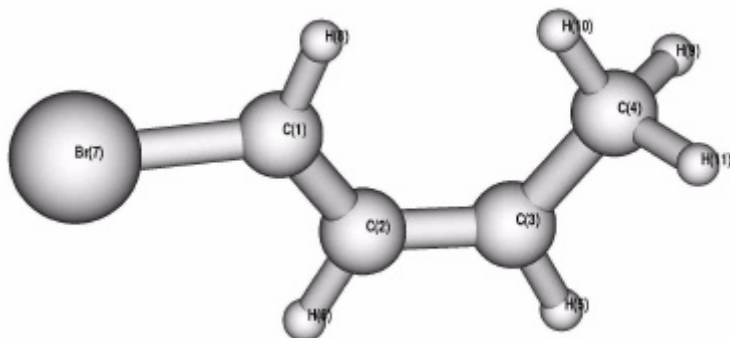
Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3    1 ccc3
c 3 cc4    2 ccc4    1 dih4
h 3 hc5    2 hcc5    1 dih5
h 2 hc6    1 hcc6    3 dih6
br 1 brc7   2 brcc7   3 dih7
h 1 hc8    2 hcc8    3 dih8
h 1 hc9    2 hcc9    3 dih9
h 4 hc10   3 hcc10   2 dih10
h 4 hc11   3 hcc11   2 dih11

```

(Dateiname: 1b2bzdp21f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 $E(\text{UB+HF-LYP}) = -2727.525514$ hartrees
 ZPE = 232,44 kJ/mol
 $E^{298\text{K}} = 249.58$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 38.68 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

c

```

c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
c 3 cc4      2 ccc4      1 dih4
h 3 hc5      2 hcc5      1 dih5
h 2 hc6      1 hcc6      3 dih6
br 1 brc7    2 brcc7     3 dih7
h 1 hc8      2 hcc8      3 dih8
h 4 hc9      3 hcc9      2 dih9
h 4 hc10     3 hcc10     2 dih10
h 4 hc11     3 hcc11     2 dih11

```

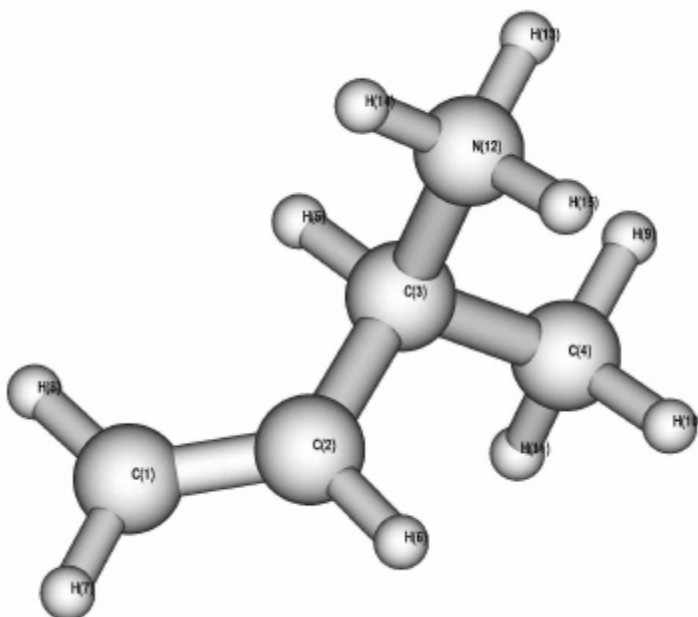
Variablen der Z-Matrix:

```

cc2  1.378737
cc3  1.379131
ccc3 126.018
cc4  1.490712
ccc4 126.724
dih4 359.998
hc5  1.079175
hcc5 116.997
dih5 179.997
hc6  1.079212
hcc6 116.638
dih6 179.997
brc7 1.877285
brcc7 121.275
dih7 179.997
hc8  1.072507
hcc8 125.065
dih8  0.006
hc9  1.089996
hcc9 110.810
dih9 239.021
hc10 1.084891
hcc10 112.960
dih10 -0.043
hc11 1.090004
hcc11 110.811
dih11 120.893

```

(Dateiname: 1b2buv1f)

Variablen der Z-Matrix:

```

cc2  1.323184
cc3  1.493529
ccc3 122.986
cc4  1.515926
ccc4 114.640
dih4 229.599
hc5  1.084764
hcc5 110.604
dih5 356.181
hc6  1.081683
hcc6 120.535
dih6 182.568
hc7  1.077096
hcc7 121.245
dih7 178.209
hc8  1.079545
hcc8 122.251
dih8 359.452
hc9  1.087275
hcc9 112.107
dih9 181.601
hc10 1.087710
hcc10 111.516

```

Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -212.7943024 hartrees
 ZPE = 384,09 kJ/mol
 $E^{298K} = 401.07$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 105.61$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Z-Matrix:

```

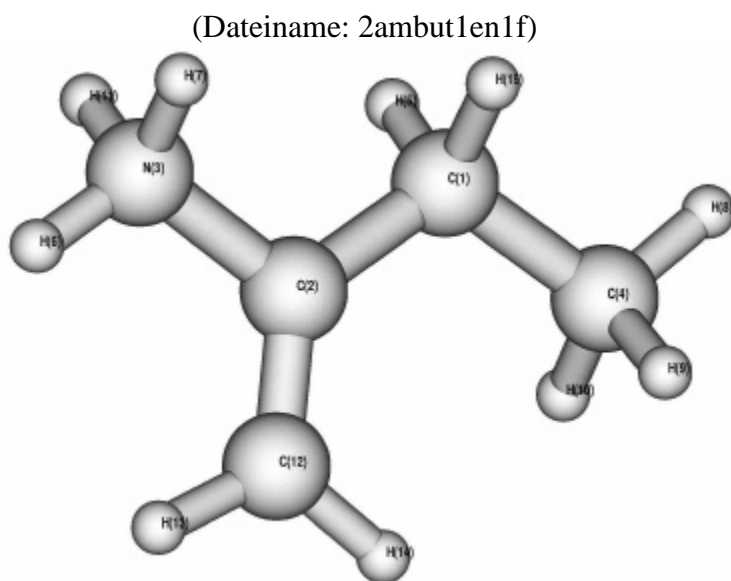
c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
c 3 cc4      2 ccc4      1 dih4
h 3 hc5      2 hcc5      1 dih5
h 2 hc6      1 hcc6      3 dih6
h 1 hc7      2 hcc7      3 dih7
h 1 hc8      2 hcc8      3 dih8
h 4 hc9      3 hcc9      2 dih9
h 4 hc10     3 hcc10     2 dih10
h 4 hc11     3 hcc11     2 dih11
n 3 nc12     2 ncc12     1 dih12
h 12 hn13    3 hnc13     2 dih13
h 12 hn14    3 hnc14     2 dih14
h 12 hn15    3 hnc15     2 dih15

```

```

dih10  304.200
hc11   1.084757
hcc11  108.622
dih11  62.610
nc12   1.537888
ncc12  107.751
dih12  109.362
hn13   1.018119
hnc13  111.975
dih13  182.657
hn14   1.017641
hnc14  110.740
dih14  303.710
hn15   1.018066
hnc15  110.797
dih15  62.657

```



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -212.7886289 hartrees
 ZPE = 383,55 kJ/mol
 $E^{298K} = 400.58$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 103.11$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
n 2 nc3      1 ncc3
c 1 cc4      2 ccc4      3 dih4
h 1 hc5      2 hcc5      3 dih5

```

Variablen der Z-Matrix:

```

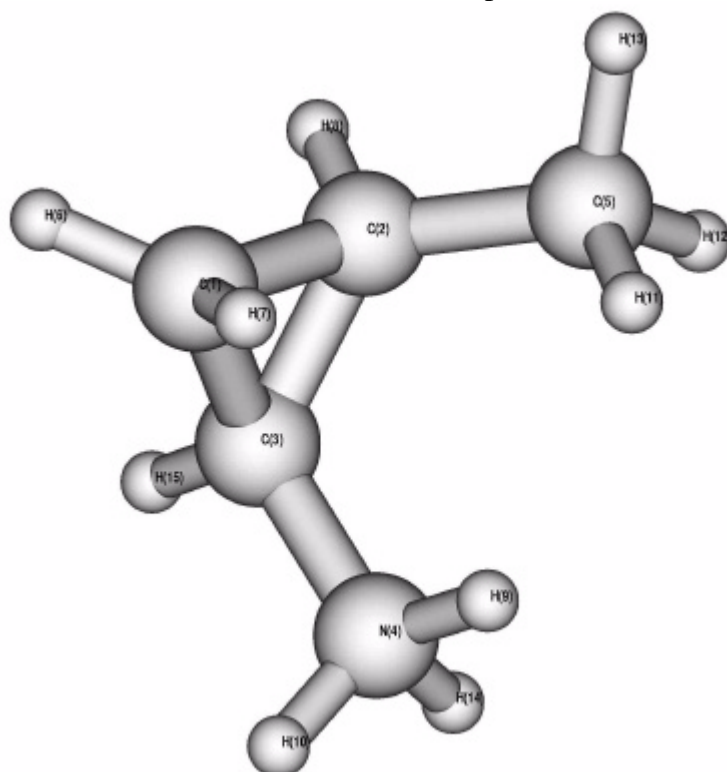
cc2   1.496277
nc3   1.494429
ncc3  112.212
cc4   1.522378
ccc4  113.806
dih4  180.004
hc5   1.091949
hcc5  108.827
dih5  302.401
hn6   1.018001
hnc6  111.959
dih6  179.998
hn7   1.020098
hnc7  111.327
dih7  300.455
hc8   1.084369
hcc8  109.476
dih8  180.002
hc9   1.085848
hcc9  111.401
dih9  299.115
hc10  1.085848
hcc10 111.401
dih10 60.889
hn11  1.020099
hnc11 111.327
dih11 59.542
cc12  1.315503
ccc12 130.629
dih12 179.997
hc13  1.078483
hcc13 123.411
dih13 180.001
hc14  1.075269

```


h	3 hn6	2 hnc6	1 dih6
h	3 hn7	2 hnc7	1 dih7
h	4 hc8	1 hcc8	2 dih8
h	4 hc9	1 hcc9	2 dih9
h	4 hc10	1 hcc10	2 dih10
h	3 hn11	2 hnc11	1 dih11
c	2 cc12	1 ccc12	3 dih12
h	12 hc13	2 hcc13	1 dih13
h	12 hc14	2 hcc14	1 dih14
h	1 hc15	2 hcc15	3 dih15

hcc14	119.937
dih14	0.001
hc15	1.091949
hcc15	108.827
dih15	57.607

(Dateiname: 2me1amcp1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 E(UB+HF-LYP) = -212.7808329 hartrees
 ZPE = 386,95 kJ/mol
 $E^{298K} = 402.77$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 162.82$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Z-Matrix:

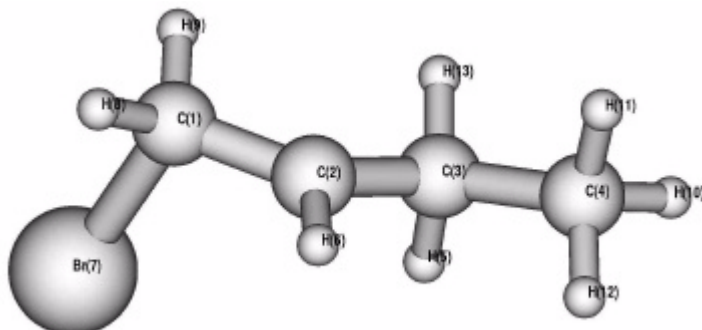
c			
c	1 cc2		
c	1 cc3	2 ccc3	
n	3 nc4	1 ncc4	2 dih4
c	2 cc5	1 ccc5	3 dih5
h	1 hc6	2 hcc6	3 dih6
h	1 hc7	2 hcc7	3 dih7
h	2 hc8	1 hcc8	3 dih8
h	4 hn9	3 hnc9	1 dih9
h	4 hn10	3 hnc10	1 dih10
h	5 hc11	2 hcc11	1 dih11
h	5 hc12	2 hcc12	1 dih12

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.498484
cc3	1.491654
ccc3	60.112
nc4	1.488124
ncc4	118.314
dih4	109.294
cc5	1.508861
ccc5	120.942
dih5	247.443
hc6	1.077113
hcc6	120.252
dih6	254.136
hc7	1.080429
hcc7	117.038
dih7	108.532
hc8	1.079041
hcc8	116.146
dih8	102.315
hn9	1.017573
hnc9	111.489
dih9	318.966
hn10	1.018666
hnc10	111.497
dih10	79.092
hc11	1.090232
hcc11	113.196
dih11	29.670
hc12	1.086767
hcc12	111.702
dih12	152.749
hc13	1.085482
hcc13	109.353
dih13	271.790
hn14	1.018783
hnc14	111.397
dih14	199.506
hc15	1.076105
hcc15	120.708
dih15	249.834

h 5 hc13 2 hcc13 1 dih13
 h 4 hn14 3 hnc14 1 dih14
 h 3 hc15 1 hcc15 2 dih15

(Dateiname: 1br2bup11f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2728.739568 hartrees
 ZPE = 297,49 kJ/mol
 $E^{298K} = 315.75$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 45.95$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7501$

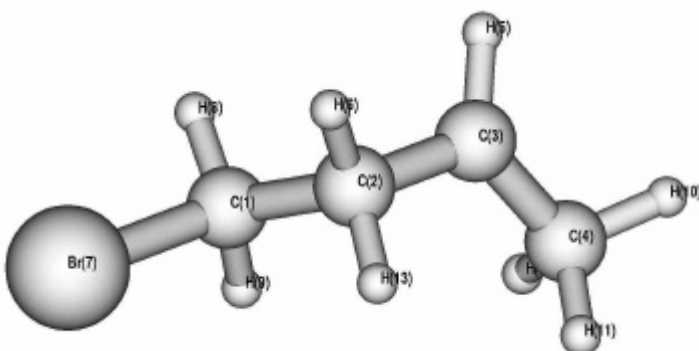
Z-Matrix:

c
 c 1 cc2
 c 2 cc3 1 ccc3
 c 3 cc4 2 ccc4 1 dih4
 h 3 hc5 2 hcc5 1 dih5
 h 2 hc6 1 hcc6 3 dih6
 br 1 brc7 2 brcc7 3 dih7
 h 1 hc8 2 hcc8 3 dih8
 h 1 hc9 2 hcc9 3 dih9
 h 4 hc10 3 hcc10 2 dih10
 h 4 hc11 3 hcc11 2 dih11
 h 4 hc12 3 hcc12 2 dih12
 h 3 hc13 2 hcc13 1 dih13

Variablen der Z-Matrix:

cc2 1.447082
 cc3 1.487925
 ccc3 121.753
 cc4 1.523465
 ccc4 113.434
 dih4 163.578
 hc5 1.094902
 hcc5 108.497
 dih5 -74.519
 hc6 1.079870
 hcc6 117.749
 dih6 196.933
 brc7 2.050152
 brcc7 110.045
 dih7 77.118
 hc8 1.079000
 hcc8 114.796
 dih8 192.193
 hc9 1.080386
 hcc9 114.478
 dih9 -36.970
 hc10 1.086573
 hcc10 110.976
 dih10 178.445
 hc11 1.087359
 hcc11 111.198
 dih11 298.667
 hc12 1.087918
 hcc12 110.997
 dih12 58.669
 hc13 1.090875
 hcc13 109.551
 dih13 40.023

(Dateiname: 1br2bup21f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2728.734378 hartrees
 ZPE = 296,05 kJ/mol
 $E^{298K} = 315.01$ kJ/mol

Variablen der Z-Matrix:

cc2 1.524247
 cc3 1.491454
 ccc3 111.153
 cc4 1.487444
 ccc4 122.059
 dih4 275.226
 hc5 1.079528
 hcc5 118.058
 dih5 81.540
 hc6 1.087857
 hcc6 108.474
 dih6 122.045
 brc7 1.963531
 brcc7 111.381
 dih7 179.912
 hc8 1.081281
 hcc8 112.128
 dih8 297.962

$$\tilde{\nu}_1 = 55.15 \text{ cm}^{-1}$$

$$\langle S^2 \rangle = 0,7500$$

Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
c 3 cc4      2 ccc4      1 dih4
h 3 hc5      2 hcc5      1 dih5
h 2 hc6      1 hcc6      3 dih6
br 1 brc7     2 brcc7     3 dih7
h 1 hc8      2 hcc8      3 dih8
h 1 hc9      2 hcc9      3 dih9
h 4 hc10     3 hcc10     2 dih10
h 4 hc11     3 hcc11     2 dih11
h 4 hc12     3 hcc12     2 dih12
h 6 hh13     2 hhc13     1 dih13

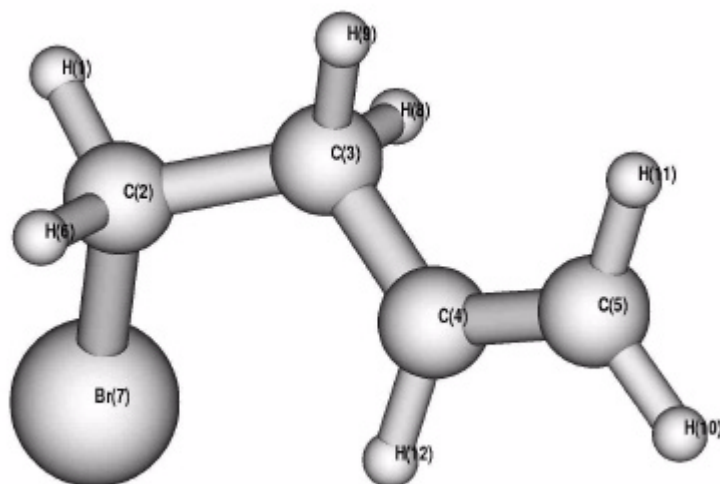
```

```

hc9      1.081266
hcc9     112.240
dih9     61.874
hc10     1.087553
hcc10    111.479
dih10    201.940
hc11     1.089027
hcc11    111.361
dih11    322.746
hc12     1.095373
hcc12    112.388
dih12    82.397
hh13     1.751293
hhc13    36.436
dih13    117.047

```

4-Brombut-1-en, 9⁺
(Dateiname: 1br4bu1f)

Variablen der Z-Matrix:

```

ch2      1.080170
cc3      1.531381
cch3     109.640
cc4      1.457580
ccc4     115.283
dih4     187.736
cc5      1.404743
ccc5     123.999
dih5     206.155
hc6      1.081364
hch6     109.617
dih6     122.804
brc7     1.936101
brch7    107.331
dih7     238.924
hc8      1.104155
hcc8     107.290
dih8     302.964
hc9      1.089655
hcc9     112.060
dih9     58.356
hc10     1.078804
hcc10    120.628
dih10    189.078
hc11     1.079621
hcc11    121.160
dih11    369.094
hc12     1.083083
hcc12    117.569
dih12    28.480

```

Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2727.822453 hartrees
 ZPE = 264,07 kJ/mol
 E^{298K} = 281.59 kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 76.29 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

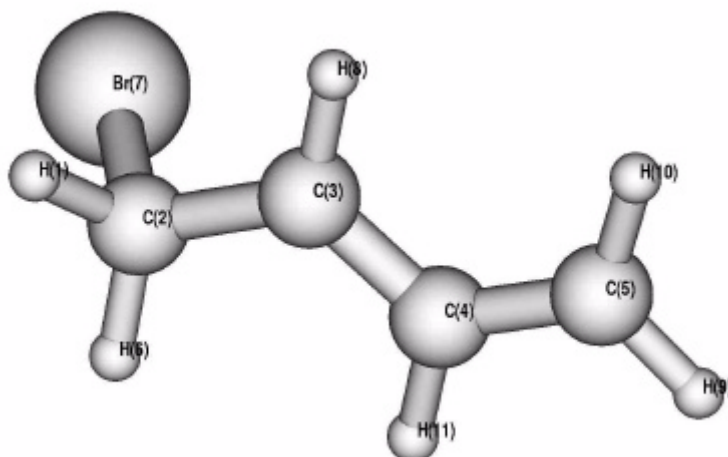
Z-Matrix:

```

h
c 1 ch2
c 2 cc3      1 cch3
c 3 cc4      2 ccc4      1 dih4
c 4 cc5      3 ccc5      2 dih5
h 2 hc6      1 hch6      3 dih6
br 2 brc7     1 brch7     3 dih7
h 3 hc8      2 hcc8      1 dih8
h 3 hc9      2 hcc9      1 dih9
h 5 hc10     4 hcc10     3 dih10
h 5 hc11     4 hcc11     3 dih11
h 4 hc12     3 hcc12     2 dih12

```

(Dateiname: 1b4bdp11f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2727.526801 hartrees
 ZPE = 233,75 kJ/mol
 $E^{298K} = 249.87$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 66.83$ cm^{-1}
 $\langle S^2 \rangle = 0,7510$

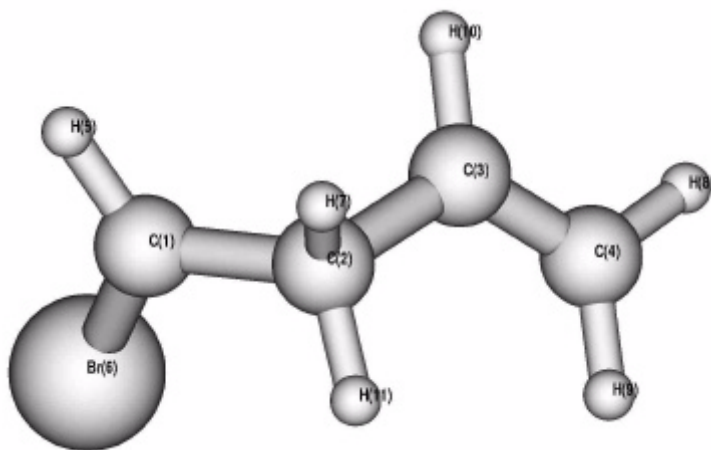
Z-Matrix:

h
 c 1 ch2
 c 2 cc3 1 cch3
 c 3 cc4 2 ccc4 1 dih4
 c 4 cc5 3 ccc5 2 dih5
 h 2 hc6 1 hch6 3 dih6
 br 2 brc7 1 brch7 3 dih7
 h 3 hc8 2 hcc8 1 dih8
 h 5 hc9 4 hcc9 3 dih9
 h 5 hc10 4 hcc10 3 dih10
 h 4 hc11 3 hcc11 2 dih11

Variablen der Z-Matrix:

ch2	1.080375
cc3	1.465816
cch3	113.636
cc4	1.385839
ccc4	123.270
dih4	141.098
cc5	1.372755
ccc5	124.483
dih5	179.439
hc6	1.080401
hch6	110.548
dih6	128.703
brc7	2.004491
brch7	102.996
dih7	239.716
hc8	1.079302
hcc8	117.334
dih8	-41.674
hc9	1.076102
hcc9	121.489
dih9	179.320
hc10	1.077995
hcc10	121.188
dih10	359.274
hc11	1.081830
hcc11	117.463
dih11	-1.063

(Dateiname: 1b4bdp21f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2727.498829 hartrees

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.490116
cc3	1.505756
ccc3	113.173
cc4	1.321410
ccc4	124.350
dih4	241.645
hc5	1.075314
hcc5	122.679
dih5	-81.790
brc6	1.873231
brcc6	118.775
dih6	72.451
hc7	1.091272
hcc7	107.419
dih7	121.037
hc8	1.078009
hcc8	121.656
dih8	179.571
hc9	1.079330

ZPE = 233,45 kJ/mol
 $E^{298K} = 250.11$ kJ/mol
 $\tilde{n}_1 = 64.53$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
c 2 cc3      1 ccc3
c 3 cc4      2 ccc4      1 dih4
h 1 hc5      2 hcc5      3 dih5
br 1 brc6    2 brcc6     3 dih6
h 2 hc7      1 hcc7      3 dih7
h 4 hc8      3 hcc8      2 dih8
h 4 hc9      3 hcc9      2 dih9
h 3 hc10     2 hcc10     1 dih10
h 2 hc11     1 hcc11     3 dih11

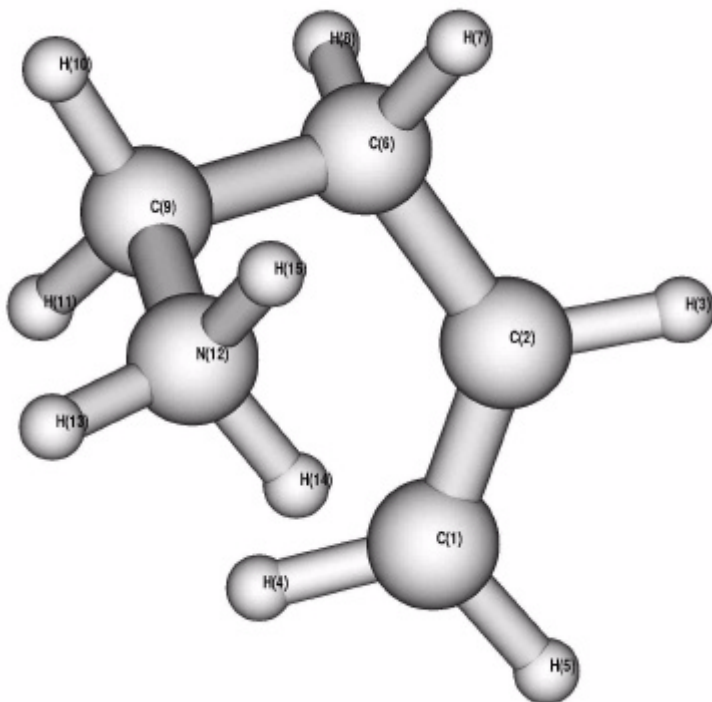
```

```

hcc9 121.680
dih9  -0.354
hc10 1.081380
hcc10 115.894
dih10 60.778
hc11 1.087950
hcc11 109.706
dih11 237.466

```

(Dateiname: 1b4buv1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 $E(\text{RB+HF-LYP}) = -212.7905053$ hartrees
ZPE = 387,25 kJ/mol
 $E^{298K} = 403.46$ kJ/mol
 $\tilde{n}_1 = 124.23$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
h 2 hc3      1 hcc3
h 1 hc4      2 hcc4      3 dih4
h 1 hc5      2 hcc5      3 dih5

```

Variablen der Z-Matrix:

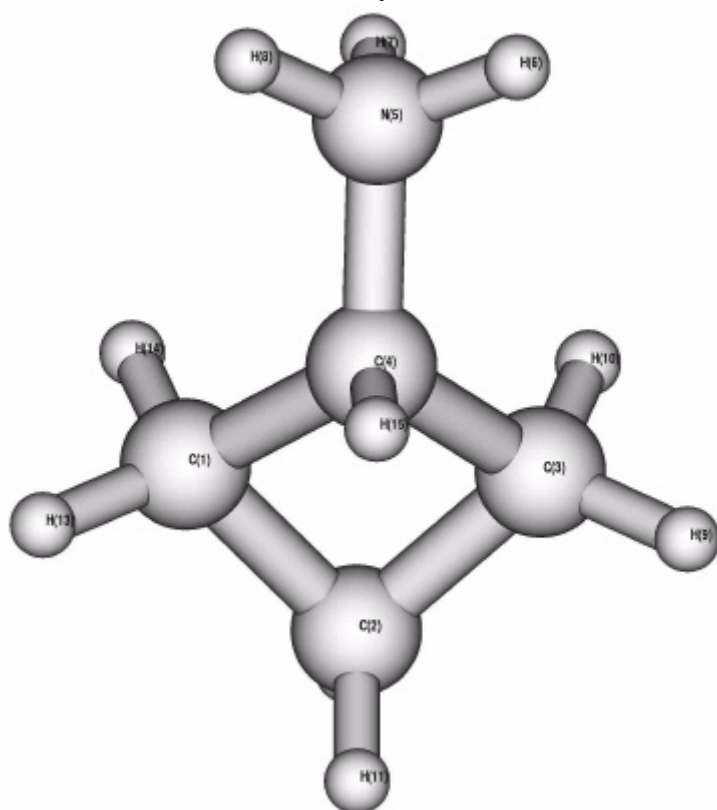
```

cc2 1.326509
hc3 1.079432
hcc3 118.730
hc4 1.081247
hcc4 123.430
dih4 183.257
hc5 1.076918
hcc5 120.921
dih5 -0.248
cc6 1.507590
ccc6 126.315
dih6 178.764
hc7 1.089141
hcc7 109.702
dih7 150.448
hc8 1.089353
hcc8 110.086
dih8 265.940
cc9 1.517363
ccc9 114.435
dih9 26.971
hc10 1.082769
hcc10 112.410
dih10 175.841
hc11 1.082776
hcc11 112.623
dih11 299.287
nc12 1.510678
ncc12 109.182
dih12 57.046
hn13 1.016917
hnc13 112.771
dih13 188.834
hn14 1.023357
hnc14 108.382
dih14 309.442
hn15 1.017458
hnc15 111.484
dih15 67.484

```

c	2 cc6	1 ccc6	3 dih6
h	6 hc7	2 hcc7	1 dih7
h	6 hc8	2 hcc8	1 dih8
c	6 cc9	2 ccc9	1 dih9
h	9 hc10	6 hcc10	2 dih10
h	9 hc11	6 hcc11	2 dih11
n	9 nc12	6 ncc12	2 dih12
h	12 hn13	9 hnc13	6 dih13
h	12 hn14	9 hnc14	6 dih14
h	12 hn15	9 hnc15	6 dih15

(Dateiname: nh3cyclobutan1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -212.7904733 hartrees
 ZPE = 390,97 kJ/mol
 $E^{298K} = 405.29$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 160.93$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Z-Matrix:

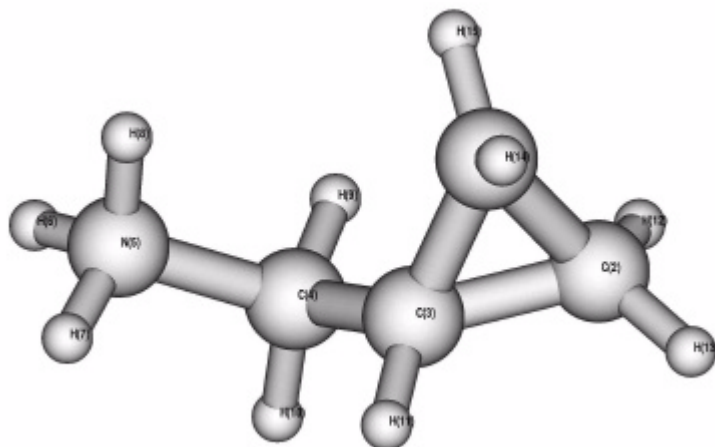
c	1 cc2		
c	2 cc3	1 ccc3	
c	3 cc4	2 ccc4	1 dih4
n	4 nc5	1 ncc5	2 dih5
h	5 hn6	4 hnc6	1 dih6
h	5 hn7	4 hnc7	1 dih7
h	5 hn8	4 hnc8	1 dih8
h	3 hc9	2 hcc9	1 dih9
h	3 hc10	2 hcc10	1 dih10
h	2 hc11	1 hcc11	4 dih11

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.545849
cc3	1.545857
ccc3	88.956
cc4	1.530122
ccc4	86.894
dih4	19.914
nc5	1.512638
ncc5	116.924
dih5	140.720
hn6	1.018483
hnc6	111.674
dih6	187.707
hn7	1.017893
hnc7	110.816
dih7	-52.566
hn8	1.018484
hnc8	111.673
dih8	67.161
hc9	1.083495
hcc9	118.896
dih9	139.566
hc10	1.088065
hcc10	111.185
dih10	267.514
hc11	1.083933
hcc11	112.055
dih11	93.523
hc12	1.082155
hcc12	116.800
dih12	220.345
hc13	1.083495
hcc13	117.295
dih13	141.230
hc14	1.088064
hcc14	111.993
dih14	268.512
hc15	1.083349
hcc15	113.455
dih15	264.358

h	2 hc12	1 hcc12	4 dih12
h	1 hc13	4 hcc13	3 dih13
h	1 hc14	4 hcc14	3 dih14
h	4 hc15	1 hcc15	2 dih15

(Dateiname: c2h5ncyclopropyl1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -212.785043 hartrees
 ZPE = 389,42 kJ/mol
 $E^{298K} = 404.73$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 122.87$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

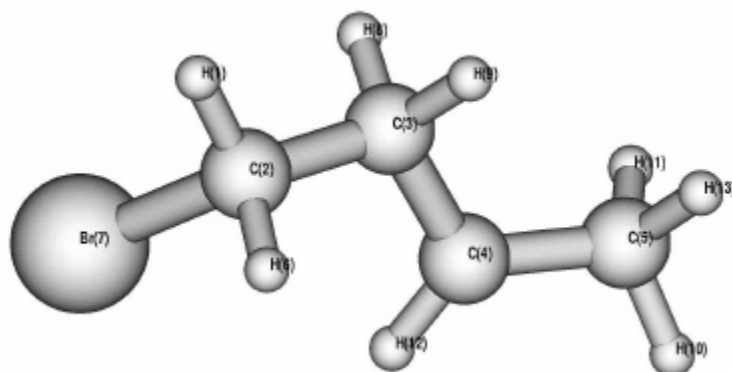
Z-Matrix:

c			
c	1 cc2		
c	2 cc3	1 ccc3	
c	3 cc4	2 ccc4	1 dih4
n	4 nc5	3 ncc5	2 dih5
h	5 hn6	4 hnc6	3 dih6
h	5 hn7	4 hnc7	3 dih7
h	5 hn8	4 hnc8	3 dih8
h	4 hc9	3 hcc9	2 dih9
h	4 hc10	3 hcc10	2 dih10
h	3 hc11	2 hcc11	1 dih11
h	2 hc12	1 hcc12	3 dih12
h	2 hc13	1 hcc13	3 dih13
h	1 hc14	2 hcc14	3 dih14
h	1 hc15	2 hcc15	3 dih15

Variablen der Z-Matrix:

cc2	1.488531
cc3	1.501430
ccc3	60.647
cc4	1.491369
ccc4	118.845
dih4	109.219
nc5	1.522217
ncc5	109.597
dih5	213.654
hn6	1.017893
hnc6	112.698
dih6	176.517
hn7	1.017624
hnc7	111.003
dih7	297.374
hn8	1.018155
hnc8	109.967
dih8	55.607
hc9	1.084028
hcc9	112.394
dih9	330.991
hc10	1.084259
hcc10	113.435
dih10	95.364
hc11	1.080316
hcc11	116.139
dih11	252.567
hc12	1.078069
hcc12	118.054
dih12	108.229
hc13	1.076441
hcc13	118.698
dih13	253.436
hc14	1.077044
hcc14	118.724
dih14	107.071
hc15	1.080274
hcc15	117.374
dih15	251.056

(Dateiname: 1br4bup11f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2728.73463 hartrees
 ZPE = 295,79 kJ/mol
 $E^{298K} = 314.29$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 62.09$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

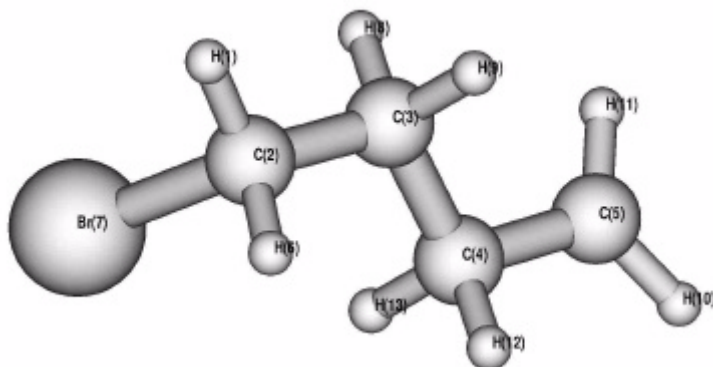
Z-Matrix:

h
 c 1 ch2
 c 2 cc3 1 cch3
 c 3 cc4 2 ccc4 1 dih4
 c 4 cc5 3 ccc5 2 dih5
 h 2 hc6 1 hch6 3 dih6
 br 2 brc7 1 brch7 3 dih7
 h 3 hc8 2 hcc8 1 dih8
 h 3 hc9 2 hcc9 1 dih9
 h 5 hc10 4 hcc10 3 dih10
 h 5 hc11 4 hcc11 3 dih11
 h 4 hc12 3 hcc12 2 dih12
 h 5 hc13 4 hcc13 3 dih13

Variablen der Z-Matrix:

ch2	1.080972
cc3	1.515150
cch3	112.075
cc4	1.488888
ccc4	114.428
dih4	177.088
cc5	1.486280
ccc5	120.650
dih5	195.448
hc6	1.081315
hch6	109.824
dih6	125.320
brc7	1.963041
brch7	105.145
dih7	238.128
hc8	1.095188
hcc8	108.579
dih8	301.727
hc9	1.093720
hcc9	107.094
dih9	55.325
hc10	1.086797
hcc10	111.596
dih10	167.007
hc11	1.095522
hcc11	111.912
dih11	286.831
hc12	1.078306
hcc12	117.731
dih12	33.430
hc13	1.090105
hcc13	111.605
dih13	46.038

(Dateiname: 1br4bup21f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2728.729137 hartrees
 ZPE = 295,24 kJ/mol
 $E^{298K} = 313.55$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 85.15$ cm⁻¹

Variablen der Z-Matrix:

ch2	1.081067
cc3	1.512921
cch3	112.138
cc4	1.525705
ccc4	114.240
dih4	176.629
cc5	1.486335
ccc5	112.899
dih5	179.932
hc6	1.082202
hch6	109.487
dih6	125.419
brc7	1.964670
brch7	104.960
dih7	237.873
hc8	1.088286
hcc8	109.317
dih8	300.235
hc9	1.091090
hcc9	107.033

$$\langle S^2 \rangle = 0,7500$$

Z-Matrix:

```

h
c 1 ch2
c 2 cc3      1 cch3
c 3 cc4      2 ccc4      1 dih4
c 4 cc5      3 ccc5      2 dih5
h 2 hc6      1 hch6      3 dih6
br 2 brc7    1 brch7     3 dih7
h 3 hc8      2 hcc8      1 dih8
h 3 hc9      2 hcc9      1 dih9
h 5 hc10     4 hcc10     3 dih10
h 5 hc11     4 hcc11     3 dih11
h 4 hc12     3 hcc12     2 dih12
h 4 hc13     3 hcc13     2 dih13

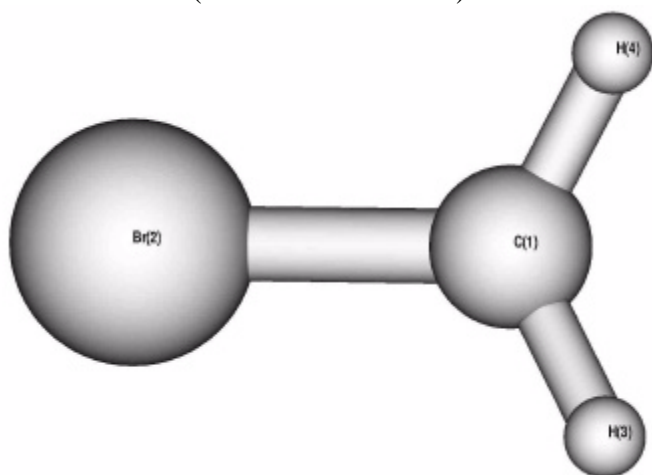
```

```

dih9      55.484
hc10     1.076680
hcc10    120.790
dih10    157.468
hc11     1.078023
hcc11    120.492
dih11    324.814
hc12     1.091158
hcc12    109.469
dih12    -57.288
hc13     1.094423
hcc13    108.310
dih13    57.288

```

(Dateiname: ch2br1f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2

$E(\text{UB+HF-LYP}) = -$
 2610.861777 hartrees
 ZPE = 60,91 kJ/mol
 $E^{298\text{K}} = 69.91 \text{ kJ/mol}$
 $\tilde{\nu}_1 = 298.14 \text{ cm}^{-1}$
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

c
br 1 brc2
h 1 hc3      2 hcbr3
h 1 hc4      2 hcbr4      3 dih4

```

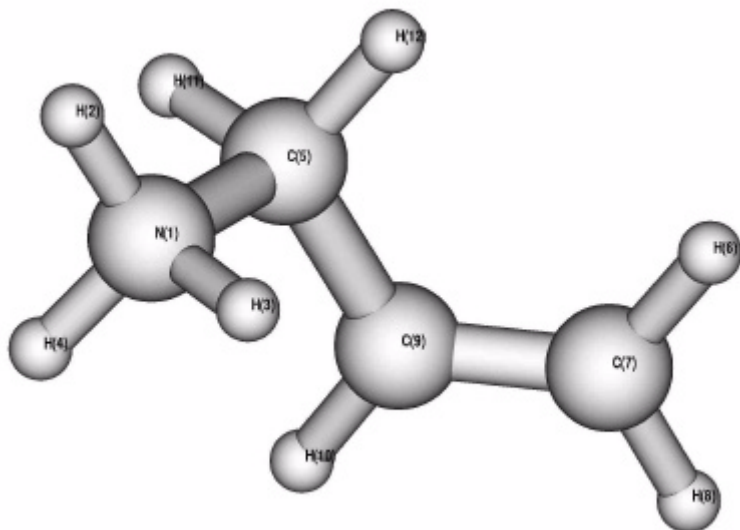
Variablen der Z-Matrix:

```

brc2      1.855634
hc3       1.072181
hcbr3     117.255
hc4       1.072181
hcbr4     117.255
dih4      196.024

```

(Dateiname: c3h8n1f)

Variablen der Z-Matrix:

```

hn2      1.018468
hn3      1.018203
hnh3     108.140
hn4      1.018022
hnh4     107.613
dih4     115.306
cn5      1.525512
cnh5     112.309
dih5     237.965
hc6      2.723183
hcn6     118.596
dih6     124.454
ch7      1.079454
chc7     64.934
dih7     452.960
hc8      1.077078
hch8     116.532
dih8     178.606
cc9      1.323729

```

Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -173.4989491 hartrees
 ZPE = 308,22 kJ/mol
 $E^{298K} = 321.86$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 120.40$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Z-Matrix:

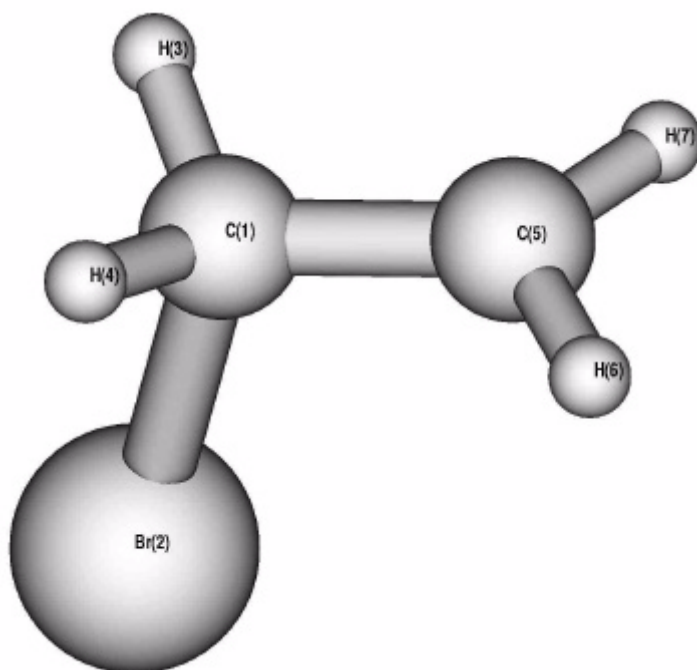
```

n
h 1 hn2
h 1 hn3      2 hnh3
h 1 hn4      2 hnh4      3 dih4
c 1 cn5      2 cnh5      3 dih5
h 5 hc6      1 hcn6      2 dih6
c 6 ch7      5 chc7      1 dih7
h 7 hc8      6 hch8      5 dih8
c 7 cc9      6 cch9      5 dih9
h 9 hc10     7 hcc10     6 dih10
h 5 hc11     1 hcn11     2 dih11
h 5 hc12     1 hcn12     2 dih12
  
```

```

cch9      122.281
dih9      -0.120
hc10      1.080557
hcc10     120.536
dih10     177.809
hc11      1.084724
hcn11     105.515
dih11     301.467
hc12      1.083107
hcn12     106.007
dih12     57.324
  
```

(Dateiname: c2h4br1f)

Z-Matrix:

```

c
br 1 brc2
h 1 hc3      2 hcbr3
h 1 hc4      2 hcbr4      3 dih4
c 1 cc5      2 ccbr5      3 dih5
h 5 hc6      1 hcc6      2 dih6
h 5 hc7      1 hcc7      2 dih7
  
```

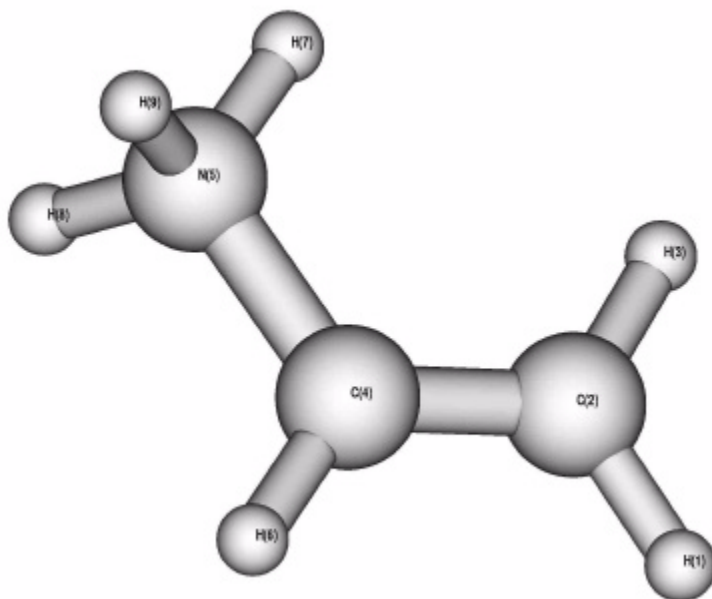
Variablen der Z-Matrix:

```

brc2      2.034884
hc3       1.079438
hcbr3     102.713
hc4       1.079433
hcbr4     102.706
dih4      115.542
cc5       1.448103
ccbr5     109.850
dih5      237.765
hc6       1.076235
hcc6      120.307
dih6      276.943
hc7       1.076234
hcc7      120.302
dih7      83.090
  
```

Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 2
 E(UB+HF-LYP) = -2650.156825 hartrees
 ZPE = 141,18 kJ/mol
 $E^{298K} = 152.45$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 271.05$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0,7501$

(Dateiname: c2h6n1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -134.199618 hartrees
 ZPE = 228,36 kJ/mol
 $E^{298K} = 239.05$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 185.50$ cm⁻¹
 $\langle S^2 \rangle = 0$

Variablen der Z-Matrix:

```

h
c 1 ch2
h 2 hc3   1 hch3
c 2 cc4   1 cch4   3 dih4
n 4 nc5   2 ncc5   1 dih5
h 4 hc6   2 hcc6   1 dih6
h 5 hn7   4 hnc7   2 dih7
h 5 hn8   4 hnc8   2 dih8
h 5 hn9   4 hnc9   2 dih9

```

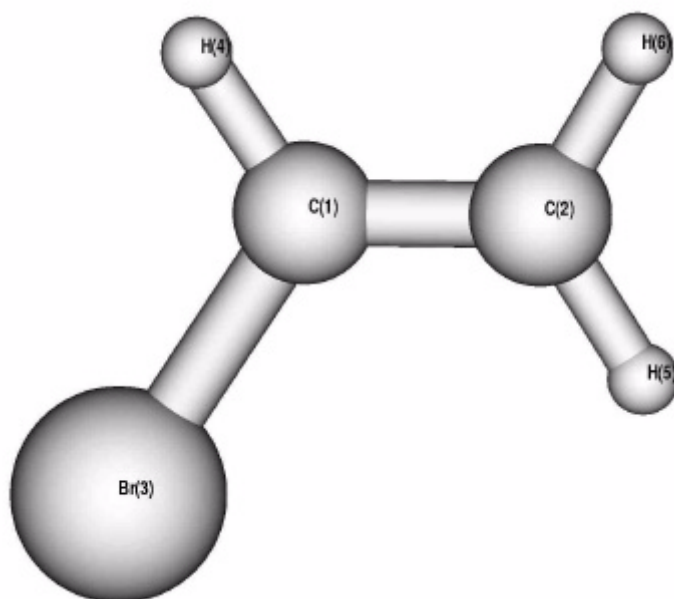
Z-Matrix:

```

ch2   1.076585
hc3   1.079160
hch3  117.047
cc4   1.312333
cch4  119.329
dih4  180.000
nc5   1.478333
ncc5  120.963
dih5  180.000
hc6   1.074821
hcc6  126.348
dih6  0.000
hn7   1.018920
hnc7  111.492
dih7  0.000
hn8   1.020457
hnc8  111.644
dih8  120.073
hn9   1.020457
hnc9  111.644
dih9  239.927

```

(Dateiname: c2h3br_neutr1f)



Ladung = 0; Spin-Multiplizität = 1
 E(RB+HF-LYP) = -2649.581317 hartrees

ZPE = 115,33 kJ/mol

 $E^{298K} = 124.83$ kJ/mol $\tilde{\nu}_1 = 362.70$ cm⁻¹ $\langle S^2 \rangle = 0$ Z-Matrix:

```

c
c 1 cc2
br 1 brc3   2 brcc3
h 1 hc4   2 hcc4   3 dih4
h 2 hc5   1 hcc5   3 dih5
h 2 hc6   1 hcc6   3 dih6

```

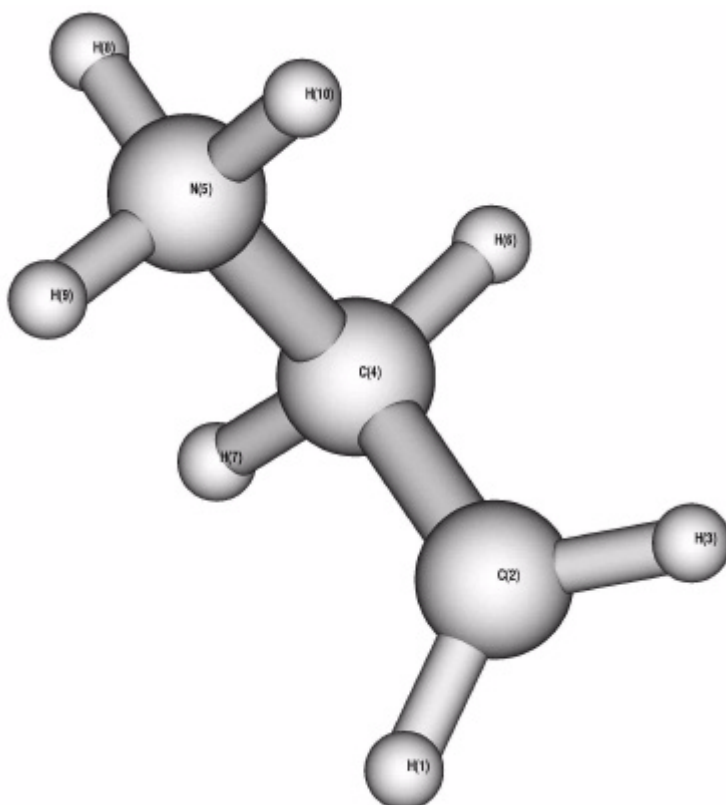
Variablen der Z-Matrix:

```

cc2   1.315451
brc3  1.891171
brcc3 122.890
hc4   1.074653
hcc4  124.345
dih4  180.000
hc5   1.076549
hcc5  122.464
dih5  0.000
hc6   1.078324
hcc6  119.797
dih6  180.000

```

(Dateiname: c2h7n1f)



Ladung = 1; Spin-Multiplizität = 2
 $E(\text{UB+HF-LYP}) = -134.7757184$ hartrees
 $\text{ZPE} = 253,79$ kJ/mol
 $E^{298\text{K}} = 266.56$ kJ/mol
 $\tilde{\nu}_1 = 106.15$ cm^{-1}
 $\langle S^2 \rangle = 0,7500$

Z-Matrix:

```

h
c 1 ch2
h 2 hc3   1 hch3
c 2 cc4   1 cch4   3 dih4
n 4 nc5   2 ncc5   1 dih5
h 4 hc6   2 hcc6   1 dih6
h 4 hc7   2 hcc7   1 dih7
h 5 hn8   4 hnc8   2 dih8
h 5 hn9   4 hnc9   2 dih9
h 5 hn10  4 hnc10  2 dih10

```

Variablen der Z-Matrix:

```

ch2   1.075890
hc3   1.075900
hch3  118.880
cc4   1.477048
cch4  120.521
dih4  176.622
nc5   1.536874
ncc5  110.823
dih5  91.780
hc6   1.083801
hcc6  112.923
dih6  209.436
hc7   1.083785
hcc7  112.926
dih7  -25.883
hn8   1.018932
hnc8  111.793
dih8  179.961
hn9   1.017950
hnc9  111.015
dih9  300.406
hn10  1.017949
hnc10 111.014
dih10 59.516

```

12.3 Isodesmische Reaktionen zur Abschätzung der Reaktionsenthalpien der Reaktionen von 1^+ , 2^+ , 4^+ , 5^+ , 7^+ , 8^+ und 9^+ mit CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ oder CH_3SH

Die Abschätzung der Reaktionsenthalpien, ΔH_r , der Substitutions-, Hydridtransfer- und Protonentransferreaktion bei der Umsetzung der Radikalkationen von 2-Chlorpropen, 1^+ , 2-Brompropen, 2^+ , 2-Chlor-3,3,3-trifluorpropen, 4^+ , 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen, 5^+ , 2-Brombut-2-en, 7^+ , 1-Brombut-2-en, 8^+ , 4-Brombut-1-en, 9^+ mit CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3SH , *tert.*-Butylmethylether und Trimethylsilylether erfolgt über relative Reaktionsenthalpien, $\Delta\Delta H_r$. Als Referenz wird die Reaktionsenthalpie bei der entsprechenden Reaktion mit NH_3 oder CH_3OH verwendet, die mit Hilfe von *ab initio* Rechnungen berechnet wurde (Kapitel 12.2). Für die Substitutionsreaktion wird zusätzlich die isodesmische Reaktion III benötigt, da für die Bildungsenthalpie des Substitutionsprodukts keine geeigneten Werten zur Verfügung stehen.



Für die Isodesmische Reaktion III gilt:

$$\Delta H_f(\text{D}_1) + \Delta H_f(\text{E}_2) = \Delta H_f(\text{D}_2) + \Delta H_f(\text{E}_1) \quad (12.1)$$

$$\Leftrightarrow \Delta H_f(\text{E}_2) - \Delta H_f(\text{E}_1) = \Delta H_f(\text{D}_2) - \Delta H_f(\text{D}_1)$$

Für die Differenz der Reaktionsenthalpien der Reaktion II und I gilt nach Einsetzen von (12.1) in (12.2b) für $\Delta\Delta H_r$:

$$\Delta\Delta H_r = \Delta H_r(\text{II}) - \Delta H_r(\text{I}) \Leftrightarrow \Delta H_r(\text{I}) = \Delta H_r(\text{II}) + \Delta\Delta H_r \quad (12.2a)$$

$$= \Delta H_f(C) + \Delta H_f(D_2) - \Delta H_f(B_2) - \Delta H_f(A) - [\Delta H_f(C) + \Delta H_f(D_1) - \Delta H_f(B_1) - \Delta H_f(A)] \quad (12.2b)$$

$$= \Delta H_f(C) + \Delta H_f(D_2) - \Delta H_f(B_2) - \Delta H_f(A) - \Delta H_f(C) - \Delta H_f(D_1) + \Delta H_f(B_1) + \Delta H_f(A)$$

$$= \Delta H_f(D_2) - \Delta H_f(D_1) + \Delta H_f(B_1) - \Delta H_f(B_2) \quad (12.2c)$$

$$\Leftrightarrow \Delta \Delta H_r = \Delta H_f(E_2) - \Delta H_f(E_1) + \Delta H_f(B_1) - \Delta H_f(B_2) \quad (12.3)$$

Für die Abschätzung der relativen Reaktionsenthalpien, $\Delta \Delta H_r$, wurden die Bildungsenthalpien, ΔH_f , und die Protonenaffinitäten, PA, einiger ausgewählter Verbindungen benötigt, die in Tabelle 12.4 aufgeführt sind. Die Bildungsenthalpien der entsprechenden protonierten Spezies wurden aus ΔH_f des Neutralen, der PA und mit $\Delta H_f(H^+)$ berechnet. Alle Daten wurden aus dem NIST-Webbook entnommen.^[162]

Die jeweilige Protonentransferreaktion vereinfacht sich (12.2c) folgendermaßen:

$$\Delta \Delta H_r = PA(B_1) - PA(B_2) \quad (12.4)$$

Die einfache Beziehung (12.4) wird zur Abschätzung der Reaktionsenthalpie der Protonentransferreaktion verwendet.

Bei der Hydridtransferreaktion kann als Referenzreaktion nicht die entsprechende Reaktion mit NH_3 verwendet werden, sondern die mit CH_3OH . Die Abschätzung der Reaktionsenthalpie erfolgt nach (12.2c).

Für die Substitutionsreaktion wird zusätzlich die isodesmische Reaktion III benötigt. Die Abschätzung erfolgt nach (12.3), wobei als E_i ($i = 1; 2$) das „methylierte“ Nukleophil, ($CH_3-B_i^+$), verwendet wird.

Verbindung	ΔH_f [kJ/mol] ^[162]	PA [kJ/mol] ^[162]	ΔH_f [kJ/mol]
	Neutrales		Protonierte Spezies
NH ₃	- 46	854	631
CH ₃ NH ₂	- 23	899	607
C ₂ H ₅ NH ₂	- 47	912	570
(CH ₃) ₂ NH	- 20	930	581
CH ₃ OH	- 201	754	575
C ₂ H ₅ OH	- 235	776	518
CH ₃ SH	- 23	773	734
(CH ₃) ₃ C-O-CH ₃	- 283	842	405
(CH ₃) ₃ Si-O-CH ₃	- 469	847	214
C ₂ H ₅ -N-CH ₃	-46	942	542
(CH ₃) ₃ N	24	949	605
CH ₃ -O-CH ₃	-184	792	554
C ₂ H ₅ -O-CH ₃	-216	809	505
CH ₃ -S-CH ₃	-38	831	662
H ₂ C=NH	69	853	746
H ₂ C-CH=NH	44	885	689
H ₂ C=N-CH ₃	24	885	669
H ₂ C=O	-116	713	701
H ₂ C-CH=O	-171	769	591
H ₂ C=S	118	760	888
H ⁺	-	-	1530

Tabelle 12.4: Bildungsenthalpien, ΔH_f , Protonenaffinitäten, PA, und Bildungsenthalpien, ΔH_f , der entsprechenden protonierten Spezies einiger ausgewählter Verbindungen
(Werte sind gerundet)

Die abgeschätzten Differenzen der Reaktionsenthalpien, $\Delta\Delta H_r$, der Substitutions-, Hydridtransfer- und Protonentransferreaktion von 1^+ , 2^+ , 4^+ , 5^+ , 7^+ , 8^+ , und 9^+ mit CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3SH , *tert.*-Butylmethylether und Trimethylsilylether sind in Tabelle 12.5 aufgeführt. Die abgeschätzten $\Delta\Delta H_r$ -Werte sind unabhängig vom Halogenalken-Radikalkation als Edukt.

Reaktion mit:	$\Delta\Delta H_r$ [kJ/mol] Substitutions- reaktion	$\Delta\Delta H_r$ [kJ/mol] Hydridtransfer- reaktion	$\Delta\Delta H_r$ [kJ/mol] Protonentransfer- reaktion
CH_3NH_2	- 49 ^a	- 133 ^b	- 45 ^a
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	- 66 ^a	- 166 ^b	- 58 ^a
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$	- 29 ^a	- 214 ^b	- 76 ^a
CH_3OH	+ 102 ^a	-	+ 100 ^a
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	- 15 ^b	- 76 ^b	- 22 ^b
CH_3SH	- 70 ^b	+ 9 ^b	- 19 ^b
<i>tert.</i> -Butylmethylether	-	-	+ 12 ^a
Trimethylsilylether	-	-	+ 7 ^a

^a $\Delta\Delta H_r$ bezogen auf die entsprechende Reaktion mit NH_3

^b $\Delta\Delta H_r$ bezogen auf die entsprechende Reaktion mit CH_3OH

Tabelle 12.5: Abgeschätzte Differenzen der Reaktionsenthalpien, $\Delta\Delta H_r$, der Substitutions- Hydridtransfer- und Protonentransferreaktion

Die Reaktionsenthalpien der Substitutions- und Protonentransferreaktion der Radikalkationen von 2-Chlorpropen, $\mathbf{1}^{\cdot+}$ und 2-Brompropen, $\mathbf{2}^{\cdot+}$, mit CH_3OH wurden auf diese Weise abgeschätzt und mit den durch *ab initio* Rechnungen berechneten Werte aus Kapitel 12.2 verglichen, um sicherzugehen, daß diese Abschätzung für diese Reaktionssysteme geeignet ist. Die abgeschätzten Reaktionsenthalpien für die Substitutions- und Protonentransferreaktion von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ oder $\mathbf{2}^{\cdot+}$ mit CH_3OH sind in den Tabellen 12.6a und 12.6b aufgeführt und stimmen gut mit den berechneten Werten (Kapitel 6.4) überein. Daher kann dieses Verfahren auf die übrigen Reaktionssysteme angewendet werden.

Reaktionssystem	ΔH_r [kJ/mol] (abgeschätzt)	ΔH_r [kJ/mol] (berechnet)
Substitutionsreaktion	+ 13	+24
Protonentransferreaktion	+ 13	+ 10

Tabelle 12.6a: Abgeschätzte Reaktionsenthalpien für die Substitutions- und Protonentransferreaktion von $\mathbf{1}^{\cdot+}$ mit CH_3OH

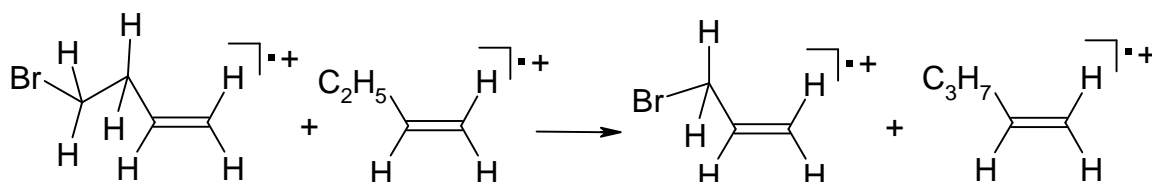
Reaktionssystem	ΔH_r [kJ/mol] (abgeschätzt)	ΔH_r [kJ/mol] (berechnet)
Substitutionsreaktion	- 8	- 12
Protonentransferreaktion	+ 23	+ 34

Tabelle 12.6b: Abgeschätzte Reaktionsenthalpien für die Substitutions- und Protonentransferreaktion von $\mathbf{2}^{\cdot+}$ mit CH_3OH

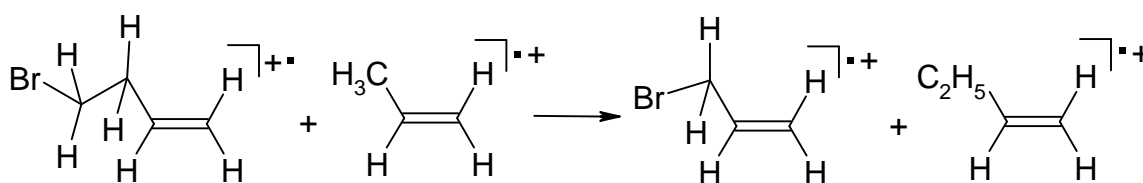
12.4 Isodesmische Reaktionen zur Abschätzung der vertikalen Ionisierungsenergien

Für die Abschätzung der vertikalen Ionisierungsenergien von 3,3,3-Trifluor-2-brompropen, **5**, 2-Brombut-2-en, **7**, und 1-Brombut-2-en, **8**, und 2-Chlorpropen, **1**, mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen wurden die vertikalen Ionisierungsenergien von den in Tabelle 12.7 aufgeführten Verbindungen verwendet. Die Daten wurden aus dem NIST-Webbok entnommen.^[162] Da für die meisten Verbindungen mehrere Werte aufgeführt sind, wurden für die hier durchgeführten Abschätzungen die gemittelten vertikalen Ionisierungsenergien verwendet.

Zur Prüfung, ob vertikale Ionisierungsenergien, IE_v , mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen abgeschätzt werden können, wurde die vertikale Ionisierungsenergie von 1-Brom-but-4-en durch die isodesmischen Reaktionen 19 und 20 mit 9,84 eV bzw. 9,98 eV abgeschätzt. Mittelt man bei Werte, so erhält man eine vertikale Ionisierungsenergie von $(9,91 \pm 0,07)$ eV, die praktisch gleich groß wie die experimentell bestimmte vertikale Ionisierungsenergie von **5** mit 9,9 eV^[162] ist. Somit ist die Abschätzung der vertikalen Ionisierungsenergie mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen eine geeignete Methode, wobei der Fehler kleiner als 0,1 eV ist.

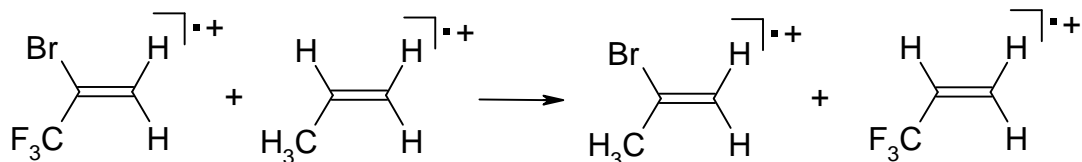


Schema 12.19: Isodesmische Reaktion 19



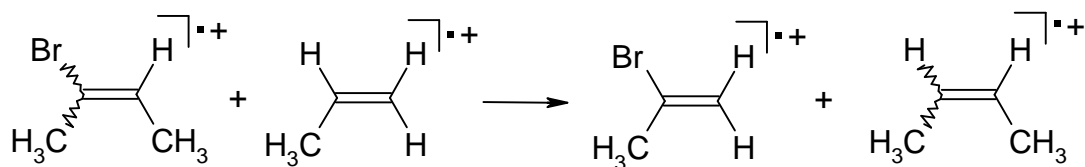
Schema 12.20: Isodesmische Reaktion 20

Die vertikale Ionisierungsenergie von 3,3,3-Trifluor-2-brompropen wurde mit Hilfe der isodesmischen Reaktion 21 mit 10,62 eV abgeschätzt. Obwohl die vertikale Ionisierungsenergie von 3,3,3-Trifluorpropen selbst ein abgeschätzter Wert ist, erklärt die abgeschätzte vertikale Ionisierungsenergie von **5** die hier durchgeführten Experimente gut.

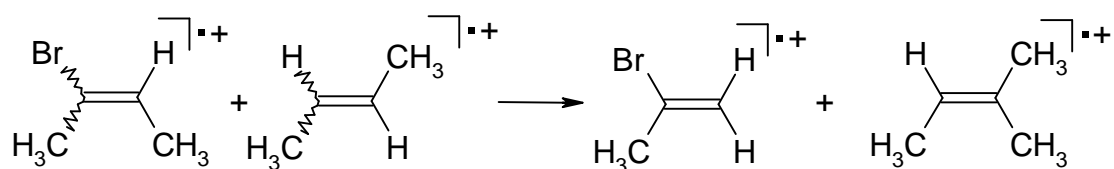


Schema 12.21: Isodesmische Reaktion 21

Die Abschätzung der vertikalen Ionisierungsenergie von (E)- und (Z)-2-Brombut-2-en, (**E**)-**7** und (**Z**)-**7**, erfolgte mit den isodesmischen Reaktionen 22 und 23. Für (**E**)-**7** ergibt sich eine vertikale Ionisierungsenergie von 9,00 eV und 8,98 eV (gemittelt 8,99 eV) und für (**Z**)-**7** eine vertikale Ionisierungsenergie von 8,95 eV und 8,93 eV (gemittelt 8,94 eV). Die durch die beiden isodesmischen Reaktionen erhaltenen Werte weichen nur um 0,02 eV ab, daher ist der Fehler klein.

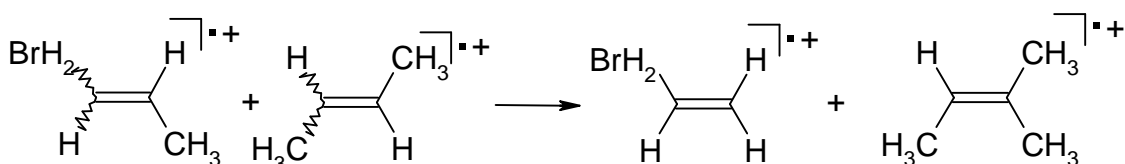


Schema 12.22: Isodesmische Reaktion 22

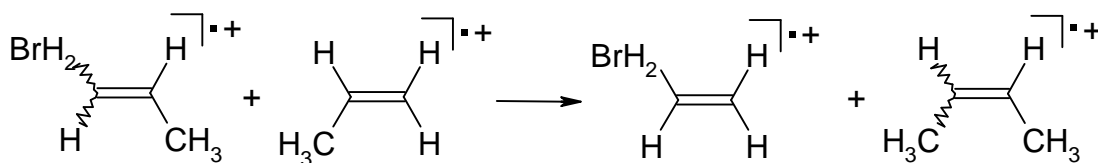


Schema 12.23: Isodesmische Reaktion 23

Die Abschätzung der vertikalen Ionisierungsenergie von (E)- und (Z)-1-Brombut-2-en, (**E**)-**8** und (**Z**)-**8**, erfolgte mit den isodesmischen Reaktionen 24 und 25. Für (**E**)-**8** ergibt sich eine vertikale Ionisierungsenergie von 9,41 eV und 9,43 eV (gemittelt 9,42 eV) und für (**Z**)-**8** eine vertikale Ionisierungsenergie von 9,46 eV und 9,48 eV (gemittelt 9,47 eV). Die durch die beiden isodesmischen Reaktionen erhaltenen Werte weichen nur um 0,02 eV ab, so daß der Fehler sehr klein ist.

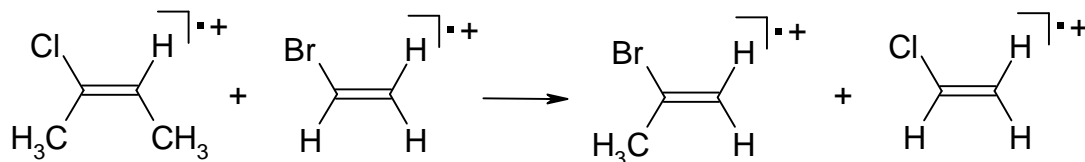


Schema 12.24: Isodesmische Reaktion 24



Schema 12.25: Isodesmische Reaktion 25

Die Abschätzung der vertikalen Ionisierungsenergie von 2-Chlorpropen, **1**, erfolgte mit der isodesmischen Reaktionen 26. Man erhält eine vertikalen Ionisierungsenergie von 9,89 eV



Schema 12.26: Isodesmische Reaktion 26


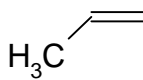
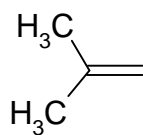
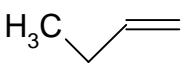
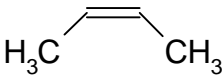
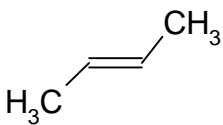
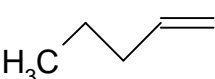
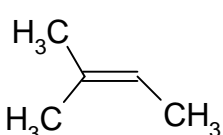
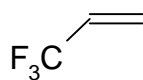
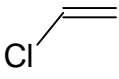
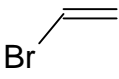
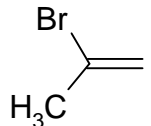
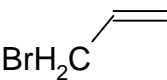
Verbindung	Vertikale Ionisierungsenergie ^[162] IE _v [eV]	Bemerkung
	10,50	
	9,91	
	9,42	gemittelt
	9,83	gemittelt
	9,28	gemittelt
	9,33	gemittelt
	9,61	gemittelt
	8,68	
	10,95 (abgeschätzt)	
	10,2	gemittelt
	9,89	gemittelt
	9,58	
	10,06	

Tabelle 12.7 : Vertikale Ionisierungsenergien IE_v ausgewählter
Verbindungen für die isodesmischen Reaktionen 19 - 26

13. Literaturverzeichnis

- [1] R. E. Blankenship, W. W. Parson, *Ann. Rev. Biochem.* **1978**, *47*, 635.
- [2] E. T. Kaiser, L. Kevan, *Radical Cations*, Interscience, New York, **1968**.
- [3] R. A. Forrester, K. Ishizu, G. Kothe, S.F. Nelson, H. Ohya-Nishiguchi, K. Watanabe, W. Wilker, *Organic Cation Radicals and Polyradicals*, Landolt Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Volume IX, Part d2, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1980**.
- [4] T. Shida, *Electronic Absorption Spectra of Radical Cations*, Elsevier Verlag, **1988**.
- [5] O. Hammerich, V. D. Parker, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1984**, *20*, 55.
- [6] T. Shida, E. Haselbach, T. Bally, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 180.
- [7] S. F. Nelsen, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 269.
- [8] H. D. Roth, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 343.
- [9] N. Bauld, D. J. Beldville, B. Hairirchian, K. T. Lorentz, R. A. Pabon, D. W. Reynolds, D. D. Wirth, H.-S. Chiou, B. K. Marsh, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 371.
- [10] H. D. Roth, M. L. Schilling, C. C. Wamser, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *106*, 5023.
- [11] S. Green, *Rev. Phys. Chem.* **1981**, *32*, 103.
- [12] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 224.
- [13] A. J. Maroulis, Y. Shigemitsu, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 535.
- [14] N. Kornblum, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *17*, 180.
- [15] G. C. Cahlwun, B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6870.
- [16] J. Mloch, E. Steckhahn, *Tetrahedron Letters* **1987**, *28*, 1081.
- [17] S. L. Mattes, S. Farid, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 80.
- [18] H. D. Roth, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6097.
- [19] H. D. Roth, *Topics in Current Chemistry*, Bd. 163, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, *Structure and Reactivity of Organic Radical Cations*, **1992**.
- [20] J.-M. Savéant, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 1-130.
- [21] J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1331.

- [22] M. Chanon M. L. Tobe, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 27.
- [23] R. A. Marcus, *Discuss. Faraday Soc.* **1960**, *29*, 21.
- [24] J. Marsh, *Advanced organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York **1985**.
- [25] M. Hanak, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 346.
- [26] Z. Rapport, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1969**, *7*, 1.
- [27] G. Modena, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 73.
- [28] L. R. Subramin, M. Hanak, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1465.
- [29] J. D. Roberts, W. C. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5034.
- [30] C.K. Ingold, *Structure and Mechanism Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1955**.
- [31] S. L. Craig, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6690-6699.
- [32] E. Uggerud, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1999**, 1459-1463.
- [33] H.-Fr. Grützmacher, H. Kuschel, *Org. Mass Spectrom.* **1970**, *3*, 605.
- [34] E. Illenberger, J. Momigny, *Gaseous Molecular Ions, Topics in Physical Chemistry*, Band 2, Steinkopff Verlag Darmstadt, Springer Verlag New York **1992**.
- [35] H. Budzikiewicz, *Massenspektrometrie*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge **1992**.
- [36] M. B. Comisarow, *Adv. Mass Spectrom.* **1980**, *8*, 1698.
- [37] A.G. Marshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 316.
- [38] N. M. M. Nibbering, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1984**, *32*, 1044.
- [39] N. M. M. Nibbering, *Adv. Mass Spectrom.* **1985**, *10*, 417.
- [40] D. A. Laude, Jr., C.L. Joklmann, R.S. Brown, D. A. Weil, C. L. Williams, *Mass Spectrom. Rev* **1986**, *5*, 107.
- [41] D. Thölmann, *Dissertation*, **1992**, Universität Bielefeld.
- [42] D. Thölmann, H.-Fr. Grützmacher, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, *117*, 415-440.
- [43] D. Thölmann, H.-Fr. Grützmacher, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *163*, 225-229.
- [44] D. Thölmann, H.-Fr. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3281-3287.

- [45] A. Nixdorf, *Dissertation*, **1997**, Universität Bielefeld.
- [46] D. Thölmann, D. Flottmann, H.-Fr. Grützmacher, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2349-2356.
- [47] A. Nixdorf, H.-Fr. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *119*, 6544-6551.
- [48] A. Nixdorf, H.-Fr. Grützmacher, *Eur. Mass. Spectrom.* **1999**, *5*, 93-100.
- [49] A. Nixdorf, H.-Fr. Grützmacher, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *195/196*, 533-544.
- [50] M. Büchner, H.-Fr. Grützmacher, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1799-1809.
- [51] S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3692.
- [52] A. Pross, S. S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 363.
- [53] A. Pross, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1192.
- [54] C. N. Hinshelwood, *The kinetic of chemical change in gaseous systems*, 3. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1933**.
- [55] R. A. Marcus, O. K. Rice, *J. Phys. Colloid Chem.* **1951**, 894.
- [56] R. A. Marcus, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3467.
- [57] H. B. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring, *Prod. Nat. Acad. Sci. U.S.A* **1952**, *38*, 667.
- [58] H. B. Rosenstock, M. Kraus, *Mass Spectrometry of Organic Ions*, (F.W. McLafferty, Ed.), Academic Press, New York, **1963**.
- [59] H. B. Rosenstock, M. Kraus, *Advances in Mass Spectrometry*, Pergamon Press, Oxford, Vol. 2, **1963**, 251.
- [60] H. B. Rosenstock, M. Kraus, *Advances in Mass Spectrometry*, The Institute of Petroleum, London, Vol. 4, **1968**, 523.
- [61] K. Levsen, *Fundamental Aspects of Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim **1978**.
- [62] W. J. Chesnavich, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8301.
- [63] W. J. Chesnavich, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **1977**, *66*, 2306.
- [64] W. J. Chesnavich, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1705.
- [65] C. L. Lifshitz, *Adv. Mass Spectrom.*, Heyden, London, **1977**, *7A*, 3.
- [66] L. Bass, W. J. Chesnavich, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5493.

- [67] G. H. Findenegg, *Statistische Thermodynamik*, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt **1985**.
- [68] R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, London, New York, **1978**.
- [69] W. J. Chesnavich, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8301.
- [70] R. Wolfgang, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 48.
- [71] G. Gioumouisis, D. P. Stevenson, *J. Phys. Chem.* **1958**, 29, 294.
- [72] T.F. Maran, W. H Hamill, *J. Phys. Chem.* **1963**, 39, 1413.
- [73] S. K. Gupta, E. G. Jones, A. G. Harrison, J. J. Myher, *Can. J. Chem.* **1967**, 54, 3107.
- [74] T. Su, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **1973**, 58, 3027.
- [75] J. V. Dungan, J. L. Magee, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 3103.
- [76] T. Su, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 5183-5185.
- [77] T. Su, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.* **1973**, 12, 347.
- [78] D. Thölmann, H.-Fr. Grützmacher, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2349-2356.
- [79] T. Su, M.T. Bowers, *Gas Phase Ion Chemistry*, (M. T. Bowers, Ed.), Vol. 1, Academic Press, London, **1979**.
- [80] T. Su, E. C. F. Su, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 3243.
- [81] K. Sakimoto, *Chem. Phys.* **1981**, 63, 419.
- [82] J. Tröe, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 122, 425.
- [83] R. A. Barker, D. P. Ridge, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 4411.
- [84] W. J. Chesnavich, T. Su, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 2641.
- [85] T. Su, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 2164.
- [86] W. E. Farneth, J. J. Braumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7891.
- [87] J. M. Jasinski, J. J. Braumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2906.
- [88] M. J. Pellerie J. J. Braumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5993.
- [89] J. B. Leudenslager, W. T. Huntress Jr., M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 61, 4600.

- [90] V. G. Anicich, J. B. Leudenslager, W. T. Huntress Jr., J. H. Futrell, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 4340.
- [91] G. H. Bearman, H. H. Harris, J. J. Leventhal, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4111.
- [92] M. Chau, M. T. Bowers, *Chem. Phys. Letters* **1976**, *44*, 490.
- [93] M. R. Flannery, P. C. Cosby, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 5494.
- [94] T. F. Moran, M. R. Flannery, P. C. Cosby, *J. Chem. Phys.* **1973**, *61*, 1261.
- [95] A. F. Hedrick, T. F. Moran, K. J. McCann, M. R. Flannery, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 24.
- [96] C.-Y. Lee, A. E. DePristo, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3512.
- [97] R. Marx, *Ionic Processes in the Gas Phase*, Reidel, Boston, **1984**, 67.
- [98] R. Marx, *Kinetics of Ion-Molecule Reactions*, Plenum, New York, **1978**, 103.
- [99] T. R. Govers, M. Gerard, R. Marx, *Chem. Phys.* **1977**, *23*, 411.
- [100] M. J. Lipeles, *Chem. Phys.* **1969**, *11*, 1252.
- [101] P. Ausloos, J. R. Eyler, S. G. Lias, *Chem. Phys. Letters* **1975**, *30*, 21.
- [102] M. R. McMillan, M. A. Coplan, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 3063.
- [103] I. Gaughhofer, L. Kevan, *Chem. Phys. Letters* **1972**, *16*, 492.
- [104] A. Jówko, M. Forys, B. Ö. Jonsson, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys.* **1979**, *29*, 249.
- [105] R. Marx, G. Mauclaire, R. Derai, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys.* **1983**, *47*, 155.
- [106] G. Mauclaire, R. Marx, R. Derai, *Chem. Phys. Letters* **1982**, *86*, 275.
- [107] R. Derai, S. Fenistein, M. Gerard-Ain, T. R. Govers, R. Marx, G. Mauclaire, C. Z. Profous, C. Sourisseau, *Chem. Phys.* **1979**, *44*, 65.
- [108] C. C. Han, J. L. Wilbur, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 887-893.
- [109] E. P. Grimsrud, G. Caldwell, S. Chowdhury, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4627.
- [110] D. E. Richardson, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3697.
- [111] J. Eyler, D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6130.
- [112] D. K. Phelps, J. R. Gord, B. S. Freiser, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4338.
- [113] E. P. Grimsrud, S. Chowdhury, P. Kebarle, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1059.

- [114] P. S. Drzaic, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 13.
- [115] S. F. Nelsen, D. T. Rumack, M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1373.
- [116] D. E. Richardson, C. Christ, P. Sharpe, J. R. Eyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3894.
- [117] W. J. Albery, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1980**, *31*, 227.
- [118] N. Sutin, *Inorg. Chem.* **1982**, *30*, 441.
- [119] N. Sutin, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 275.
- [120] N. Sutin, B. S. Brunshwig, *Mechanistic Aspects of Inorganic Reactions*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC, **1982**, 105.
- [121] R. Cannon, *Electron Transfer Reaction*, Butterworth, London, **1980**.
- [122] M. B. Comisarow, *Adv. Mass Spectrom.* **1980**, *8*, 1698.
- [123] A.G. Marshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 316.
- [124] N. M. M. Nibbering, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1984**, *32*, 1044.
- [125] N. M. M. Nibbering, *Adv. Mass Spectrom.* **1985**, *10*, 417.
- [126] D. A. Laude, Jr., C.L. Joklmann, R.S. Brown, D. A. Weil, C. L. Williams, *Mass Spectrom. Rev* **1986**, *5*, 107.
- [127] L. R. Anders, J. L. Beauchamp, R. C. Bunbar, J. D. Baldeschwieler, *J. Chem. Phys.* **1966**, *43*, 1062.
- [128] T. A. Lehmann, M. M. Bursey, *Ion Cyclotron Resonance Spectrometry*, Wiley Interscience, New York, **1976**.
- [129] M. B. Comisarow, A.G. Marshall, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *25*, 282.
- [130] M. G. Comisarow, A.G. Marshall, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 489.
- [131] M. G. Comisarow, A.G. Marshall, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1997.
- [132] M. G. Comisarow, A.G. Marshall, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *62*, 193.
- [133] H. Budzikiewicz, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 635.
- [134] S. Ghaderi, P. S. Kulkarni, E. B. Ledford, C. L. Wilkins, *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 2726.
- [135] C. L. Johlmann, D. A. Laude, R. S. Brown, C. L. Wilkins, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 426.
- [136] P. Kofel, *Dissertation* **1987**, Universität Bremen.

- [137] A. G. Marshall, F. R. Verdun, *Fourier transform spectroscopy in NMR, optical and mass Spectrometry* Elsevier Amsterdam, **1990**.
- [138] M. B. Comisarow, A. G. Marshall, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 110.
- [139] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Deutsche Auflage, VCH, Weinheim, **1988**.
- [140] M. Wang, A. G. Marshall, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 341.
- [141] A. G. Marshall, M. B. Comisarow, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4434.
- [142] P. Caravatti, M. Allemann, *Org. Mass Spectrom.* **1991**, *26*, 514-518.
- [143] A. G. Marshall, D. C. Roe, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 1581.
- [144] R. Schmid, V. N. Sapunov, *Non-Formal Kinetics*, Verlag Chemie, Weinheim. **1982**.
- [145] H-H. Büker, *Dissertation*, **1992**, Universität Bielefeld, 51.
- [146] D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, *115*, 95-110.
- [147] A. J. Chalk, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7573-7578.
- [148] J. Simons, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1017.
- [149] C. Gonzales, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
- [150] T. H. Dunning, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 344.
- [151] J. Baker, *J. Comp. Chem.* **1986**, *7*, 385.
- [152] H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* **1982**, *3*, 214.
- [153] R. W. Kunz, *Molecular Modelling für Anwender*, Teubner Studienbücher, Chemie Stuttgart, **1991**.
- [154] K. Müller, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1.
- [155] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1996**, 272-277.
- [156] A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988** A *38*, 3098.
- [157] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev B* **1988**, *37*, 785.
- [158] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- [159] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.

- [160] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley, & Sons, Inc., **1986**.
- [161] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper and Row, New York, **1976**.
- [162] NIST Chemistry Webbook, *Nist Standard Reference Database February 2000*, No. 69, Release (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).
- [163] *NIST Positive Ion Energetics Database*, Vers. 1.1, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (USA), **1989**.
- [164] H. Zipse, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11798-11806.
- [165] G. Bouchoux, J. Y. Salpin, D. Leblanc, *Int. J. Mass Spectrom. Proc.* **1996**, *153*, 37-48.
- [166] V. D. Parker, Y. T. Chao, G. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11390-11394.
- [167] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [168] M. J. S. Dewar, K. M. Dieter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8075-8086.
- [169] D. M. Myton R. J. O'Brien, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1201-1205.
- [170] A. D. Allen, T. T. Tidwell, *Advances in Carbocation Chemistry*, Volume 1, JAI Press Inc., **1989**, 1-44.
- [171] S. Tajima, S. Tobita, M. Mitani, K. Akuzawa, H. Sewada, M. Nakayama, *Org. Mass. Spec.* **1991**, *26*, 1023.
- [172] S. Tajima, M. Iizuka, S. Tobita, M. Mitani, H. Sewada, T. Matsumoto, *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* **1993**, *109*, 55.
- [173] J. Hrušák, D. Schröder, T. Weiske, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2015.
- [174] M. Carbin, L. Conte, G. Gambaretto, S. Catinella, P. Traldi, *Org. Mass. Spec.* **1992**, *27*, 1248.
- [175] S. Tajima, T. Shirai, S. Tobita, N. M. M. Nibbering, *Org. Mass. Spec.* **1993**, *28*, 473.
- [176] D. Schröder, I. Oref, J. Hrušák, T. Weiske, E. Nikitin, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4609-4620.
- [177] T. M. Sack, D. L. Miller, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6795-6800.
- [178] Y. Wang, J. M. Tanko, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8201-8208.
- [179] E. G. Jones, A. G. Harrison, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 3119-3128.

- [180] T. B. McMahon, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 593-598.
- [181] D. J. McAdoo, G. Zhao, M. S. Ahmed, C. E. Hudson, C. S. Giam, *Org. Mass Spectrom.* **1994**, *29*, 428.
- [182] J. R. Cao, M. George, J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **1991**, *26*, 481.
- [183] D. J. McAdoo, G. Zhao, M. S. Ahmed, C. E. Hudson, C. S. Giam, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1990**, *100*, 579.
- [184] A. Nixdorf, H.-Fr. Grützmaier, *Chem. Eur. J.* in Druck.
- [185] Y. Ikezoe, S. Matsuoka, M. Takebe, A. Viggiano, *Gas phase ion-molecule reaction rate constants through 1986*, Maruzen, Tokio **1987**.
- [186] R. Thomas, J. Barrassin, A. Barassin, *Int. J. Mass Spectrom Ion Phys.* **1981**, *41*, 95.
- [187] T. Clark, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 96-98.
- [188] J. C. Morrow, T. Baer, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6567-6571.
- [189] G. P. Nagy, J. C. J. Tynne G. A. Harrison, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 3609.
- [190] X. Li, J. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5586-5592.
- [191] T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 3rd Ed., Harper and Row, New York, **1987**.
- [192] C. Matthias, D. Kuck, *Org. Mass Spectrom.* **1993**, *28*, 1073.
- [193] C. Matthias, K. Weniger and D. Kuck, *Eur. Mass Spectrom.* **1995**, *1*, 445.
- [194] K. Weniger, M. Jost and H.-F. Grützmaier, *Eur. Mass Spectrom.* **1999**, *5*, 101.
- [195] Z. Karpas and M. Meot-Ner, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1859.
- [196] H.-E. Audier, D. Berthomieu and T.H. Morton, *J. Org. Chem.* **1995** *60*, 7198.
- [197] D. Berthomieu, H.-E. Audier, *Eur. Mass Spectrom.* **1997**, *3*, 19.
- [198] Zahlreiche Informationen und Literaturhinweise finden sich auf der Internetseite vom *National Water-Quality Assessment (NAWQA)* Program der U.S. Geological Survey (USGS): <http://sd.water.usgs.gov/nawqa/vocns/>, **2000**.
- [199] Y. Apeloig, *The chemistry of organic silicon compounds*, Part 1 (Eds. S. Patai and Z. Rappoport), Wiley & Sons, Chichester, Chap. 2, **1989**.
- [200] A. G. Harrison, *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, CRC Press, Boca Raton, Fl., **1992**.

- [201] J. A. Stone, *Mass Spectrom. Rev.* **1997**, *16*, 25.
- [202] H. Grützmacher, C. M. Marchand, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 287.
- [203] G. Frenking, S. Fau, C. M. Marchand, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6648.
- [204] E. Uggerud, L. Bache-Andreassen, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1917.
- [205] M. Aschi, M. Attina, F. Cacace, *Angew. Chem./ Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1589.
- [206] M. Aschi, M. Attina, and F. Cacace, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12832.
- [207] G. Sini, G. Ohanessian, P. C. Hiberty and S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1407.
- [208] Z. Szilàgyi and K. Vékey, *Eur. Mass. Spectrom.*, **1995**, *1*, 507.
- [209] Microcal Origin 5.0, Microcal Software Inc., Northampton MA 01060 USA, **1997**.
- [210] M. Allemann, H. Kellerhals and K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1983**, *46*, 139-142.
- [211] XMASS(TM) 4.0.1, Bruker Daltonics, Bruker Spectrospin AG, Bruker Analytische Messtechnik GmbH, **1997**.
- [212] P. Kofel, M. Allemann, H. Kellerhals, K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1985**, *65*, 97-103.
- [213] K. Levenberg, *Quart. Appl. Math.* **1944**, *2*, 164.
- [214] D. Marquardt, *SIAM J. Appl. Math.* **1963**, *11*, 431.
- [215] J. E. Bartmess and R. M. Georgiadis, *Vacuum*, **1983**, *33*, 149.
- [216] V. G. Anicich, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, *22* [No. 6], 1506.
- [217] K. J. Miller and J. A. Savchik, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7206-7213.
- [218] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez,

- M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [219] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.
- [220] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [221] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209.
- [222] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163.
- [223] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theo. Chim. Acta.* **1973**, *28*, 213.
- [224] H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* **1982**, *3*, 214.
- [225] H. B. Schlegel, *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*, Ed. J. Bertran, Kluwer Academic, The Netherlands, **1989**, 33.
- [226] H. B. Schlegel, *Modern Electronic Structure Theory*, Ed. D. R. Yarkony (World Scientific Publishing, Singapore, **1995**).
- [227] C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
- [228] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 571.
- [229] R. McWeeny, G. Dierksen, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4852.
- [230] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
- [231] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.
- [232] R. C. Binning Jr., L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 1206.
- [233] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning Jr., L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104.
- [234] M. P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 511.
- [235] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
- [236] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- [237] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [238] K. A. Peterson, D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7410.
- [239] A. Wilson, T. van Mourik, T. H. Dunning Jr., *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, *388*, 339.
- [240] S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics : Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*, Wiley, New York, **1976**.

