

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden laserspektroskopische Untersuchungen und umfangreiche quantenchemische *ab initio*-Rechnungen an Dihalogenbenzol/Ammoniak-Aggregaten durchgeführt. In den Experimenten wurden nucleophile ipso-Substitutionsreaktionen und deren Abhängigkeiten von der Clustergröße untersucht. Isotopenabhängige Messungen wurden zur Aufklärung der Abgangsgruppen durchgeführt. Um feststellen zu können, ob die Ringposition der Substituenten Einfluß auf die Aggregatstruktur ausübt, wurden Strukturoptimierungen der neutralen und kationischen meta-, ortho- und para- (1:2)-Difluorbenzol/Ammoniak-Cluster durchgeführt. Aufgrund der Reaktionsunterschiede der Fluor- und Chlorsubstituenten in den (1:1)-Aggregaten wurden die neutralen und kationischen (1:1)-Clusterstrukturen von meta-Difluorbenzol/Ammoniak und meta-Chlorfluorbenzol/Ammoniak berechnet und gegenübergestellt. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Die Systeme meta-DFB/NH<sub>3</sub>, ortho-DFB/NH<sub>3</sub> und para-DFB/NH<sub>3</sub> zeigen nach ihrer Ionisation annähernd identisches Reaktionsverhalten. Eine Reaktivitätsabhängigkeit von der Substituentenstellung am aromatischen Solvens-Kation konnte nicht festgestellt werden.
2. Die (1:2)<sup>+</sup>-Aggregate zeigen zwei signifikante Relaxationskanäle. In dem ersten Kanal findet ein Fragmentationsprozeß statt, in dem (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> und das entsprechende 1,*n*-Difluorbenzol entstehen. Der Mechanismus besteht in einem dissoziativen Elektronentransfer. Der zweite Prozeß ist eine bimo-

lekulare Intracluster-Substitutionsreaktion, die erst stattfindet, wenn die kritische Clustergröße von einem 1,*n*-Difluorbenzol verbunden mit zwei NH<sub>3</sub>-Molekülen erreicht wird. Diese Reaktion führt zur Bildung eines 1,*n*-Fluoranilin-Kations und der Abgangsgruppe HF. Beide Reaktionsprodukte weisen die gleichen charakteristischen Absorptionen auf, wodurch nachgewiesen ist, daß sie aus einem einzigen kationischen *precursor*-Aggregat entstehen müssen.

3. Für alle DFB-Isomere zeigt ein auf der Ionenmasse von (1:2)<sup>+</sup> aufgenommenes R2PI-Spektrum ein sehr breites, wenig strukturiertes Absorptionsmuster. Zum einen ist dies auf vdW-Fragmentationen von gemischten Aggregaten 1,*n*-DFB/(NH<sub>3</sub>)<sub>*n*</sub><sup>+</sup> mit *n* ≥ 3 zurückzuführen. Zum anderen ist von einem näherungsweise quantitativen Reaktionsverhalten der kationischen (1:2)<sup>+</sup>-Cluster auszugehen. Aufgrund der hohen Reaktionsausbeuten werden eventuell in geringer Intensität vorhandene scharfe (1:2)-Resonanzen vom starken Signaluntergrund verdeckt. Eine genaue Ausbeutenbestimmung der beiden Relaxationskanäle wird damit unmöglich. Eine Optimierung des Molekularstrahls in der Weise, daß nur noch gemischte Aggregate mit ein und zwei Solvatmolekülen vorhanden sind, läßt sich aber nur sehr unzureichend erzielen [15].

Die R2PI-Spektren größerer gemischter Cluster mit drei und mehr NH<sub>3</sub> werden in dieser Arbeit nicht gezeigt, da sie nur sehr breite und unstrukturierte Absorptionsbanden besitzen. Eine Charakterisierung dieser Spektren ist damit nicht möglich. Wie aus Experimenten zu Elektronen-Transfer-Reaktionen aber bekannt ist [2], findet in größeren Aggregaten hauptsächlich dET und vdW-Fragmentation zu kleineren gemischten Clustern statt. Dieses allgemeine Phänomen läßt sich damit erklären, daß mit zunehmender Anzahl der Solvatmoleküle das IP dieser Solvatsubcluster stark erniedrigt wird und der Elektronentransfer schnell und effizient abläuft.

4. Für alle berechneten neutralen Clustersysteme wurden jeweils mehrere Aggregatisomere gefunden. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen wurden keine elementaren Unterschiede zwischen den reaktiven kationischen (1:2)<sup>+</sup>-Strukturen nachgewiesen. Meta-, ortho- und para-DFB

weisen äquivalente *Wheland*-Strukturen auf, in der die Ammoniakmoleküle jeweils als Dimer-Clustersubereinheit angeordnet sind. Dabei liegt das zweite, über eine Wasserstoffbrücke gebundene  $\text{NH}_3$ , nicht wie vermutet über dem  $\pi$ -System, sondern zeigt vom Aromaten weg.

5. Die quantenmechanischen *ab initio*-Geometrieoptimierungen liefern für das neutrale (1:1)-Clustersystem meta-DFB· $\text{NH}_3$  eine einzige Struktur. In Übereinstimmung mit den energetisch stabilsten neutralen (1:2)-Isomeren ist der Ammoniak wiederum in der Ebene des Aromaten angeordnet.  $\text{NH}_3$  ist hierbei über zwei Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Fluorsubstituenten an den Aromaten gebunden. Die kationischen (1:1)<sup>+</sup>-Aggregaten weisen dagegen keine, für die chemische Reaktivität entscheidenden, *Wheland*-Strukturen auf.
6. Um die unterschiedlichen Reaktivitäten von Chlor- und Fluorsubstituenten vergleichen zu können, wurden weitere Geometrieoptimierungen am (1:1)-System meta-Chlorfluorbenzol· $\text{NH}_3$  durchgeführt. Aus den Berechnungen der neutralen Cluster resultierte auch in diesem Fall eine *in plane*-Anordnung des  $\text{NH}_3$  zwischen den Halogensubstituenten. Im Gegensatz zu dem difluorsubstituierten System existieren vom kationischen (1:1)<sup>+</sup>-meta-ClFB· $\text{NH}_3$  auch stabile *Wheland*-Komplexe. In Übereinstimmung mit den spektroskopischen Resultaten wurden damit für alle betrachteten reaktiven Clustersysteme kationische *Wheland*-Komplexe als reaktive Intermediate der  $\text{S}_\text{N}$ -Reaktionen gefunden.

Die Rechnungen zeigen, daß zum Verständnis von chemischen Reaktionen nicht nur die Größenabhängigkeit (*size selectivity*), sondern auch die Abhängigkeit von der Aggregatstruktur (*species selectivity*) berücksichtigt werden muß. Damit konnten in dieser Arbeit erstmals experimentelle Ergebnisse zur chemischen Reaktivität verschiedener Strukturisomere mit theoretischen *ab initio*-Rechnungen verglichen werden.

