

Kapitel 1

Einleitung und Problemstellung

Die Aufklärung chemischer Reaktionen auf molekularer Ebene ist ein Hauptanliegen der modernen Physikalischen Chemie. Cluster, die in einem Überschallstrahl erzeugt werden, sind geeignete Reaktionssysteme zur Untersuchung von Solvationseffekten, Solvationsstrukturen, Übergangszuständen, Energieverteilungen und Potentialhyperflächen von Reaktionen [1]. Diese Molekülcluster werden durch geringe intermolekulare Bindungsenergien (0.3–1 eV) und großen intermolekularen Bindungsabständen (3–5 Å) charakterisiert. Dagegen liegen bei *echten* chemischen Bindungen diese Werte im Bereich von 4 eV, bzw. 1.5 Å [2].

Das Studium von Molekülclustern stellt damit eine Bindeglied zwischen der Gasphase und der kondensierten Phase dar.

Eine wichtige Reaktionsklasse in der Chemie der kondensierten Phase stellen die nucleophilen Substitutions-Reaktionen von Aromaten dar. Dabei treten in vielen Fällen aromatische Radikalkationen als reaktive Spezies auf. Diese radikalischen Kationen können unter anderem durch photochemische Umsetzungen [3], durch elektrochemische Oxidationen [4] oder durch Einsatz starker Oxidationsmittel [5, 6] entstehen. Die Erforschung dieser Reaktionsmechanismen in kondensierter Phase gestaltet sich jedoch in der Regel sehr schwierig, da Ladungstransfer-Reaktionen in Lösungen sehr komplex sind. Oft sind mehrere Elektronen-Transferschritte beteiligt. Nebenreaktionen und geringe Ausbeuten komplizieren darüberhinaus die Untersuchungen [7]. Laserspektroskopische Untersuchungen von *jet*-gekühlten Clustern liefern dagegen detaillierte Informationen über die Struktur und das dynamische Verhalten dieser Molekülcluster.

Daraus lassen sich wesentliche Beiträge zum grundsätzlichen Verständnis der zwischenmolekularen Wechselwirkungen ableiten [8, 9].

Brutschy und seine Mitarbeiter [10, 11, 12] konnten zeigen, daß Cluster ideal geeignet sind, um den Reaktionsmechanismus nucleophiler Substitutionsreaktionen (S_N) mit einem mikroskopischen Ansatz zu untersuchen [13]. Durch laser-spektroskopische Experimente konnte nachgewiesen werden, daß bestimmte Reaktionen erst ablaufen, wenn eine definierte kritische Anzahl von Solvatmolekülen vorhanden ist [14, 15]. Weiterhin läßt sich aus den bimolekularen S_N -Reaktionen schließen, daß eine neue Bindung aufgebaut wird, während ein Atom oder Molekül, sowie evtl. weitere Solvatmoleküle abgedampft werden [16, 17].

Neben diesen spektroskopischen Methoden wurden in den letzten Jahren effiziente *ab initio*-Algorithmen entwickelt, die den Wissenschaftler in die Lage versetzen, verlässliche Aussagen über Struktur und Energetik von *van der Waals*-Clustern zu treffen. Diese theoretische Behandlung des Molekülclusteraufbaus wurde erst durch den immer fortwährenden Anstieg von Rechner-Ressourcen ermöglicht [18]. *Scientific computing* erlaubt die Vorhersage und Interpretation von experimentellen Ergebnissen. Ein Vergleich der theoretischen Beschreibungen mit den experimentellen Daten führt daher zu einem besseren Verständnis der Molekülcluster.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, detaillierte Informationen sowohl über die Größe, als auch über die Struktur von Clustern zu erhalten, in denen nucleophile Substitutionsreaktionen ablaufen. Dazu sollen experimentelle und theoretische Untersuchungen an *van der Waals*-Aggregaten durchgeführt werden. In einer Überschall-expansion sollen gemischte Cluster der Difluorbenzole und Ammoniak erzeugt werden. In diesen reaktiven Aggregatsystemen sollen mit Hilfe der resonanten Zweiphotonenionisation nucleophile Substitutionsreaktionen und die dabei auftretenden Solvatationseffekte untersucht werden. Anhand der beobachteten charakteristischen Spektren kann eine auftretende Größenselektivität der Reaktionen nachgewiesen werden. Es sollen hierbei nur kleine Cluster mit wenigen Solvatmolekülen betrachtet werden, die als Modellsysteme für kalte Lösungen, Festkörper oder Aerosole dienen können [19].

Als weitere Aufgabe dieser Arbeit sollen *ab initio*-Berechnungen zur Strukturbestimmung der *van der Waals*-Cluster durchgeführt werden. Mit den daraus

erhaltenen geometrischen Strukturen, der im Molekularstrahl vorhanden Clustersomere, sollen erstmals auch Aussagen zur Speziesselektivität dieser Substitutionsreaktionen abgeleitet werden. Durch den Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Resultaten der quantenchemischen Berechnungen, werden neue Erkenntnisse zum Reaktionsverhalten und Reaktionsmechanismus der Clustersysteme erwartet.

Abschließend sollen die ermittelten Resultate der Difluorbenzole den bereits vorhandenen experimentellen Ergebnissen des Systems Chlorfluorbenzol/Ammoniak [15, 20] vergleichend gegenübergestellt werden. Fluor und Chlor üben als Substituenten formal gleiche induktive als auch Resonanzeffekte auf den aromatischen Ring aus. Dennoch zeigen die Radikalkationen dieser Clustersysteme mit den verschiedenen Halogenen völlig verschiedene Reaktivitäten. Um das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Fluor- und Chlorsubstituenten diskutieren zu können, müssen daher weitere *ab initio*-Strukturoptimierungen am System Chlorfluorbenzol/Ammoniak durchgeführt werden.

Ein Vergleich dieser beiden charakteristischen Systeme ermöglicht Schlußfolgerungen über Stabilität und Struktur der entstehenden kationischen heterogenen Molekülcluster.

