

Kapitel 6

Ergebnisse

Untersucht wurden die drei Strukturisomere des Difluorbenzols. Die vorliegende Arbeit gliedert sich zum einen in einen theoretischen Teil und zum anderen in einen experimentellen Teil. In dem theoretischen Teil wurden quantenmechanische *ab initio*-Berechnungen durchgeführt. Dieses Verfahren dient zur Strukturbestimmung der molekularen Aggregate im elektronischen Grundzustand. Informationen über die Anzahl und die Geometrien der an den Reaktionen beteiligten Aggregat-Isomeren können somit erhalten werden. Durch sukzessiven Aufbau einer Solvathülle um den aromatischen Chromophor wird die mikroskopische molekulare Solvatation und der Einfluß dieser Solvatmoleküle auf die molekularen Wechselwirkungen aufgeklärt werden. Die so erhaltenen neutralen und kationischen Strukturen des S_0 -Zustands liefern eine Fülle von Informationen zur Interpretation des Reaktionsverhaltens und zur Bestimmung der Bindungsverhältnisse.

Die Experimente zu den nucleophilen Substitutionsreaktionen in heterogenen Clustern wurden mittels der resonanten Zwei-Photonen-Ionisation (R2PI) durchgeführt. Neben den Reaktionsprodukten können so auch deren ionische *precursor*-Aggregate detektiert werden.

6.1 Meta-Difluorbenzol

6.1.1 Geometrien der meta-Difluorbenzol·NH₃ - und meta-Difluorbenzol·(NH₃)₂-Cluster

Die *ab initio*-Berechnungen in dieser Arbeit wurden jeweils unter Berücksichtigung aller Freiheitsgrade des Komplexes durchgeführt. Um die Strukturen der neutralen und ionischen Komplexe zu berechnen wurde folgende Vorgehensweise angewandt: zunächst wurden alle Strukturen mit den relativ kleinen Basissätzen HF/3-21G**, bzw. UHF/3-21G** berechnet. Die so erhaltenen Geometrien wurden anschließend mit den Basissätzen HF/6-31G**, bzw. UHF/6-31G** geometrieoptimiert. Hierbei ist weitgehend Übereinstimmung zwischen den erhaltenen Strukturen beider Basissätze erhalten worden.

Die Berechnungen zeigen verschiedene Grundzustands-Isomere in neutralen und kationischen 1:1- und 1:2-Aggregaten. Die Ergebnisse werden mit den entsprechenden MP2-Energiewerten in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Komplex	Typ	SCF-Energie	MP2-Energie	^{a)} ΔE(MP2) (cm ⁻¹)
		6-31G**	6-31G**	
meta-DFB·(NH ₃)	<u>1</u> in plane	-484.6129893	-485.9141453	-
meta-DFB·(NH ₃) ⁺	<u>2</u> on top	-484.339749	-485.5904313	-
	<u>3</u> in plane	-484.339763	-485.5901571	60
	<u>4</u> in plane	-484.338631	-485.5892254	265
	<u>5</u> in plane	-484.3375887	-485.587466	486
meta-DFB·(NH ₃) ₂	<u>6</u> in plane	-540.8162538	-542.311406	-
	<u>7</u> on top	-540.8146264	-542.3044903	1518
	<u>8</u> in plane	-540.8122896	-542.3020272	2058
meta-DFB·(NH ₃) ₂ ⁺	<u>9</u> on top	-540.5849467	-542.0176145	-

Tabelle 6.1: *Ab initio*-Energien der berechneten meta-Difluorbenzol/NH₃ - und meta-Difluorbenzol/(NH₃)₂-Aggregate in Hartrees. ^{a)}Die Energiedifferenzen beziehen sich jeweils auf das energetisch stabilste Isomer.

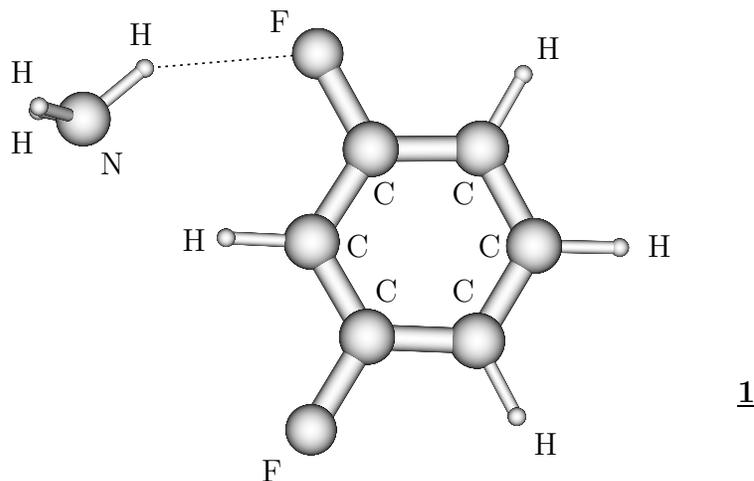


Abbildung 6.1: Struktur des neutralen 1:1 Komplexes m-DFB·NH₃ (1) nach HF/6-31G**.

1:1-Aggregate

Aus den Berechnungen geht hervor (Tabelle 6.1), daß nur eine stabile Struktur 1 für den neutralen 1:1-Komplex (meta-DFB·NH₃) existiert. Die Struktur ist in Abb. 6.1 dargestellt; sie wird im folgenden mit *in plane* bezeichnet, da das Stickstoffatom des Ammoniaks in der Ebene des aromatischen Ringes liegt. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs ist zum Wasserstoffatom, das zwischen den beiden Fluorsubstituenten liegt, ausgerichtet; ein H-Atom des Ammoniaks zeigt in Richtung eines Fluorsubstituenten.

Die intermolekularen Abstände betragen für N···H-C 3.34 Å und für F···H-N 3.53 Å und zeigen damit typische Werte für Wasserstoffbrückenbindungen. C-H···N und N-H···F stellen keine linearen Wasserstoffbrücken dar, sondern sind vielmehr vergleichbar mit der Bindung im (NH₃)₂-Dimer [78, 79] und in den von Kleinermanns *et al.* beschriebenen Phenol·(NH₃)_n-Aggregaten [19, 117]. Ebenso wurden in den Systemen Phenol·(H₂O)_n (n=1–5), 2-Naphthol·(H₂O) und para-Cresol·(H₂O) vergleichbare neutrale planare Aggregatstrukturen gefunden [74, 92, 94, 118, 119]. Zur Berechnung dieser Strukturen wurden äquivalente *ab initio*-Verfahren verwendet.

Die Berechnungen für die kationischen 1:1-Aggregate ergaben eine Potential-

Energiefläche mit vier Minima, die den Struktur-Isomeren **2**, **3**, **4** und **5** zugeordnet werden. Die Strukturen der kationischen 1:1-Komplexe (meta-DFB·NH₃)⁺ werden in Abb. 6.2 dargestellt. In ihnen ist die positive Ladung jeweils im π -System von meta-Difluorbenzol lokalisiert.

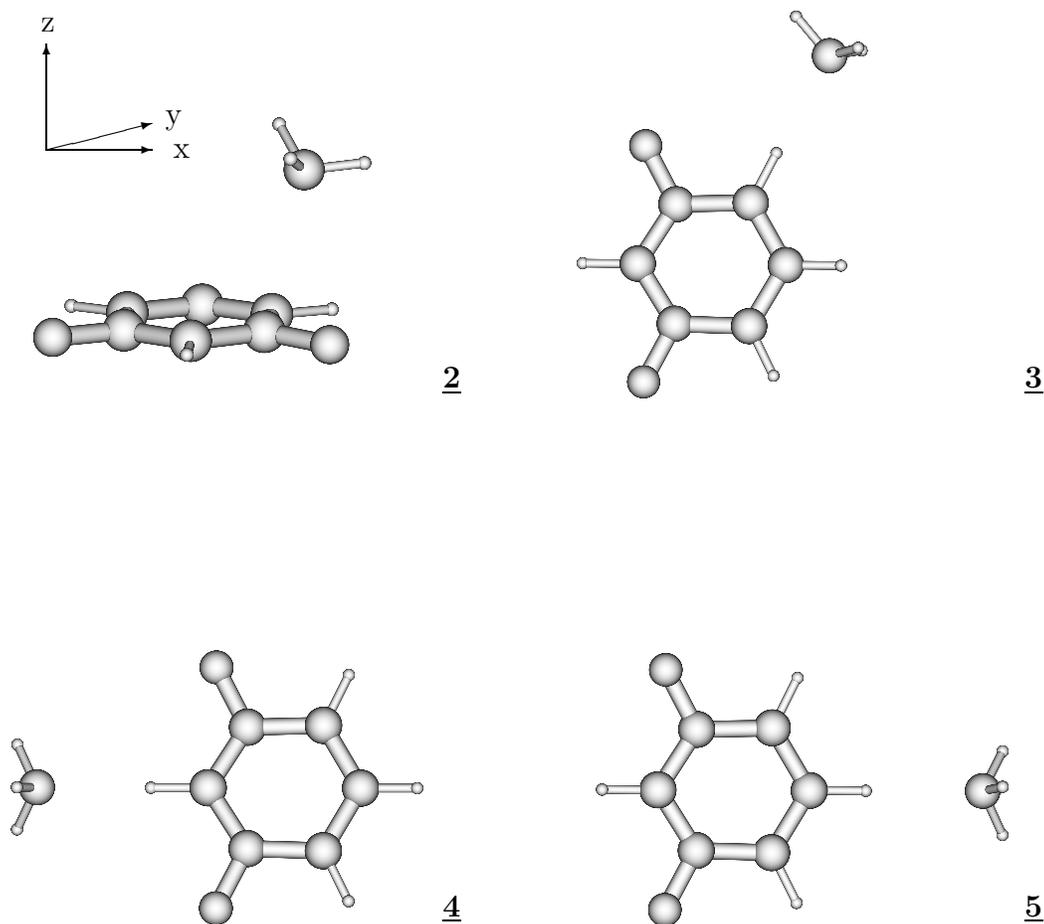


Abbildung 6.2: Strukturen der kationischen 1:1 Komplexe (m-DFB·NH₃)⁺ (**2**, **3**, **4** und **5**) nach UHF/6-31G^{**}. Zur besseren Übersichtlichkeit werden hier und in den folgenden Abbildungen der berechneten Molekülcluster die einzelnen Atome nicht beschriftet.

Das Isomer **2** besitzt eine *on top*-Struktur, in der der Stickstoff des Ammoniaks oberhalb des aromatischen Kations angeordnet ist und das freie Elektronenpaar zum positiv geladenen π -System zeigt. In dieser Struktur stellen Dipol-Dipol- und Ionen-Dipol-Kräfte die entscheidenden Wechselwirkungen dar.

Die drei weiteren Minima **3**, **4** und **5** entsprechen *in plane*-Strukturen des Dimerkations. Diese Strukturen haben das gemeinsame Merkmal, daß das freie Elektronenpaar des Ammoniakstickstoffs, welches in der Ebene des Aromaten liegt, jeweils zu einem aromatischen Wasserstoff 2, 5 oder 6 des 1,3-Difluorbenzolkations ausgerichtet ist. Die Wasserstoffbrückenbindungen C-H \cdots N sind jeweils linear angeordnet und unterscheiden sich in ihren Abständen von 3.32 Å in **3** nach 3.24 Å in **5** und **4** nur gering.

Bindungsenergien

Die HF-Stabilisierungsenergien (BE) wurden zunächst als Differenz der Energien der Gesamtsysteme ABC und der Einzelsysteme A, B und C berechnet (für die (1:1)-Aggregate wurde dementsprechend die Einzelsysteme A und B und das Gesamtsystem AB verwendet):

$$BE_{ABC} = E_{ABC} - E_A - E_B - E_C \quad (6.1)$$

Um dynamische Elektronen-Korrelationseffekte zu berücksichtigen, wurden *single point*-Energieberechnungen der Hartree-Fock optimierten Strukturen nach Møller-Plesset-Störungsrechnungen zweiter Ordnung (MP2/6-31G**) durchgeführt. Darüber hinaus ist es wichtig, bei durch Wasserstoffbrücken gebundenen Clustern (typische Bindungsstärken 3 bis 6 kcal/mol) den Basissatzüberlagerungsfehler (*basis set superposition error*, BSSE) abzuschätzen [74, 94]. Die Verwendung des relativ kleinen 6-31G**-Basissatzes führt zu einem großen BSSE und damit zu einer Überschätzung der Bindungsenergien. Der BSSE resultiert hierbei aus einer virtuellen Stabilisierung der Cluster, da jedes Monomer des Clusters allein durch die Anwesenheit der Basissätze der anderen Monomereinheiten stabilisiert wird. Der BSSE ist damit die Energie, die aufgebracht werden muß, um die optimale Geometrie der isoliert betrachteten Moleküle in deren Geometrie im Cluster zu überführen [120]. Durch die Verwendung der *full counterpoise procedure* von Boys und Bernardi kann der BSSE abgeschätzt werden [95]. Hierbei wurde die Energie jedes Monomers zum einen mit den Basisfunktionen (MP2/6-31G**) des ganzen Clusters (*Energie 1*) und zum anderen mit den

Basisfunktionen (MP2/6-31G**) der isolierten Monomere (*Energie 2*) berechnet. Der BSSE ist die Differenz der erhaltenen Energien 1 und 2:

$$E(BSSE)_{ABC} = \overbrace{E_A + E_B + E_C}^{\text{Energie 1}} - \overbrace{E_{A_{ABC}} - E_{B_{ABC}} - E_{C_{ABC}}}^{\text{Energie 2}} \quad (6.2)$$

E_X (X=A,B,C) bezeichnet die Energie der Clusterfragmente X beim Verwenden der Basisfunktionen der isolierten Einheit X; $E_{Y_{ABC}}$ ist die Energie der Fragmente Y, wenn alle Basisfunktionen des ganzen Clusters berücksichtigt werden. Bei der Berechnung des BSSE für die kationischen Cluster wurden jeweils das aromatische Monomer als Kation betrachtet und die NH₃-Einheiten als neutrale Monomere betrachtet.

$$E(BSSE)_{ABC^+} = \overbrace{E_{A^+} + E_B + E_C}^{\text{Energie 1}} - \overbrace{E_{A^+_{ABC}} - E_{B_{ABC}} - E_{C_{ABC}}}^{\text{Energie 2}} \quad (6.3)$$

Um die so erhaltenen intermolekularen Bindungsenergien mit experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können, müssen die berechneten Werte noch um die Differenzen der Nullpunktenergien (*zero point energy*, ZPE) von Gesamtcluster und einzelnen Monomeren korrigiert werden. Die Nullpunktenergien wurden aus den Frequenzanalysen der HF-Geometrien ermittelt. Um Anharmonizitäten, Basissatzüberlagerungsfehler und die Vernachlässigung der Korrelationsenergie zu korrigieren, wurden die ZPE's mit dem konstanten Faktor 0.893 multipliziert [121, 122, 123]. Die Differenz der Nullpunktenergien ergibt sich aus:

$$\Delta ZPE = ZPE_{ABC} - ZPE_A - ZPE_B - ZPE_C \quad (6.4)$$

Alle Korrekturen (MP2, ZPE und BSSE) der HF-Energie sind nötig, um akzeptable Aussagen bezüglich der relativen Stabilitäten der verschiedenen Isomere treffen zu können. Für die (1:2)-Aggregate lassen sich prinzipiell keine detaillierten Verteilungen der Bindungsenergien vorhersagen. Daher müssen die Intracuster-Stabilisierungsenergien für jeden (1:2)-Cluster einzeln diskutiert werden.

Komplex	Typ	Bindungsenergien (cm^{-1})			
		BE (HF/UHF)	BE^{MP2}	$\text{BE}_{\text{BSSE}}^{\text{MP2}}$	ΔZPE (HF)
meta-DFB·(NH ₃)	<u>1</u> in plane	-1053	-1653	-833	-323
meta-DFB·(NH ₃) ⁺	<u>2</u> on top	-4210	-5233	-4938	-532
	<u>3</u> in plane	-4212	-5173	-5003	-487
	<u>4</u> in plane	-3965	-4968	-4793	-420
	<u>5</u> in plane	-3736	-4585	-4415	-424
meta-DFB·(NH ₃) ₂	<u>6</u> in plane	-2747	-4801	-2649	-830
	<u>7</u> on top	-2390	-3284	-2225	-743
	<u>8</u> in plane	-1877	-2743	-1261	-546
meta-DFB·(NH ₃) ₂ ⁺	<u>9</u> on top	-15119	-14942	-1924	-1936

Tabelle 6.2: Intermolekulare Bindungsenergie der berechneten meta-Difluorbenzol/-NH₃-Aggregate in cm^{-1} .

Die aus den Berechnungen erhaltenen intermolekularen Bindungsenergien sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Die berechnete Bindungsenergie des neutralen Clusters 1 ($\text{BE}_{\text{BSSE}}^{\text{MP2}} - \Delta\text{ZPE}$) von 0.063 eV (1.46 kcal/mol) deutet auf schwache intermolekulare Wechselwirkungen hin. Der Basissuperpositionsfehler führt in diesem Fall zu einer Überschätzung der Bindungsenergie von ca. 50%. Diese Größenordnung des BSSE (25–50%) wurden bereits am System Phenol/H₂O je nach Wahl der Basissätze erhalten [74, 92]. Auch die Berücksichtigung der in Tabelle 6.2 angegebenen Nullpunktsenergie (ΔZPE) ist ein wichtiger Term und korrigiert die Bindungsenergie um ca. 25%.

Die Bindungsenergien der kationischen Aggregate ($\text{BE}_{\text{BSSE}}^{\text{MP2}} - \Delta\text{ZPE}$) sind erwartungsgemäß deutlich höher als die der neutralen und betragen 0.546 eV (12.60 kcal/mol) im *on top*-Aggregat 2 und 0.560 eV (12.91 kcal/mol), 0.542 eV (12.50 kcal/mol) und 0.495 eV (11.41 kcal/mol) in den *in plane*-Aggregaten 3, 4 und 5. Diese Bindungsenergien der isomeren kationischen 1:1-Aggregate unterscheiden sich nur sehr gering voneinander.

1:2-Aggregate

Aus den HF/6-31G** Berechnungen der neutralen 1:2-Aggregate resultieren drei verschiedene Minima (**6**, **7**, **8**), die in Abb. 6.3 dargestellt sind und erhebliche Strukturunterschiede aufweisen.

Das Isomer **6** lässt sich als Aggregation eines $(\text{NH}_3)_2$ -Moleküls mit einem meta-Difluorbenzols beschreiben. Beide N-Atome befinden sich in der Ebene des Aromaten und sind über eine 2.34 Å lange N-H...N-Wasserstoffbrückenbindung miteinander verbunden. Eine N-H-Bindung zeigt in Richtung freies Elektronenpaar eines Fluoratoms, das zweite Stickstoffatom ist über sein *lone pair* an einen aromatischen Wasserstoff koordiniert. **7** weist ebenfalls ein $(\text{NH}_3)_2$ -Dimer auf, in dem jedoch nur ein Ammoniak in der Ringebene lokalisiert ist; die zweite NH_3 -Gruppe befindet sich oberhalb (*on top*) des Aromaten. Das $(\text{NH}_3)_2$ -Dimer ist gegenüber den beiden F-Substituenten mit dem freien Elektronenpaar des *in plane*-Stickstoffs am aromatischen Wasserstoff koordiniert. Durch schwache Wechselwirkungen zwischen einer *on top*-N-H Wasserstoffbrückenbindung und dem π -System lässt sich ein weiterer Bindungsanteil im vdW-Cluster **7** beschreiben. Struktur **8** zeigt zwei isolierte, in der Ebene des Aromaten liegende, NH_3 -Gruppen, von denen sich ein NH_3 zwischen den Fluorsubstituenten befindet und über eine N-H...F Brücke (3.57 Å) gebunden ist. Das zweite NH_3 ist auf der gegenüberliegende Seite des Ringes mit dem freien Elektronenpaar des N-Atoms in Richtung $C_{\text{arom}}\text{-H}$ lokalisiert.

Die verschiedenen Geometrien der Isomeren spiegeln sich auch in ihren Gesamtbindungsenergien wider. So beträgt die berechnete Bindungsenergie ($\text{BE}_{\text{BSSSE}}^{\text{MP2}} - \Delta\text{ZPE}$) für **6** 0.226 eV (5.20 kcal/mol). Dieser Wert beinhaltet neben den beiden H-Brückenbindungen noch weitere Energieverteilungen, wie zum Beispiel die Dipol-Dipol-Anziehung.

Die Bindungsenergie für **7** wurde mit 0.184 eV (4.24 kcal/mol) berechnet. Der niedrige Wert lässt sich mit den in dieser Struktur schwächeren Wasserstoffbrücken zwischen dem NH_3 -Dimer und dem aromatischen System gegenüber Struktur **6** erklären. Die niedrigste Bindungsenergie in der Reihe der neutralen 1:2-Isomere zeigt **8** mit 0.093 eV (2.14 kcal/mol). Das wird bei der Betrachtung der Geometrie verständlich. In dieser Anordnung sind keine H-Brückenbindung zwi-

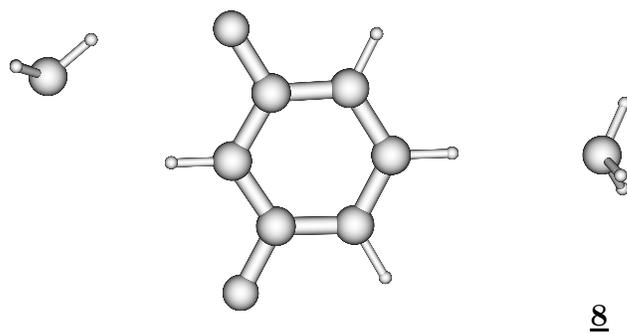
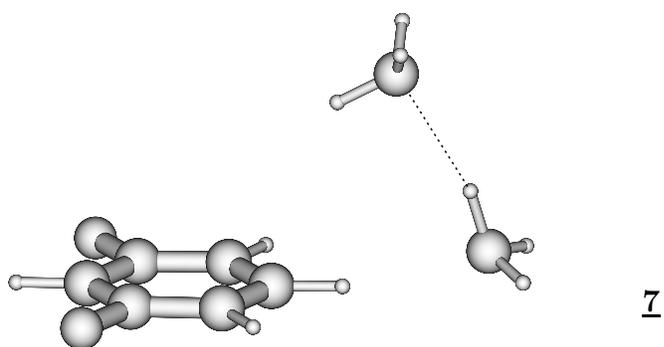
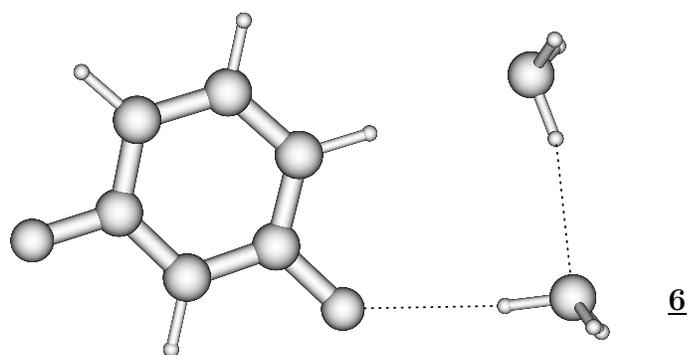


Abbildung 6.3: Strukturen der neutralen 1:2 Komplexe $(m\text{-DFB}\cdot\text{NH}_3)_2$ (6, 7, 8) nach HF/6-31G**.

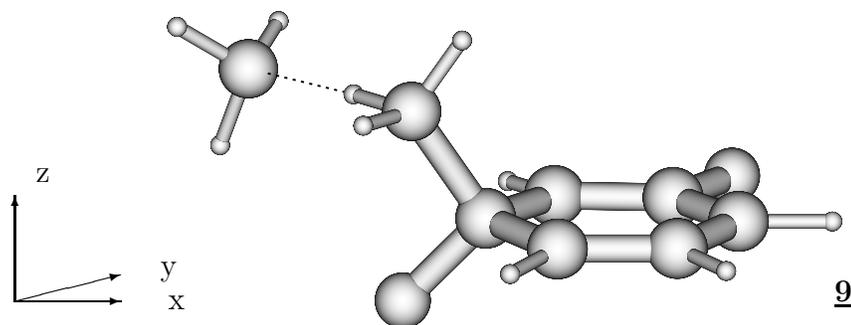


Abbildung 6.4: Struktur des kationischen 1:2⁺ Komplexes (m-DFB·(NH₃)₂⁺) (**9**) nach UHF/6-31G**.

schen den NH₃-Molekülen vorhanden; es existieren lediglich H-Brücken zwischen einem NH₃ und einem *lone pair* eines Fluoratoms, sowie eine zweite zwischen dem freien Elektronenpaar des zweiten NH₃ und einem aromatischen H-Atom.

Die Geometrieoptimierungen der kationischen 1:2-Cluster mit UHF/6-31G** führten bemerkenswerterweise nur zu einem Minimum (Abbildung 6.4).

Diese Struktur **9** entspricht keinem *van der Waals*-Komplex, sondern läßt sich vielmehr als *Wheland*-Intermediat beschreiben. In ihm beträgt die C-N-Bindungslänge zwischen dem fluorsubstituierten C-Atom und dem am nächsten lokalisierten NH₃ lediglich 1.52 Å. Typische C-N-Bindungen in Molekülen liegen zwischen 1.47 Å (Methylamin) und 1.42 Å (Durchschnittswert für C_{arom}-NR₂) [124], so daß man hier von einer *richtigen* C-N-Bindung im kationischen Aggregat **9** sprechen kann. Die berechnete Bindungsenergie (BE^{MP2}), die in kationischen Aggregaten generell erheblich höher ist als in neutralen Aggregaten, hat einen Wert von 1.85 eV (42.69 kcal/mol). Die Interpretation von **9** als *Wheland*-Aggregat wird durch diesen hohen BE^{MP2}-Wert bestätigt. Dabei muß nochmals betont werden, daß dieser Wert die NH₃ ··· NH₃-Wasserstoffbrückenbindung beinhaltet. Der nach Formel 6.3 ermittelte BSSE von **9** zeigt einen unrealistisch hohen Wert von 1.69 eV, der damit um eine Größenordnung über den Superpositions-Fehlern der neutralen Aggregate (0.13–0.27 eV, siehe Tab. 6.2) liegt. Um diesen unerwarteten BSSE diskutieren zu können, ist es nützlich die Ladungsverteilung in **9** genauer zu betrachten. Die Mulliken Populationsanalyse zeigt einen

erheblichen Transfer negativer Ladung auf den aromatischen Ring, der eine positive Überschußladung von nur 0.385 besitzt. Dies ist in Übereinstimmung mit einem deutlichen Transfer negativer Ladung von der $(\text{NH}_3)_2$ -Einheit auf das 1,3-Difluorbenzol-Kation. Eine Bindungsenergie unter Berücksichtigung des BSSE läßt sich für **9** daher nicht ohne weiteres berechnen; die Bestimmung dieses Wertes wird in Kapitel 6.1.3 eingehend diskutiert.

Die 1:1-Komplexe unterscheiden sich von den 1:2-Komplexen durch die Zahl der Minima in der Energiehyperfläche der Kationen. Es wurden drei kationische 1:1-Strukturen aber nur eine kationische 1:2-Struktur gefunden. Die Betrachtung von $(\text{NH}_3)_2$ als eine Untereinheit des Clusters könnte als Erklärung dienen. Die Ionisationspotentiale von $(\text{NH}_3)_2$ mit 9.19 eV [125] und von NH_3 mit 10.16 eV [125] sind vergleichbar mit dem IP von meta-Difluorbenzols (9.33 eV). In einer ersten Näherung kann man daher sagen, daß das HOMO des $(\text{NH}_3)_2$ höher liegt als das halbbesetzte HOMO des m-Difluorbenzols. Diese energetische Situation begünstigt daher einen intracuster Elektronentransfer.

6.1.2 Spektroskopische Ergebnisse von meta-Difluorbenzol

Das in Abb. 6.5 dargestellte Massenspektrum von meta-Difluorbenzol/Ammoniak wurde nach resonanter 2-Photonen-Ionisation bei 267 nm aufgenommen und zeigt zahlreiche Aggregate.

Wie in Kapitel 3.3 beschrieben ist in unserem experimentellen Aufbau das TOF-Massenspektrometer linear zum Molekularstrahl angeordnet. Dies hat zur Folge, daß in unseren Massenspektren, im Gegensatz zu einer senkrechten Anordnung, sowohl die Chromophoren aus dem Molekularstrahl, als auch die aus dem Hintergrundgas zu sehen sind. Dieses Hintergrundgas ist bei den gegebenen Druckverhältnissen von 10^{-6} bis 10^{-7} Torr in der Ionisationskammer immer vorhanden. Es handelt sich hierbei um *warme* Moleküle der Reaktionsmischung, die nicht über die *jet*-Geschwindigkeitskomponente in Abzugsrichtung verfügen. Im Vergleich zu den *kalten* Mutterionen im Molekularstrahl erscheint das Hintergrund-Signal daher zu späteren Zeiten und rotationsverbreitert im Massenspektrum. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden diese Signale nicht mehr einzeln benannt, sondern der Einfachheit halber mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

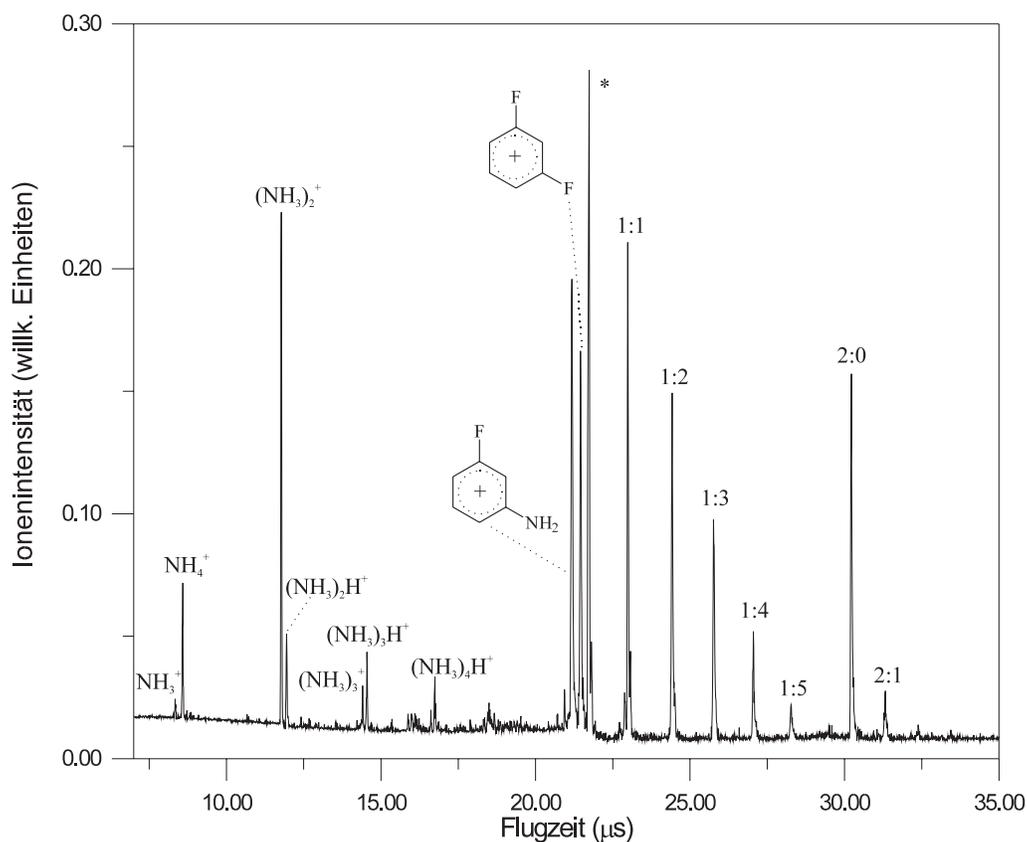


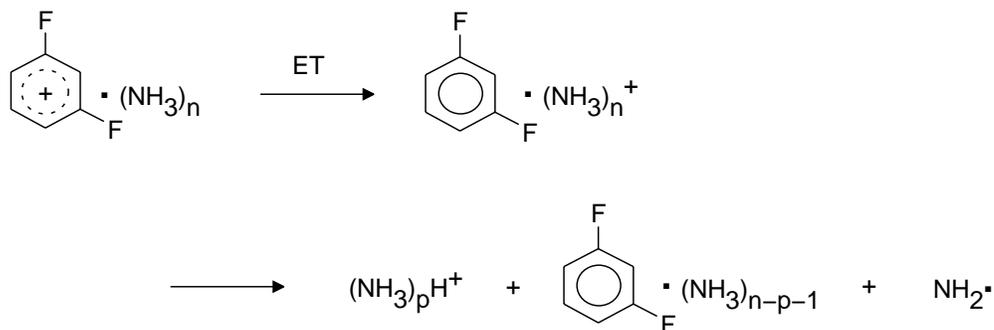
Abbildung 6.5: TOF-Massenspektrum einer Expansion von meta-Difluorbenzol (meta-DFB), Ammoniak und Helium ($c_{m-DFB} : c_{NH_3} : c_{He} \sim 1 : 5 : 400$). (*) kennzeichnet das Hintergrundsignal von meta-DFB (Anregungsenergie: 37453 cm^{-1}).

net.

Neben dem Monomersignal $C_6H_4F_2^+$ werden die weiteren meta-Difluorbenzol/ NH_3 -Aggregate $(m\text{-DFB})_m/(NH_3)_n$ ($m=1, n=1 \dots 5$ und $m=2, n=0 \dots 1$) beobachtet. Zusätzlich treten die protonierten Ammoniak-Aggregate $(NH_3)_pH^+$ ($p=1 \dots 4$) und NH_4^+ auf.

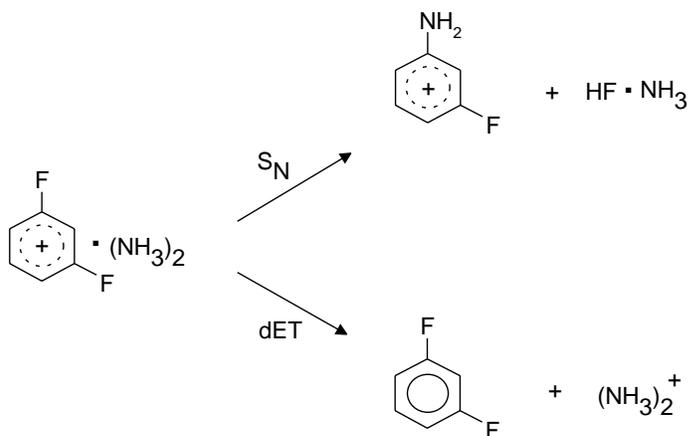
Letztere entstehen in einer intracuster Protonentransfer-Reaktion. Wie der Vergleich mit den Messungen am System meta-DFB/ ND_3 eindeutig zeigt (siehe Seite 64), erfolgt der Protonentransfer *nicht* vom aromatischen Kation unmittelbar auf die Ammoniak-Subcluster, denn man beobachtet keine Fragmente des Typs $(ND_3)_pH^+$, sondern nur solche des Typs $(ND_3)_pD^+$. Dies bedeutet, daß dem Protonentransfer ein intracuster Elektronentransfer vorausgehen muß und der dissoziative Protonentransfer im Ammoniak-Subcluster abläuft. Ein ähnlich Verhalten

wird in homogenen $(\text{NH}_3)_p^+$ -Clustern beobachtet [126, 127]. Der Prozess, der zu diesen Aggregaten führt, ist demnach etwa folgendermaßen zu formulieren:



$(\text{NH}_3)_4\text{H}^+$ wird demnach aus $\text{meta-DFB}^+\cdot(\text{NH}_3)_5$ gebildet. Die intermolekulare Bindung zwischen dem Aromaten und den NH_3 -Molekülen ist offensichtlich schwächer als die zwischen den Ammoniakmolekülen im Subcluster. Vergleicht man die relativen Intensitäten der $\text{meta-DFB}^+\cdot(\text{NH}_3)_n$ -Signale mit denen der $(\text{NH}_3)_p\text{H}^+$ -Signale, so fällt eine Irregularität im Signal NH_4^+ auf. Dieses Signal ist relativ schwach, woraus man zunächst schließen kann, daß im $\text{meta-DFB}^+\cdot(\text{NH}_3)_2$ eine Konkurrenzreaktion zum intracuster Protonentransfer abläuft; auf sie wird im folgenden näher eingegangen.

Die interessantesten Signale des Massenspektrums sind $m/e=111$, welches einem meta-Fluoranilinkation $\text{C}_6\text{H}_4\text{FNH}_2^+$ zugeordnet wird, und das bemerkenswert intensive Signal $m/e=34$, das einem $(\text{NH}_3)_2^+$ zugeordnet wird. Diese Signale weisen auf eine Intracuster-Substitutionsreaktion hin, bei der ein Fluorsubstituent durch eine NH_2 -Gruppe entsprechend dem folgendem Schema ersetzt wird:



Dieser Reaktionsmechanismus wurde bereits von Brutschy *et al.* an den (1:2)-Clustern Fluorbenzol·(NH₃)₂ und den Chlorfluorbenzolen·(NH₃)₂ beobachtet [15]. Die in Abb. 6.6 dargestellten R2PI-Spektren der wichtigsten Ionen zeigen, daß die Produktionen meta-Fluoranilin⁺ und (NH₃)₂⁺ dem gleichen *precursor*-Ion zugeordnet werden können.

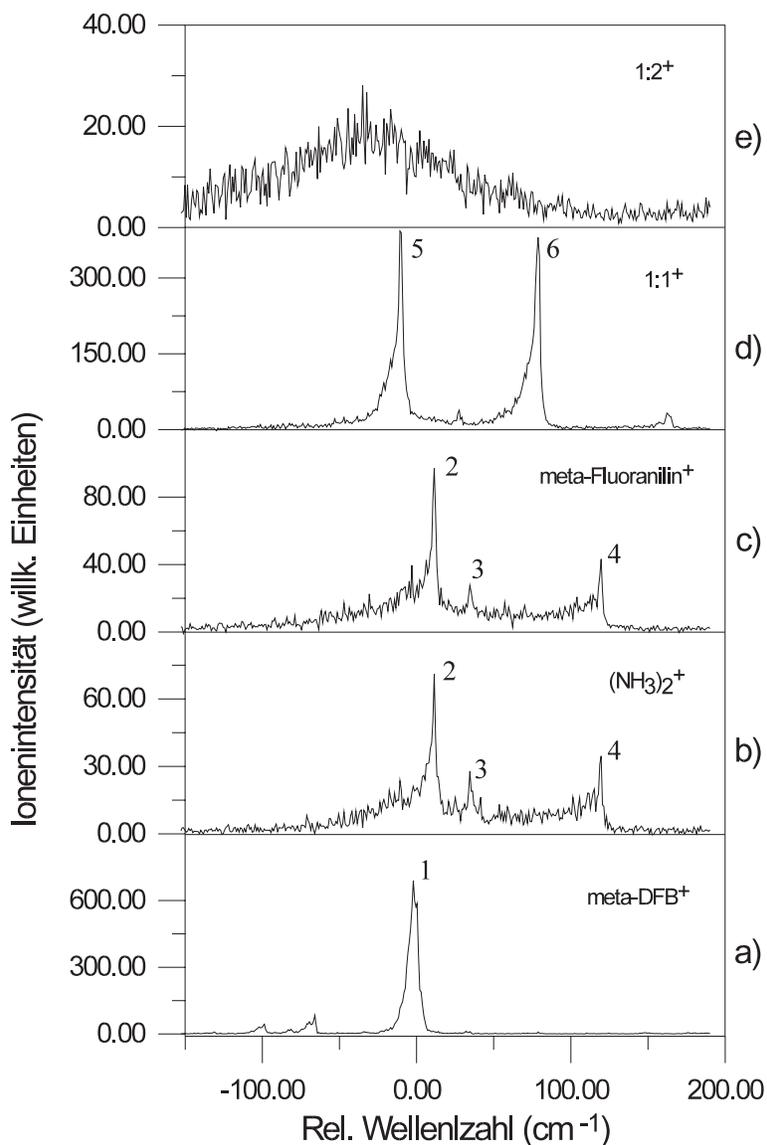


Abbildung 6.6: R2PI-Spektren der wichtigsten Ionen des Systems meta-DFB/NH₃. ($0_0^0 = 37919 \text{ cm}^{-1}$) a) meta-DFB⁺, b) (NH₃)₂⁺, c) meta-Fluoranilin⁺, d) (1:1)⁺, e) (1:2)⁺.

Kation	Index	$\Delta v = \nu_0 - \nu_{00}$ (cm ⁻¹)	Zuweisung
meta-DFB ⁺	1	0 ($\nu_{00}=37919$) cm ⁻¹	1:0
(NH ₃) ₂ ⁺	2	11.6	1:2 / dET
	3	34.7	1:2 / dET
	4	118.8	1:2 / dET
meta-Fluoranilin ⁺	2	11.6	1:2 / S _N
	3	34.7	1:2 / S _N
	4	118.8	1:2 / S _N
(meta-DFB·NH ₃) ⁺	5	-10.9	1:1
	6	78.9	1:1

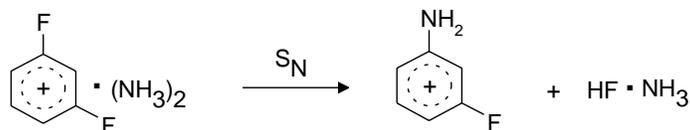
Tabelle 6.3: Relative Verschiebungen der Absorptionslinien von meta-DFB·(NH₃)_n (n = 1,2) bezüglich des S₁ ← S₀ 0-0 Übergangs von meta-DFB.

Die Spektren weisen drei Hauptsignale (1,2,3) auf, die alle gegenüber dem S₁ ← S₀ 0-0 Übergang des reinen meta-DFB blauverschoben und in ihren Positionen identisch sind. In den (1:2)-Aggregaten lassen sich diese Signale nicht beobachten. Das auf der Ionenmasse (1:2)⁺ aufgenommene R2PI-Spektrum zeigt eine breite, wenig strukturierte Absorption, die in Bezug auf meta-DFB rot- und blauverschoben ist. Diese Signalform läßt sich durch vdW-Fragmentationen größerer gemischter Cluster erklären, die u.a. zur Masse des (1:2)-Aggregats zerfallen. Die Produktsignale in den Spektren in Abb. 6.6b und in Abb. 6.6c werden in Abb. 6.6e nicht beobachtet; daher nehmen wir an, daß die kationischen (1:2)-Cluster nach ihrer Bildung fast vollständig durch vdW-Fragmentation und Substitution abreagieren. Die möglicherweise in geringen Intensitäten vorhandenen (1:2)-Resonanzen werden somit durch den Signaluntergrund verdeckt.

In größeren Clustern mit drei und mehr NH₃-Molekülen findet hauptsächlich der oben beschriebene intracluster Protonentransfer im NH₃-Subcluster statt. Ihre R2PI-Spektren zeigen keine scharfe Resonanzen, sondern weisen eine breite, stark verrauschte Absorptionsbande auf, deren Lage mit der des kationischen (1:2)-Signals übereinstimmt. Sie werden deshalb hier nicht dargestellt. Der bevorzugte Elektronentransfer in größeren Clustern ist ein allgemeines Phänomen, da das IP der Solvatsubcluster mit zunehmender Aggregatgröße erniedrigt wird. Die Wahrscheinlichkeit eines dET steigt mit zunehmender Größe des Clusters

und läuft mit einer größeren Überschussenergie ab [20]. Dies führt zur weiteren Stabilisierung durch intracluster Protonentransfer.

Aus den bisherigen experimentellen Ergebnissen läßt sich ableiten, daß folgende Substitutionsreaktion mit der nominellen Abgangsgruppe $\text{NH}_3 \cdot \text{HF}$ abläuft:

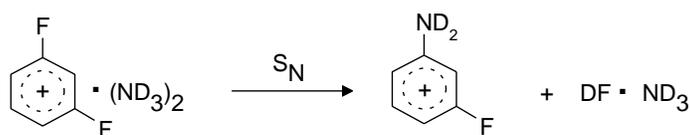


Es bleibt aber die Frage unbeantwortet, ob ein Wasserstoffatom aus substituierenden NH_3 oder aus dem Aromaten abgespalten wird. Um hierauf eine Antwort zu bekommen, wurden die Experimente mit deuteriertem Ammoniak wiederholt. Abb. 6.7 zeigt das Massenspektrum der Expansion mit einer Anregungswellenlänge von 267 nm.

Wie erwartet, weist das in Abb. 6.7 abgebildete Massenspektrum die gleichen Spezies wie das mit der meta-DFB/ NH_3 -Expansion erhaltene Spektrum in Abb. 6.5 auf. Die markantesten Signale werden für $\text{C}_6\text{H}_4\text{FND}_2^+$ und $(\text{ND}_3)_2^+$ erhalten. Ein schwaches Signal für $\text{ND}_3\text{ND}_2\text{H}^+$ deutet auf geringen H-D-Austausch im (1:2)-Kation hin. $\text{C}_6\text{H}_4\text{FNHD}^+$ wird nicht beobachtet. Die Bildung von HF (DF) erfolgt daher mit einem Ammoniak-Wasserstoff (-Deuterium).

Eventuelle *shifts* von aromatischen Wasserstoffatomen sind als vernachlässigbar gering zu betrachten.

Der nominelle Reaktionsablauf der Substitution mit deuteriertem Ammoniak läßt sich also wie folgt beschreiben:



In Abb. 6.8 sind die R2PI Spektren von meta-DFB, $(\text{ND}_3)_2$, meta- $\text{C}_6\text{H}_4\text{FND}_2$, meta-DFB $\cdot\text{ND}_3$ und meta-DFB $\cdot(\text{ND}_3)_2$ dargestellt. Die Wellenlänge des Lasers wurde im Bereich des 0_0^0 Übergangs (37918 cm^{-1}) von meta-DFB variiert. Die intensivsten Resonanzen sind in Tabelle 6.4 zusammengestellt.

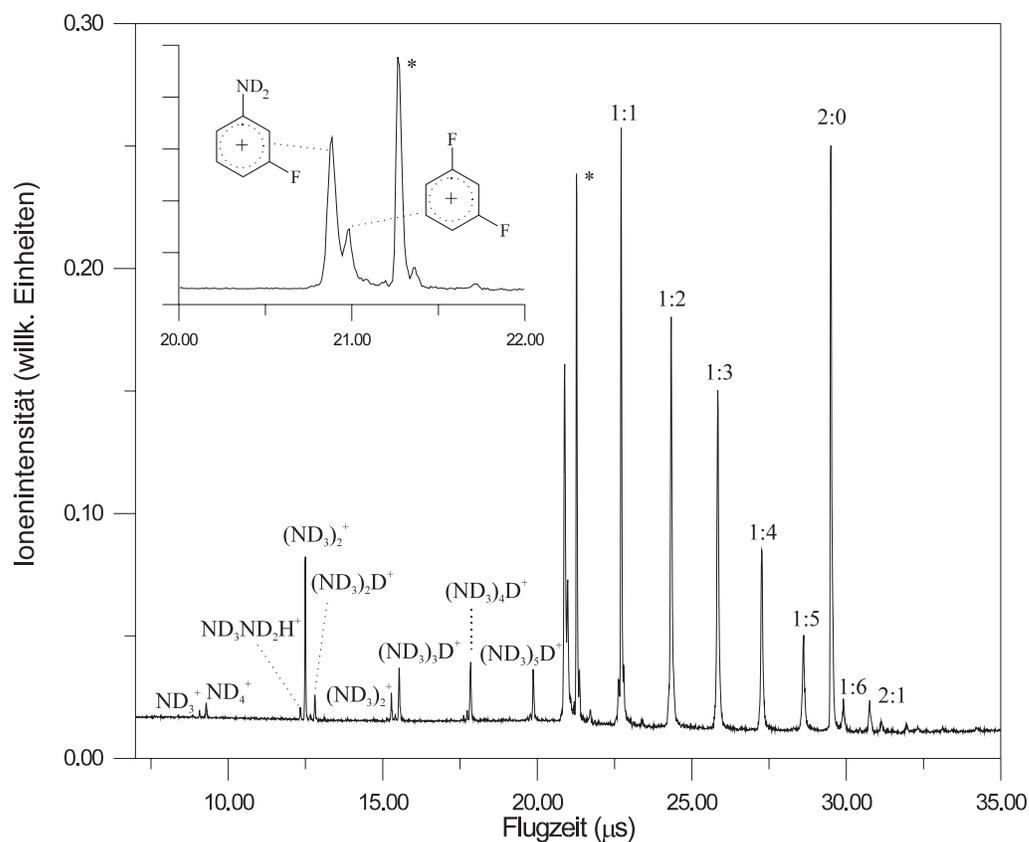


Abbildung 6.7: TOF-Massenspektrum einer Expansion von meta-Difluorbenzol (meta-DFB), Ammoniak-d₃ und Helium ($c_{m-DFB} : c_{ND_3} : c_{He} \sim 1 : 10 : 400$). (*) kennzeichnet das Hintergrundsignal von meta-DFB (Anregungsenergie: 37453 cm^{-1}).

Kation	Index	$\Delta v = \nu_0 - \nu_{00} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Zuweisung
meta-DFB ⁺	1	0 ($\nu_{00} = 37919$) cm^{-1}	1:0
$(ND_3)_2^+$	2	14.2	1:2 / dET
	3	36.9	1:2 / dET
	4	121.5	1:2 / dET
meta-Fluoranilin-d ₂ ⁺	2	14.2	1:2 / S_N
	3	36.9	1:2 / S_N
	4	121.5	1:2 / S_N
$(\text{meta-DFB} \cdot ND_3)^+$	5	-6.9	1:1
	6	82.6	1:1

Tabelle 6.4: Relative Verschiebungen der Absorptionslinien von meta-DFB·(ND₃)_n (n = 1,2) bezüglich des $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 Übergang von meta-DFB.

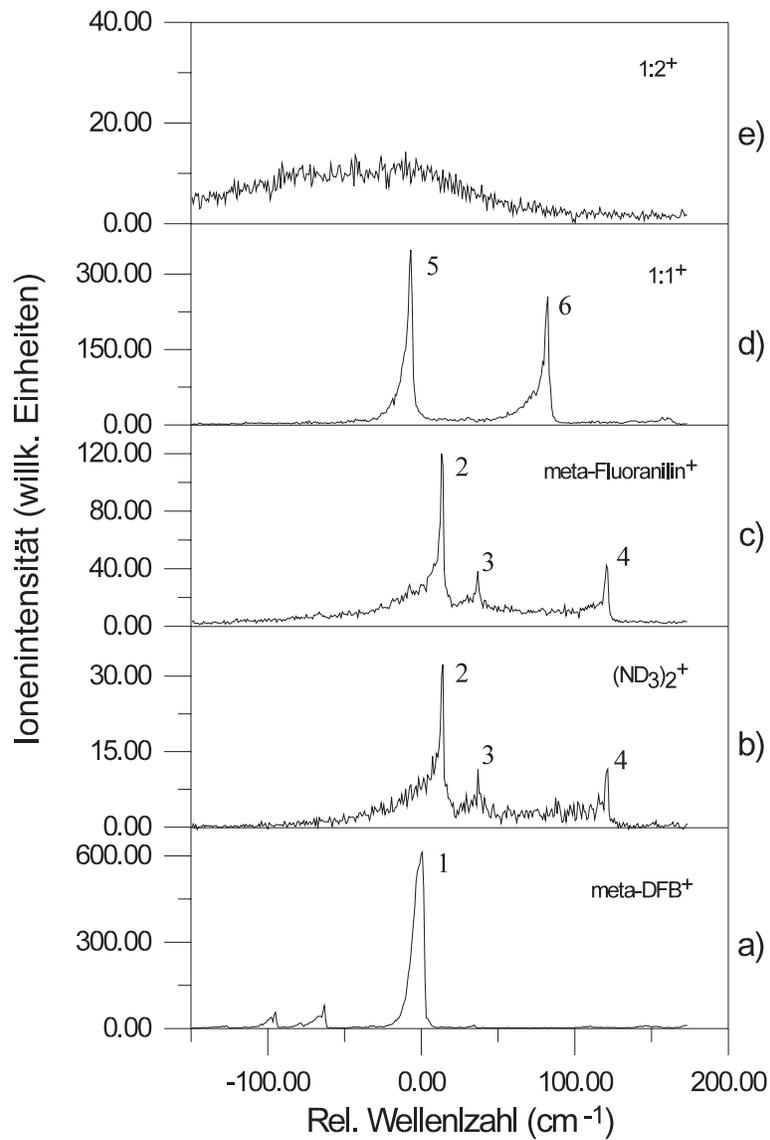


Abbildung 6.8: R2PI-Spektren der wichtigsten Ionen des Systems meta-DFB/ ND_3 . ($0_0^0 = 37918 \text{ cm}^{-1}$) a) meta-DFB⁺, b) $(\text{ND}_3)_2^+$, c) meta-Fluoranilin-d₂⁺, d) (1:1)⁺, e) (1:2)⁺.

6.1.3 Diskussion

Um die Ergebnisse aus den Berechnungen und den Experimenten zur ipso-Substitution von meta-DFB diskutieren zu können, soll im folgenden zunächst die Energetik der Cluster-Isomere nach ihrer Ionisation betrachtet werden. Die Energie, die meta-DFB bei der resonanten Ionisation mit 1C-R2PI aufnimmt, beträgt $2 \times 37918 \text{ cm}^{-1}$ (9.40 eV). Mit dem IP des meta-DFB von 9.33 eV [128] erhält man als Überschußenergie demnach 0.07 eV. Die Überschußenergie kann als kinetische Energie vom Photoelektron aufgenommen werden oder verbleibt als intramolekulare Energie im Aromaten. Mit Hilfe von Photoelektronen-Experimenten konnte an Aromaten gezeigt werden, daß bei der Ionisation aus dem S_1 -Zustand keine intramolekulare Schwingungsanregung erfolgt [129, 130]. Da sich alle Moleküle im Düsenstrahl in einem vibronischen Grundzustand befinden, sollten sich gemäß der *propensity rule* ($\Delta v=0$) nach einem schwingungslosen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang alle gebildeten Kationen ebenfalls im intramolekularen vibronischen Grundzustand befinden. Diese Überlegungen lassen sich unter der Annahme, daß die Elektronenverteilung des Aromaten durch die Solvatmoleküle im Cluster nur gering beeinflußt wird, auch auf gemischte vdW-Cluster übertragen [2, 131]. Demnach sollte nach einer Photoionisation die im Kation verbleibende Überschußenergie in Form von intermolekularer Schwingungsenergie vorhanden sein.

Die Aktivierungsenergie für die nucleophile Substitutionsreaktion und der ET-Reaktion kationischer meta-DFB \cdot (NH₃)₂-Cluster konnte nicht direkt bestimmt werden. Durch Einsatz eines zweiten Lasersystems (2C-R2PI) wurde jedoch festgestellt, daß die Edukt-Ionen sofort oberhalb der vertikalen Ionisationsgrenze gebildet werden. Diese Eigenschaften wurden bereits in ähnlichen Systemen (z.B. Chlorbenzol/NH₃, Fluorbenzol/NH₃, Fluorbenzol/MeOH), die ebenfalls Substitutionsreaktionen unterliegen, beobachtet [20]. Nach Ionisation dieser sogenannten *weichen* Aggregate erfolgt eine starke Änderung der Gleichgewichtsgeometrie; die Potentialflächen liegen nicht direkt übereinander.

Wie in Abb. 6.9 dargestellt, ist ein adiabatischer Übergang zwischen S_1 und einer kationischen Potentialfläche nicht möglich. Der Übergang wird ausschließlich von den Franck-Condon-Faktoren bestimmt. Da sich dieser Franck-Condon-

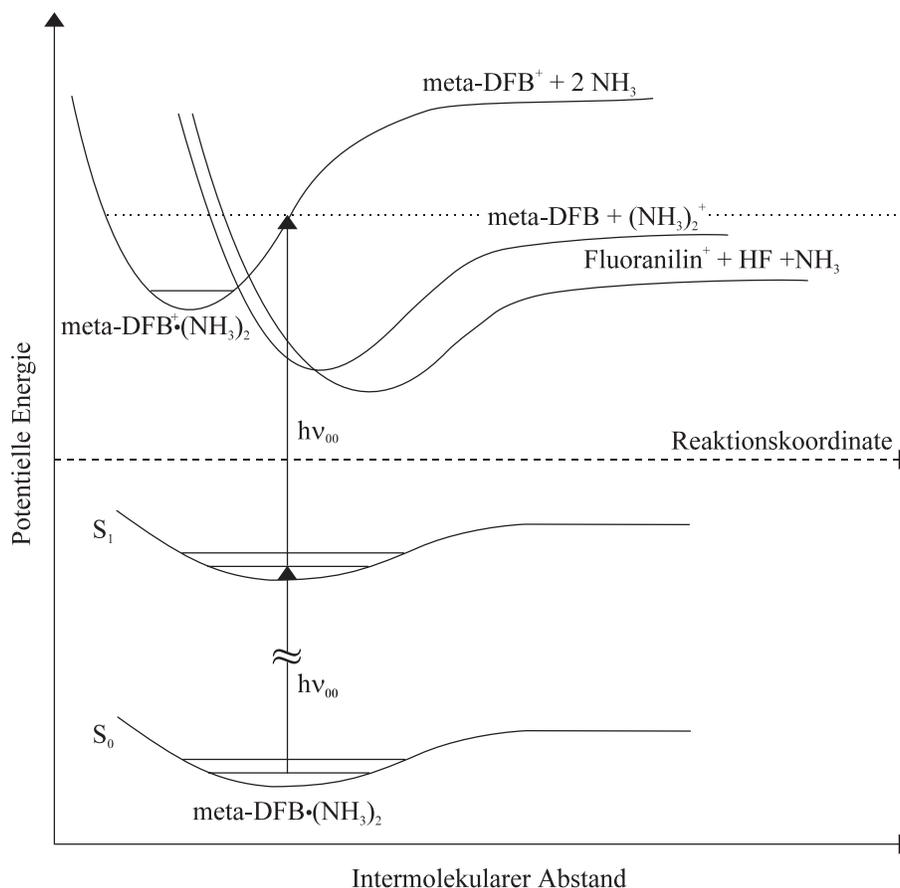


Abbildung 6.9: Energieschema der R2PI-Messungen von ionischen Intracuster-Reaktionen des Systems meta-DFB/ NH_3 .

Bereich oberhalb der Aktivierungsbarrieren der Produkt-Ionen befindet, reagiert das (1:2)-*precursor*-Isomer vollständig ab. Unter Zuhilfenahme der Daten aus den *ab initio*-Berechnungen kann eine energetische Analyse des Systems meta-DFB/Ammoniak durchgeführt werden.

In Abb. 6.10 ist das Energieschema für die reaktiven (1:2)⁺-Isomere gezeigt. Hierbei wurden nur die beiden neutralen (1:2)-Cluster **6** und **7** berücksichtigt; Struktur **8** besitzt 2 isolierte NH_3 -Moleküle, die keine Wechselwirkungskräfte aufeinander ausüben und sich somit nicht nach Ionisation zur kationischen Struktur **9** umlagern können. Für das Ionisationspotential von meta-Difluorbenzol [IP(meta-DFB)] wurde der experimentelle Wert aus [128] eingesetzt. Die adiabatischen IP's der (1:2)-Aggregatisomere wurden aus den quantenmechanisch ermittelten Energiewerten (MP2) berechnet nach:

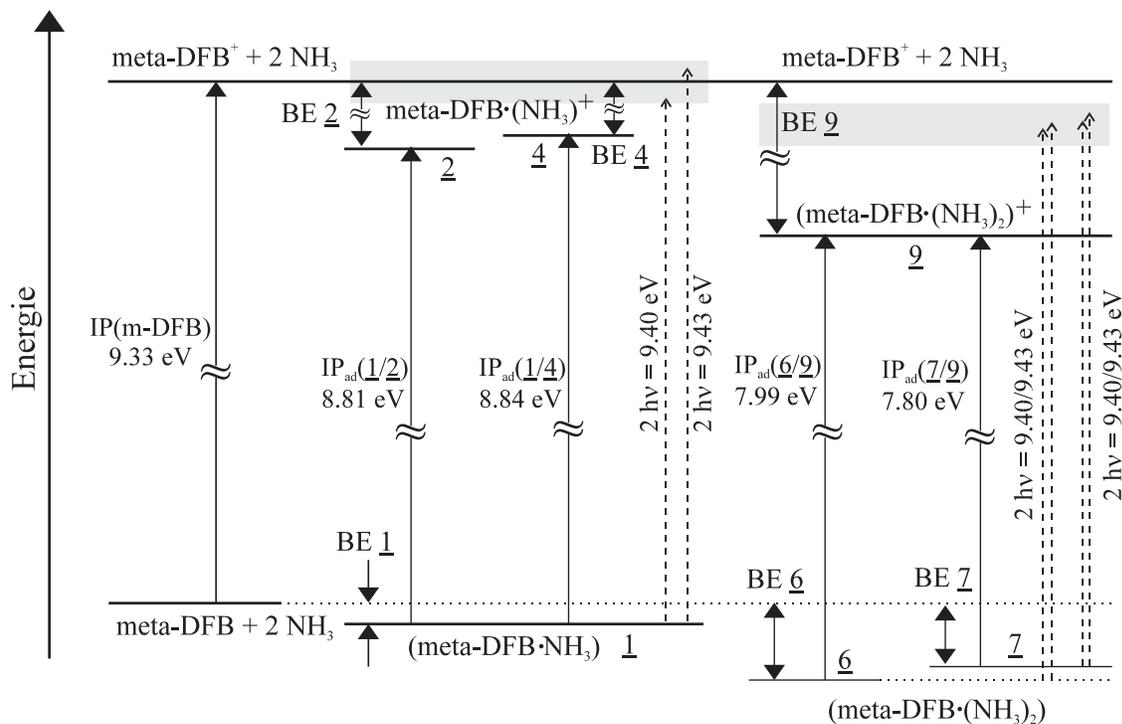


Abbildung 6.10: Energieschema des Systems meta-DFB/(NH₃)₂. Die IP's der Aggregate wurden aus den Differenzen der Energiewerten (MP2) der neutralen und kationischen Aggregate berechnet. IP(meta-DFB) aus [128].

$$IP_{ad} = (\Delta H_f^{(1:2)^+} + \Delta ZPE^{(1:2)^+}) - (\Delta H_f^{(1:2)} + \Delta ZPE^{(1:2)}) \quad (6.5)$$

Die Bindungsenergien BE 6 und BE 7 wurden ebenfalls aus den erhaltenen Energiewerten der Berechnungen, unter Berücksichtigung des Basissatzsuperpositionsfehlers und der Nullpunktsenergien, erhalten (siehe Tab. 6.2). Wie bereits in Abschnitt 6.1.1 erwähnt, resultiert für das kationische (1:2)⁺-Aggregat ein enorm großer Superpositions-Fehler. Das Zustandekommen dieses unrealistisch großen BSSE wird verständlich, wenn man die Verteilung der positiven Ladung im Aggregat 9 genauer betrachtet. Nach Ionisation verbleibt im Aromaten des kationischen (1:2)⁺-Clusters 9 nur eine positive Ladung des Betrags 0.385. Ein beträchtlicher Transfer negativer Ladung muß daher vom Stickstoff des sich am nächsten befindlichen Ammoniaks erfolgt sein. Struktur 9 kann daher nicht mehr als van der Waals-Komplex dreier einzelner Moleküle beschrieben werden; vielmehr ist

9 als ein Cluster aus einem *Wheland*-Komplex, bestehend aus meta-DFB⁺ und NH₃, und einem zweiten über eine Wasserstoffbrücke gebundenes NH₃-Molekül zu betrachten. Aufgrund dieser besonderen Bindungssituation und der damit verbundenen Ladungsverteilung kann der BSSE von Aggregat **9** nicht mit der Formel 6.3 ermittelt werden. BE **9** wird deshalb über einen Haber-Born-Kreisprozeß abgeschätzt. Für die Bindungsenergie der kationischen (1:2)⁺-*precursor*-Struktur **9** wird der Wert 1.57 eV (36.11 kcal/mol) ermittelt.

Durch einen Vergleich der experimentellen Beobachtungen mit den Ergebnissen der *ab initio*-Berechnungen soll der Versuch unternommen werden, die Signale der einzelnen Produkt-Ionen den verschiedenen Strukturisomeren zuzuordnen. In Abb. 6.10 sind die experimentell ermittelten resonanten Übergänge der Produkt-Ionen eingezeichnet. Die Banden (2) und (4) aus Abb. 6.6 weisen auf Ionisationsenergien von 9.40 eV und 9.43 eV hin. Aus der Darstellung wird deutlich, daß damit die Dissoziationsgrenze nicht überschritten wird und beide Isomere (**6** und **7**) des neutralen (1:2)⁺-Clusters als Ausgangsmoleküle für die kationische reaktive Spezies **9** denkbar sind.

In Abb. 6.10 sind darüberhinaus die theoretisch möglichen spektroskopischen Übergänge der berechneten Strukturen **1**, **2** und **4** der (1:1)-Cluster dargestellt. Aufgrund der berechneten Geometrien (Abb. 6.2) gehen wir davon aus, daß die kationischen Isomere **3** und **5** nicht durch Absorption von zwei Photonen aus dem einzigen neutralen Potentialminimum **1** erhalten werden können. Deshalb werden **3** und **5** in Schema 6.10 nicht berücksichtigt.

Auch im Fall der (1:1)-Aggregate können die scharfen Absorptionsbanden des R2PI-Spektrums (Abb. 6.6) prinzipiell verschiedenen Cluster-Isomeren zugeordnet werden. Diesmal erfolgt der Übergang, ausgehend von einem einzigen neutralen Aggregat, zu zwei unterschiedlichen kationischen Isomeren. Die beiden intensiven Peaks (5) und (6) könnten diesen beiden spektroskopischen Übergängen entsprechen. Bei genauer Betrachtung zeigt sich aber, daß eine Wechselwirkung des neutralen Clusters **1** mit der vom Peak (6) beschriebenen Energie von 9.43 eV zu einer Anregung der (1:1)⁺-Cluster oberhalb der Dissoziationsgrenze und anschließender Fragmentation der Aggregate führen würde. Allerdings muß man dabei berücksichtigen, daß der Wert des BSSE von **1** zu hoch und damit die Bindungsenergie BE **1** zu niedrig angesetzt worden sein kann. Da die in Abb. 6.10 darge-

stellte Überschreitung der Dissoziationsgrenze nur wenige Wellenzahlen (24 cm^{-1}) beträgt, würde schon eine nur wenig größere Bindungsenergie von **1** ein Unterschreiten der Dissoziationsgrenze zur Folge haben.

Der erhebliche Ladungstransfer von den Solvatmolekülen zum ursprünglich ionisierten Aromaten des kationischen $(1:2)^+$ -Aggregates **9** wurde bereits beschrieben. BE **9** konnte deshalb nicht aus den Ergebnissen der quantenmechanischen Rechnungen bestimmt werden.

Im Unterschied zu den $(1:2)^+$ -Aggregaten konnten für die kationischen $(1:1)^+$ -Aggregate keine *Wheland*-Strukturen gefunden werden. Aus den Mulliken-Populationsanalysen resultieren daher für die Isomere **2** bis **5** nur sehr kleine Ladungstransfer-Raten, die in Tab. 6.5 aufgeführt sind. Vernachlässigt man diese

Isomere	Index	Summe der Mulliken-Ladungen	
		$\sum(\text{meta-DFB})$	$\sum(\text{NH}_3)$
$(\text{meta-DFB}\cdot\text{NH}_3)^+$	2	0.962349	0.037662
$(\text{meta-DFB}\cdot\text{NH}_3)^+$	3	0.960329	0.039673
$(\text{meta-DFB}\cdot\text{NH}_3)^+$	4	0.961623	0.038376
$(\text{meta-DFB}\cdot\text{NH}_3)^+$	5	0.967097	0.032901

Tabelle 6.5: Summe der Mulliken-Atomladungen der Aggregatmoleküle der kationischen $(\text{meta-DFB}\cdot\text{NH}_3)^+$ -Isomere.

Ladungstransfer-Beträge, sollten die Bindungsenergien der kationischen $(1:1)^+$ -Isomere aus den *ab initio*-Ergebnissen mit denen aus dem Haber-Born-Schema (Abb. 6.10) annähernd übereinstimmen. Diese Erwartung konnte bestätigt werden. Die aus dem Schema Abb. 6.10 erhaltenen Werte betragen für BE **2** 0.583 eV und für BE **4** 0.585 eV und sind damit nur um 0.037 eV, bzw. 0.011 eV größer als die quantenmechanisch berechneten Werte aus Tab. 6.2. Damit ist das thermodynamische Schema 6.10 gut geeignet, um BE **9** abzuschätzen.

Betrachtet man die *Wheland*-Aggregate als die reaktiven kationischen Intermediate der S_N -Reaktionen in vdW-Clustern, so sind die Ergebnisse der quantenmechanischen Geometrieoptimierungen in völliger Übereinstimmung mit den spektroskopischen Ergebnissen, die eine Reaktivität der $(1:1)^+$ -Aggregate ausschließen.

Die quantenmechanischen Berechnungen der meta-DFB/ NH_3 -Cluster führen zu der Erkenntnis, daß bei experimentellen Untersuchungen von heterogenen vdW-Komplexen verschiedene Aggregat-Isomere anwesend sind. Daneben liefert auch das Massenspektrum in Abb. 6.5 einen konkreten Hinweis darauf, daß mindestens zwei (1:2)-Cluster-Isomere am Reaktionsverhalten beteiligt sind. Die Signale der Produkt-Ionen $(\text{NH}_3)_2^+$ und meta-Fluoranilin⁺ weisen gemeinsam so hohe Intensität auf, daß sie nicht von einem einzigen neutralen Isomer stammen können.

6.2 Ortho-Difluorbenzol

Einer weiteren Frage, der in dieser Arbeit systematisch nachgegangen wurde, stellt eine mögliche Abhängigkeit der nucleophilen ipso-Substitution von der Struktur des Aromaten dar. Beeinflußt die Stellung der Fluorsubstituenten am aromatischen Ring die Reaktivität, bzw. den Reaktionsweg? Dazu wurden zunächst quantenmechanische Strukturoptimierungen von ortho-Difluorbenzol·(NH₃)₂-Aggregaten durchgeführt und anschließend mit den R2PI-Spektren verglichen. Dieses Vorgehensweise entspricht der im Kapitel 6.1 beschriebenen.

6.2.1 Geometrien der ortho-Difluorbenzol·(NH₃)₂-Cluster

Wie bereits im System meta-DFB·(NH₃)₂, wurden auch für die (1:2)-Aggregate von ortho-DFB verschiedene Cluster-Isomere gefunden. Die so erhaltenen Gleichgewichtsgeometrien der Isomere sind in Abb. 6.11 und Abb. 6.12 dargestellt. Die *ab initio*-Energien der gefundenen Potentialminima werden in Tabelle 6.6 aufgeführt.

Komplex	Typ	SCF-Energie	MP2-Energie	^{a)} ΔE(MP2) (cm ⁻¹)	
		6-31G**	6-31G**		
ortho-DFB·(NH ₃) ₂	<u>10</u>	in plane	-540.8095895	-542.3015546	-
	<u>11</u>	in plane	-540.8067045	-542.2982196	732
	<u>12</u>	on top	-540.8070245	-542.2979633	788
	<u>13</u>	on top	-540.8031328	-542.29375	1713
ortho-DFB·(NH ₃) ₂ ⁺	<u>14</u>	on top	-540.584567	-542.0172855	-
	<u>15</u>	on top	-540.5605919	-541.9905333	5871
	<u>16</u>	on top	-540.5579751	-541.9861976	6823

Tabelle 6.6: *Ab initio*-Energien der berechneten ortho-Difluorbenzol/(NH₃)₂-Aggregate in Hartrees. ^{a)}Die Energiedifferenzen beziehen sich jeweils auf das energetisch stabilste Isomer.

Ein wesentliches Merkmal der quantenmechanischen Optimierungen besteht darin, daß die stabilste neutrale Struktur **10** die analoge Geometrie zur meta-DFB·(NH₃)₂-Struktur **16** (Abb. 6.3) darstellt. Cluster **10** läßt sich mit einem (NH₃)₂-Dimer beschreiben, das in der Ebene des ortho-DFB liegt und eine N-

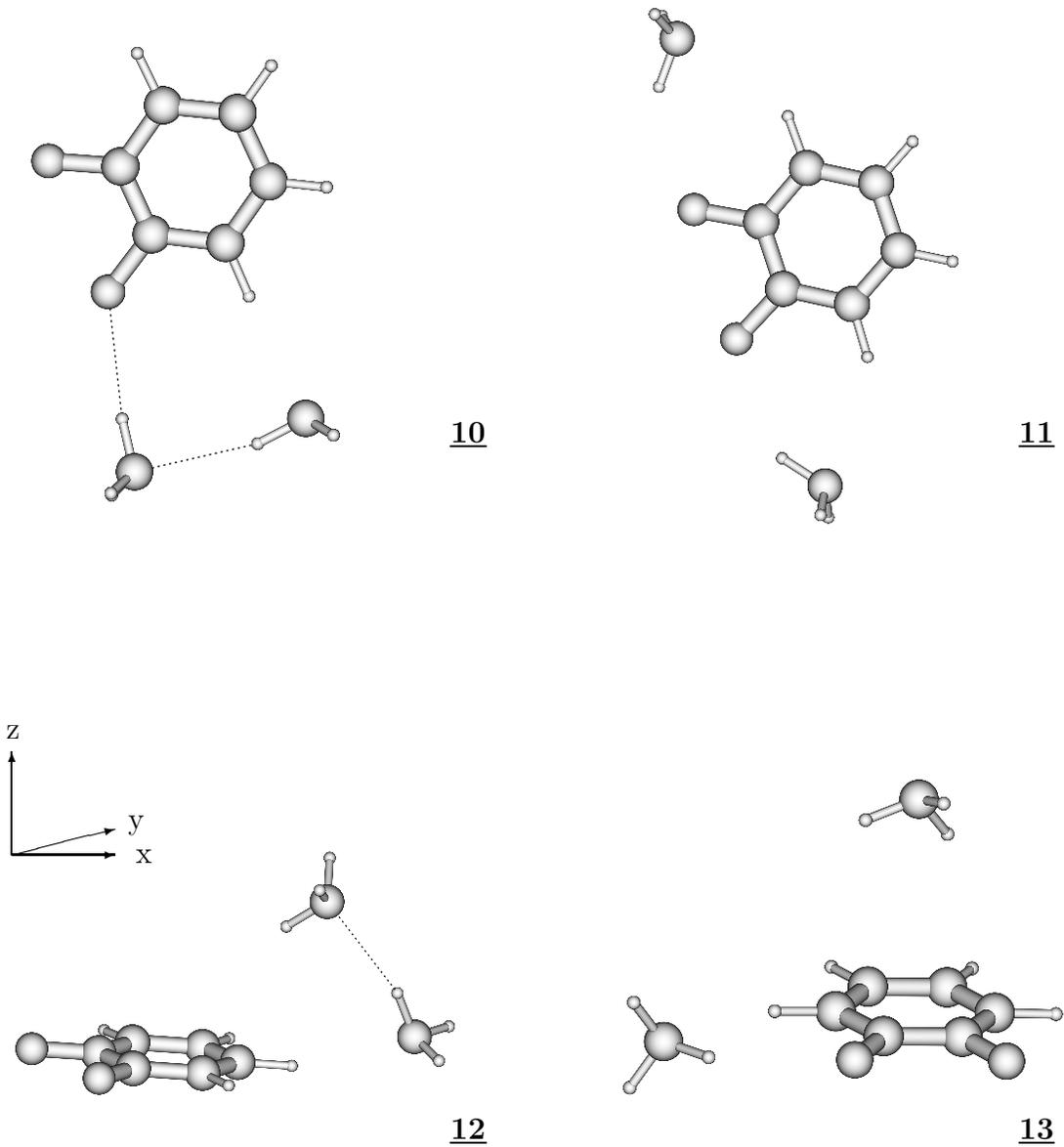


Abbildung 6.11: Strukturen der neutralen 1:2 Komplexe (ortho-DFB·(NH₃)₂) (**10**, **11**, **12**, **13**) nach HF/6-31G**.

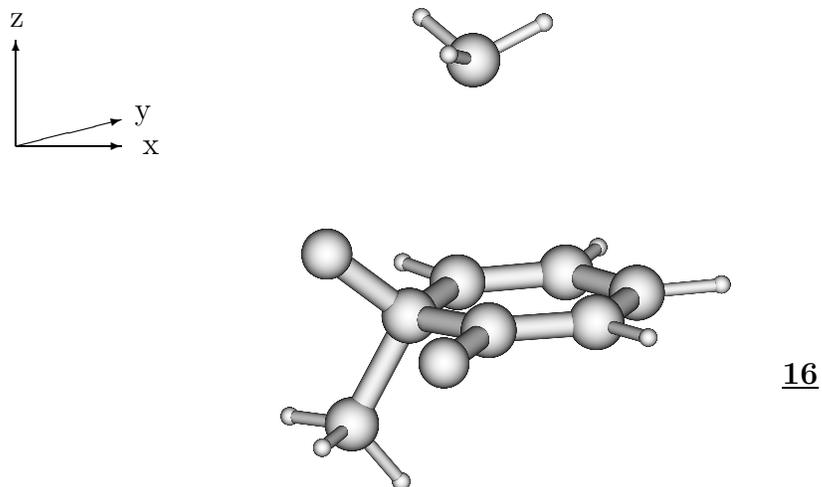
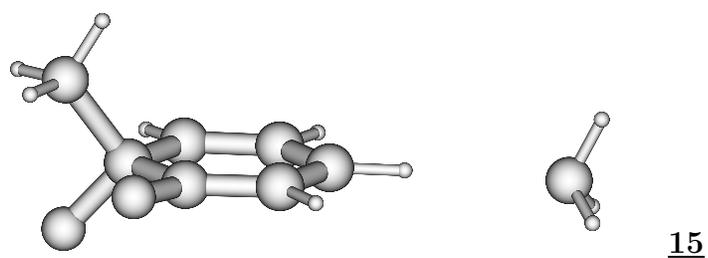
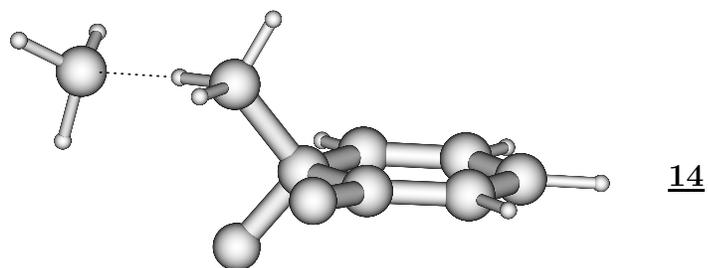
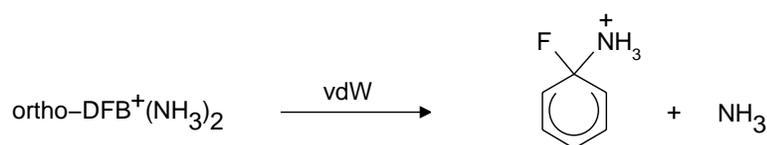


Abbildung 6.12: Strukturen der kationischen 1:2 Komplexe (ortho-DFB·(NH₃)₂)⁺ (**14**, **15**, **16**) nach UHF/6-31G**.

H···F Wasserstoffbrücke zum einen Stickstoff, sowie eine zweite H-Brücke zwischen einem C_{arom} -H und dem freien Elektronenpaar des zweiten Stickstoffs aufweist. Das nächsttiefste Potentialminimum der Energiehyperfläche (Struktur **11**) besitzt eine C_{2v} -Symmetrie. Die beiden NH_3 -Moleküle bilden diesmal keine dimer Substruktur des Clusters, sondern liegen voneinander isoliert in der aromatischen Ebene. Die NH_3 sind mit dem ortho-DFB über identische N-H···F-Brücken gebunden. Der dritte Cluster dieser Serie (**12**) verfügt wieder über eine $(NH_3)_2$ -Untereinheit; ein Ammoniak ist in Bezug auf das ortho-DFB *on top* positioniert, das zweite NH_3 liegt dagegen in der Ringebene gegenüber den Fluorsubstituenten. Diese Struktur ist vergleichbar mit Struktur **7** aus der meta-DFB/ NH_3 -Serie (Abb. 6.3). Im Gegensatz zum meta-DFB/ NH_3 -System wurde ein viertes neutrales Minimum gefunden. Struktur **13** zeigt zwei isolierte NH_3 ; ein Ammoniak ist oberhalb des Aromaten positioniert und mit einem Wasserstoff zum π -System ausgerichtet. Der andere Ammoniak ist *in plane* über eine gewinkelte N-H···F-Wasserstoffbrücke an das ortho-DFB gebunden.

Das auffälligste Merkmal, welches aus der Berechnung der kationischen Strukturen hervorgegangen ist, besteht darin, daß im Gegensatz zur einzigen meta-DFB· $(NH_3)_2^+$ -Struktur **9** diesmal drei kationische Minima erhalten wurden. Hierbei hat Isomer **14** die niedrigste potentielle Energie und stellt eine analoge Form der *Wheland*-Struktur des Kations **9** dar (siehe Abb. 6.4). Beide Strukturen besitzen fast identische C-N-Bindungslängen von 1.51 Å, bzw. 1.52 Å. Die beiden zusätzlich erhaltenen Aggregat-Isomere **15** und **16** lassen sich ebenfalls als kationische *Wheland*-Intermediate beschreiben. Die NH_3 -Moleküle sind diesmal aber nicht als Dimer-Untereinheit, sondern jeweils isoliert um das ortho-DFB gruppiert. In Struktur **15** ist das zweite NH_3 entgegengesetzt zum ersten, σ -gebundenen NH_3 , in der Ebene des Aromaten mit dem *lone pair* zum aromatischen H angeordnet. In der dritten ortho-DFB (1:2)⁺-Struktur **16** ist das *freie* NH_3 oberhalb des Aromaten mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs zum π -System des ortho-DFB ausgerichtet.

Sollten die beiden Strukturen **15** und **16** im Molekularstrahl zugänglich sein, legen sie nahe, daß nach Abdampfen eines Ammoniaks ein *Wheland*-Kation mit der m/e des (1:1)-Aggregats entstehen könnte:



Da dieser Reaktionsweg parallel und völlig unabhängig von dem Weg des kationischen Cluster-Isomer ist, in dem die nucleophile Substitution abläuft, können auch keine gemeinsamen Resonanzen in den Produkt-Ionen und dem $(1:1)^+$ -Signal beobachtet werden.

Bindungsenergien

Die berechneten intermolekularen Bindungsenergien der verschiedenen neutralen und kationischen ortho-DFB/ $(\text{NH}_3)_2$ -Aggregatisomere sind in Tab. 6.7 angegeben.

Komplex	Typ	Bindungsenergien (cm^{-1})			
		BE (HF/UHF)	BE^{MP2}	$\text{BE}_{\text{BSSE}}^{\text{MP2}}$	ΔZPE (HF)
ortho-DFB \cdot (NH_3) ₂	10 in plane	-2875	-4018	-2590	839
	11 in plane	-2312	-3281	-1613	680
	12 on top	-2242	-3225	-2176	731
	13 on top	-1458	-2300	-1179	471
ortho-DFB \cdot (NH_3) ₂ ⁺	14 on top	-16720	-15038	-1616	1931
	15 on top	-11458	-9167	2495	1684
	16 on top	-10884	-8215	1588	1607

Tabelle 6.7: Intermolekulare Bindungsenergien der berechneten ortho-Difluorbenzol/ $(\text{NH}_3)_2$ -Aggregate in cm^{-1} .

Nach Berücksichtigung des *basis set superposition errors* und der Nullpunktenergie beträgt die Bindungsenergie ($\text{BE}_{\text{BSSE}}^{\text{MP2}} - \Delta\text{ZPE}$) für den thermodynamisch stabilsten Cluster **10** 0.217 eV (5.01 kcal/mol). Für **11** wurde der niedrigere Energiewert ($\text{BE}_{\text{BSSE}}^{\text{MP2}} - \Delta\text{ZPE}$) 0.116 eV (2.70 kcal/mol) berechnet. Die erheblich schwächere Bindungsenergie wird durch die Abwesenheit der $(\text{NH}_3)_2$ -Untereinheit verständlich. Die Ammoniakdimer-Einheit ist auch dafür verantwortlich, daß in Struktur **12** die Bindungsenergie mit 0.179 eV (4.13 kcal/mol) deutlich höher als in **11** ist, obwohl die *ab initio*-Energie von **12** kleiner ist.

Die sehr schwache Bindungsenergie ($BE_{BSSE}^{MP2} - \Delta ZPE$) 0.088 eV (2.03 kcal/mol) des Isomers **13** deutet auf minimale Wechselwirkungen des *on top* NH_3 mit dem π -System des Aromaten hin.

Wie bereits an der kationischen meta-DFB $\cdot(\text{NH}_3)_2^+$ -Struktur **9** gezeigt werden konnte, sind auch die ortho-DFB $\cdot(\text{NH}_3)_2^+$ -Aggregat-Isomere durch einen starken Ladungstransfer charakterisiert. Die Analogie der ortho-DFB Struktur **14** und der meta-DFB Struktur **9** wird auch durch den jeweiligen Betrag der im Aromaten verbleibenden positiven Ladung bestätigt. Dieser beträgt 0.375 in **14** verglichen mit 0.385 in **9**. Die nach der Ionisation im ortho-DFB zurückbleibende Ladung der beiden weiteren kationischen Cluster-Isomere beträgt in **15** 0.415 und in **16** 0.447. Dieser verminderte Ladungstransfer zum zunächst generierten Aromatenkation wird durch das Fehlen der $(\text{NH}_3)_2$ -Subeinheit plausibel. Aufgrund dieser Ladungsverteilung über alle Moleküle der kationischen $(1:2)^+$ -Cluster lassen sich keine verwendbaren BSSE-Werte berechnen.

6.2.2 Spektroskopische Ergebnisse von ortho-Difluorbenzol

Abb. 6.13 zeigt einen Ausschnitt des Massenspektrums einer Expansion von ortho-DFB/Ammoniak mit Helium. Die resonante Anregung erfolgte mittels 1C-R2PI bei einer Laserwellenlänge von 264.2 nm.

Das in Abb. 6.13 dargestellte Spektrum entspricht im wesentlichen dem des Systems meta-DFB/ NH_3 . Neben den bekannten homogenen und heterogenen Aggregaten treten hier ebenfalls die Produkt-Ionen ortho-Fluoranilin $^+$ mit $m/z=111$ und $(\text{NH}_3)_2^+$ mit $m/e=34$ auf. Man findet ebenfalls $(\text{NH}_3)^+$ -Kationen. Auf ihre Bildungsweise wird hier nicht weiter eingegangen. Aufgrund der Analogien nehmen wir an, daß sie in wesentlichen der bei meta-DFB/ NH_3 geschilderten Bildungsweise entspricht. Ein auffälliges Merkmal des Massenspektrums in Abb. 6.13 sind die im Vergleich zu meta-DFB/ NH_3 hohen Intensitäten der $(2:n)^+$ -Aggregate. Dagegen treten die Ionen der $(1:n)$ -Aggregate mit annähernd gleichen Signalstärken in beiden Systemen auf (siehe Abb. 6.5 und Abb. 6.13).

Die R2PI-Spektren der wichtigsten Ionen sind in Abb. 6.14 abgebildet.

Die Anregungswellenlänge wurde mit einer Schrittweite von 0.8 cm^{-1} durchgestimmt. Die genaue Lage und Zuordnung der einzelnen Signale wird in Tab. 6.8

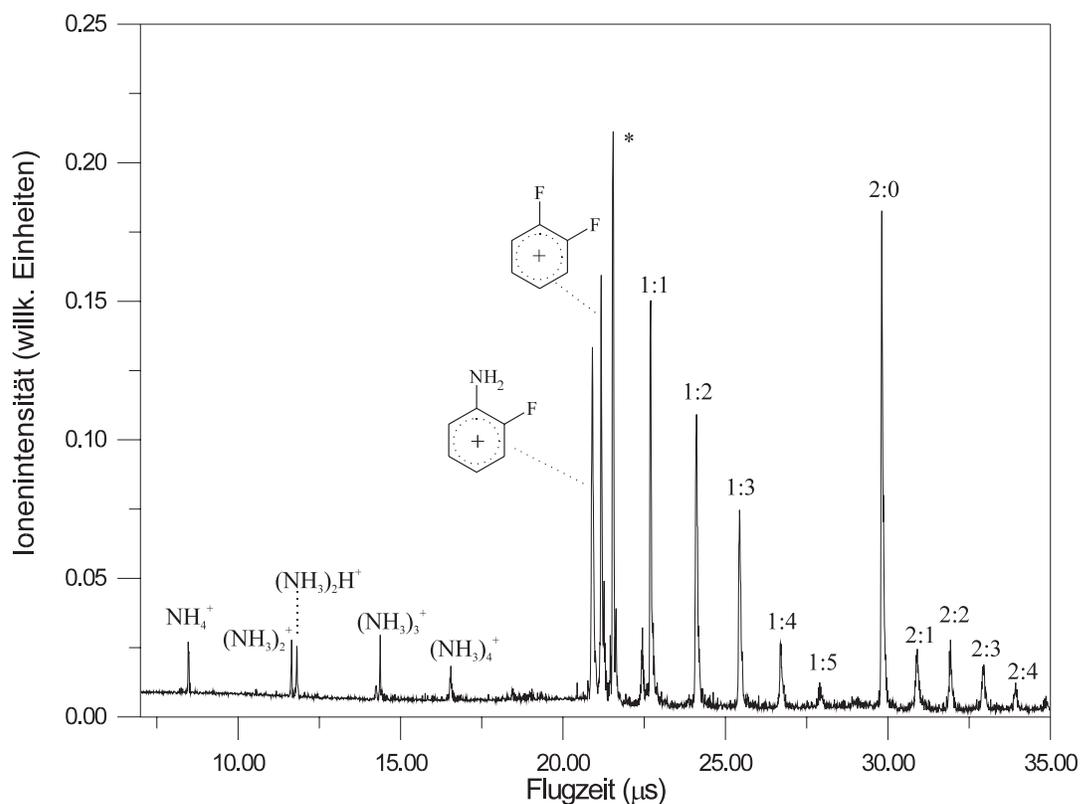


Abbildung 6.13: TOF-Massenspektrum einer Expansion von ortho-Difluorbenzol (ortho-DFB), Ammoniak und Helium ($c_{o-DFB} : c_{NH_3} : c_{He} \sim 1 : 5 : 400$). (*) kennzeichnet das Hintergrundsignal von ortho-DFB (Anregungsenergie: 37850 cm^{-1}).

Kation	Index	$\Delta v = \nu_0 - \nu_{00} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Zuweisung
ortho-DFB ⁺	1	0 ($h\nu_{00} = 37839 \text{ cm}^{-1}$)	1:0
(NH ₃) ₂ ⁺	2	139.6	1:2 / dET
	3	223.8	1:2 / dET
ortho-Fluoranilin ⁺	2	139.6	1:2 / S _N
	3	223.8	1:2 / S _N
(ortho-DFB·NH ₃) ⁺	4	88.8	1:1
	5	170.3	1:1

Tabelle 6.8: Relative Verschiebungen der Absorptionslinien von ortho-DFB·(NH₃)_n ($n = 1, 2$) bezüglich des $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 Übergang von ortho-DFB.

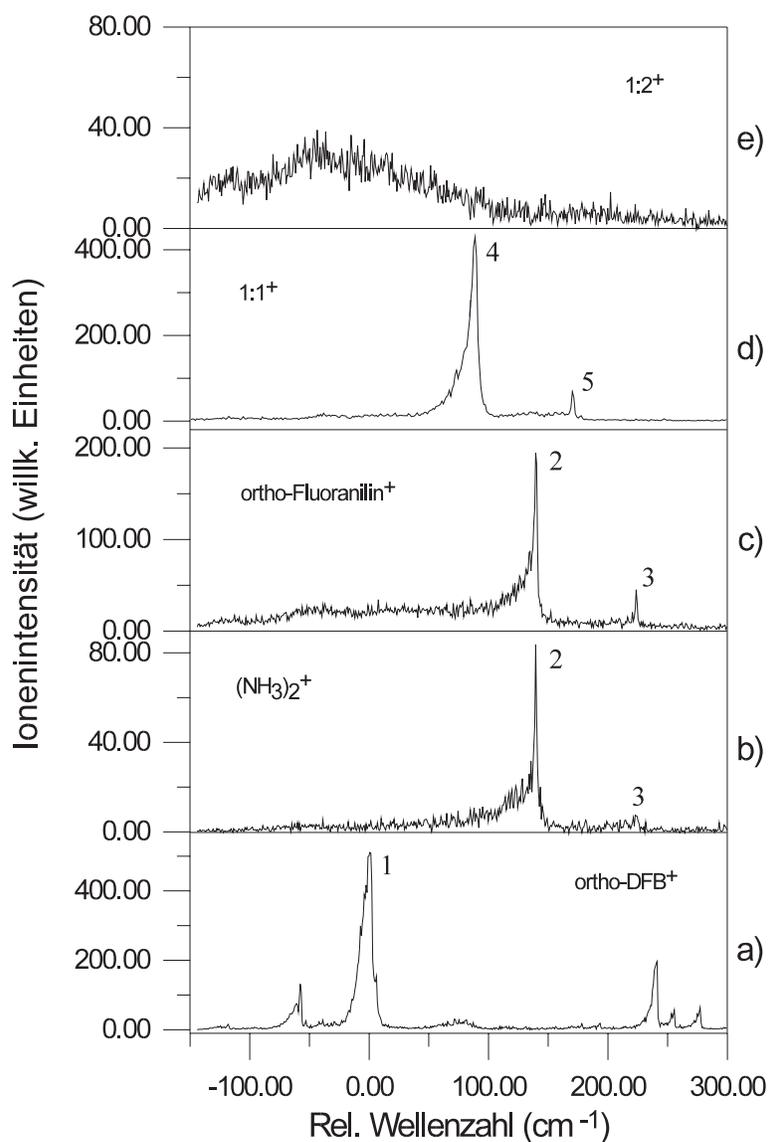
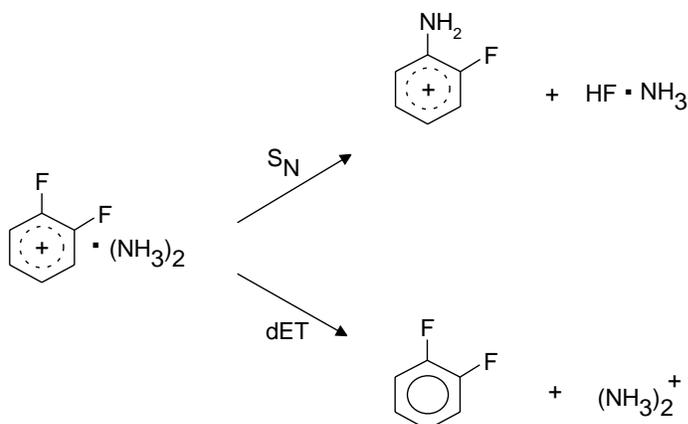


Abbildung 6.14: R2PI-Spektren der wichtigsten Ionen des Systems ortho-DFB/ NH_3 . ($0_0^0 = 37839 \text{ cm}^{-1}$) a) ortho-DFB $^+$, b) $(\text{NH}_3)_2^+$, c) ortho-Fluoranilin $^+$, d) $(1:1)^+$, e) $(1:2)^+$.

angegeben. Das R2PI-Spektrum des reinen ortho-DFB $^+$ ist in Abb. 6.14a abgebildet. Das Spektrum des $(1:1)$ -Komplex (Abb. 6.14d) weist nur eine starke Bande auf, die im Vergleich zum $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 Übergang des reinen Chromophors blauverschoben ist. Die zweite Bande (5) zeigt nur sehr schwache Intensität. Das Produkt-Ionen-Spektrum von ortho-Fluoranilin $^+$ (Abb. 6.14c) zeigt ebenfalls nur ein starkes Signal (2) und ein zweites, weiter im Blauen auftretendes kleines

Signal (3). Diese Resonanzen stimmen völlig mit denen des Ammoniak-Dimer Kations (Abb. 6.14b) überein. Damit lassen sich erwartungsgemäß auch hier die Produkt-Ionen ortho-Fluoranilin⁺ und (NH₃)₂⁺ einem gemeinsamen Vorläufer zuordnen. Eine genaue Identifizierung des Startaggregates (1:2)⁺ kann nicht erfolgen, da dessen R2PI-Spektrum wiederum nur eine sehr breite, wenig strukturierte Absorptionsbande aufweist. Dies liegt einerseits im quantitativen Zerfall des Aggregates begründet, gemäß folgendem Reaktionsschema:



Andererseits weist die breite Absorptionsbande auf vdW-Fragmentationen größerer gemischter Cluster hin, die zur Masse des (1:2)⁺-Clusters zerfallen. Möglicherweise in geringen Intensitäten vorhandene, scharfe (1:2)⁺-Resonanzen werden durch diesen Signaluntergrund verdeckt. Generell sind die R2PI-Spektren der ortho-DFB/NH₃-Mischung denen des meta-Isomers sehr ähnlich; alle Signale sind aber gegenüber der 0₀⁰-Resonanz des Aromaten deutlich stärker blauverschoben.

Zur Überprüfung der Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus des Systems wurden, analog zum meta-DFB/Ammoniak, auch mit ortho-DFB die Experimente mit deuteriertem Ammoniak wiederholt. In Abb. 6.15 ist ein Ausschnitt aus dem Massenspektrum einer ortho-DFB/ND₃/He-Expansion bei einer Anregungswellenlänge von 267.5 nm dargestellt.

Die mit den ortho-DFB/NH₃-Spektren (siehe Abb. 6.14) vergleichbaren R2PI-Spektren der wichtigsten Ionen sind in Abb. 6.16 dargestellt. Die exakte Lage und Zuordnung der Banden ist in Tab. 6.9 aufgeführt.

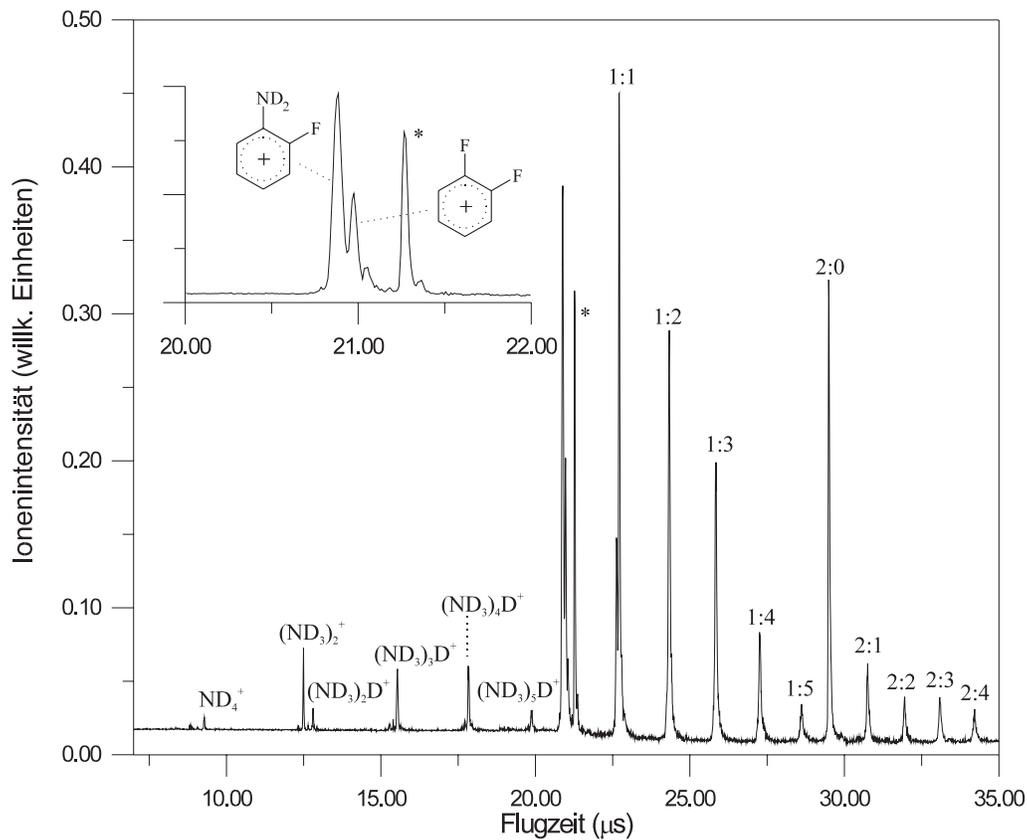


Abbildung 6.15: TOF-Massenspektrum einer Expansion von ortho-Difluorbenzol (meta-DFB), Ammoniak-d₃ und Helium ($c_{o-DFB} : c_{ND_3} : c_{He} \sim 1 : 5 : 400$). (*) kennzeichnet das Hintergrundsignal von meta-DFB (Anregungsenergie: 37383 cm^{-1}).

Kation	Index	$\Delta v = \nu_0 - \nu_{00} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Zuweisung
ortho-DFB ⁺	1	0 ($h\nu_{00} = 37838$) cm^{-1}	1:0
(ND ₃) ₂ ⁺	2	142.3	1:2 / dET
	3	221.9	1:2 / dET
ortho-Fluoranilin-d ₂ ⁺	2	142.3	1:2 / S _N
	3	221.9	1:2 / S _N
(ortho-DFB·ND ₃) ⁺	4	90.8	1:1
	5	168.5	1:1

Tabelle 6.9: Relative Verschiebungen der Absorptionslinien von ortho-DFB·(ND₃)_n (n = 1,2) bezüglich des S₁ ← S₀ 0-0 Übergangs von ortho-DFB.

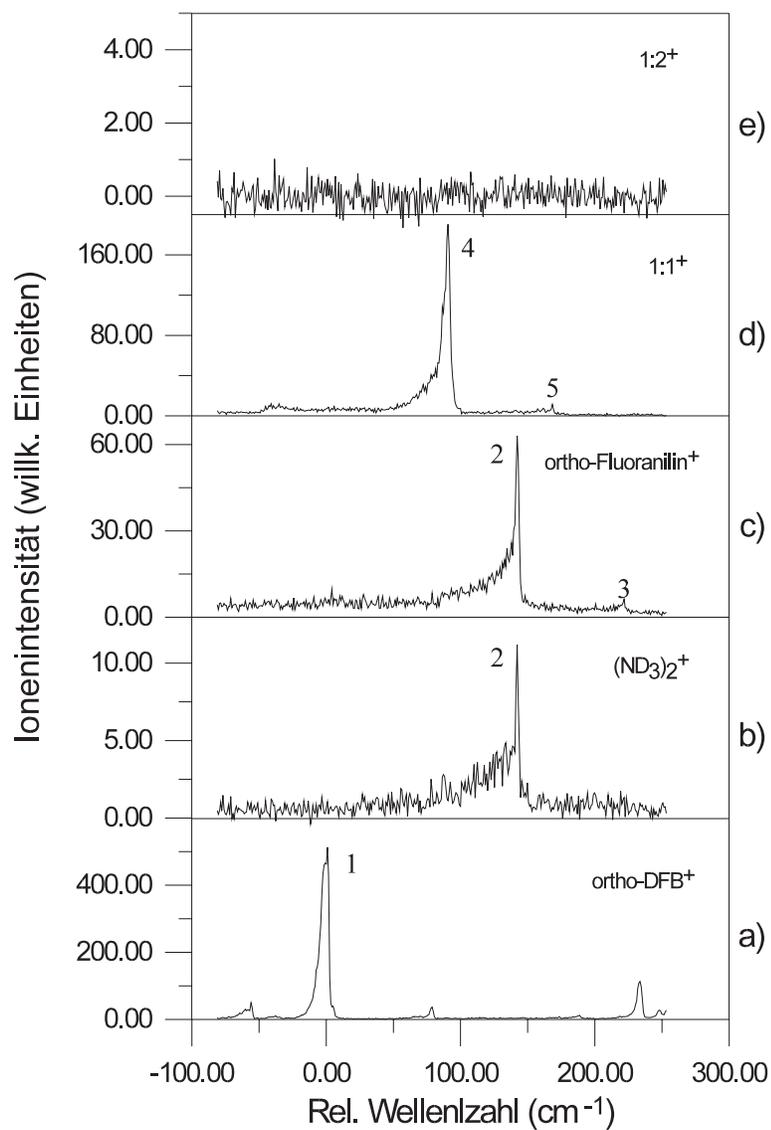


Abbildung 6.16: R2PI-Spektren der wichtigsten Ionen des Systems ortho-DFB/ND₃. ($0_0^0 = 37838 \text{ cm}^{-1}$) a) ortho-DFB⁺, b) (ND₃)₂⁺, c) ortho-Fluoranilin-d₂⁺, d) (1:1)⁺, e) (1:2)⁺.

6.2.3 Diskussion

Die Resultate der spektroskopischen Experimente und der quantenmechanischen Berechnungen von ortho-DFB/ NH_3 deuten darauf hin, daß die bekannten Reaktionsprodukte aus ortho-DFB-Aggregat-Isomeren entstehen, die denen des meta-Systems äquivalent sind. Die neutralen (1:2)-Isomere **10**, **11**, **12** und **13** stehen prinzipiell als neutrale Ausgangsaggregate der Reaktionen zur Diskussion. Die an den Reaktionen tatsächlich beteiligten Aggregate können sich jedoch, aufgrund der großen Übereinstimmung der spektroskopischen Ergebnisse mit denen des meta-DFB-System, von den relevanten meta-DFB-Isomeren nicht wesentlich unterscheiden. Eine Betrachtung der Energetik der ortho-DFB-Isomere bestätigt diese Überlegung eindeutig. Dazu wurden alle vier neutralen ortho-DFB/ $(\text{NH}_3)_2$ -Isomere in ein Energieschema (Abb. 6.17) eingetragen. Die in den R2PI-Spektren (vergl. Abb. 6.14) der Reaktionsprodukte auftretenden Resonanzen können nur den Strukturen **10** und **12** zugeordnet werden. Im Falle der Strukturen **11** und **13** führt eine Anregung mit dieser Energie unweigerlich zur vdW-Fragmentation der Cluster. Ein Vergleich der beiden Systeme meta-DFB/ NH_3 und ortho-DFB/ NH_3 führten zu folgendem Ergebnis:

1. Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen für beide Systeme die gleichen Reaktionsprodukte Fluoranilin⁺ und $(\text{NH}_3)_2^+$ und damit das gleiche Reaktionsverhalten. Durch zusätzliche Experimente mit deuteriertem Ammoniak konnte in beiden Fällen festgestellt werden, daß die Abgangsgruppe HF/DF durch Protonentransfer vom NH_3/ND_3 zum Fluorsubstituenten gebildet wird.
2. In beiden Fällen wurden jeweils zwei neutrale Cluster-Isomere berechnet, die aufgrund ihrer Energetik für die Absorptionslinien der R2PI-Spektren verantwortlich sein können. Die Geometrien dieser Isomere (**6**, **7** und **10**, **12**) unterscheiden sich jeweils ausschließlich in der Stellung der Halogene am Ring.
3. Im Unterschied zum meta-DFB-System tritt im R2PI-Spektrum des (ortho-DFB· NH_3)⁺ die stark blau verschobene Bande (5) in Abb. 6.13 nur in sehr geringer Intensität auf. Eine Betrachtung der vergleichbaren Energie-

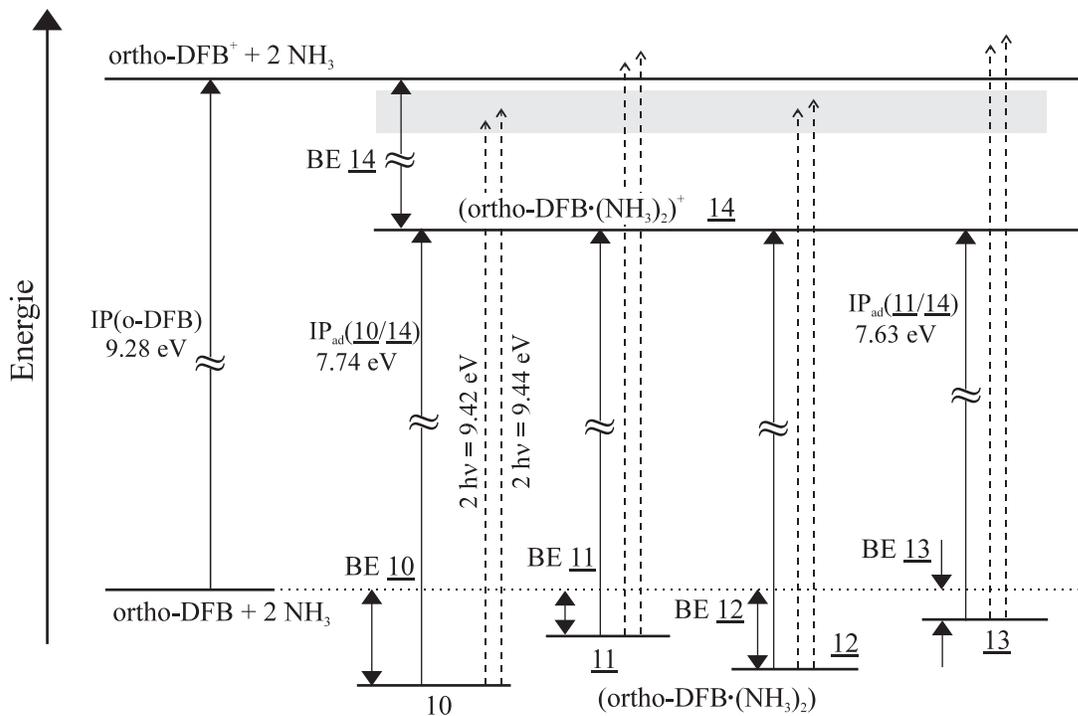


Abbildung 6.17: Energieschema des Systems ortho-DFB/ NH_3 . Die IP's der Aggregate wurden aus den Differenzen der Energiewerten (MP2) der neutralen und kationischen Aggregate berechnet. IP(ortho-DFB) aus [128].

verhältnisse der meta-DFB· NH_3 -Cluster verdeutlicht, daß die Ionisation der 1:1-Aggregate im Bereich der Dissoziationsgrenzen ablaufen. Die geringe Signalstärke der Bande 5 ist daher mit einsetzender vdW-Fragmentation des ortho-DFB (1:1)-Clusters zu erklären.

Die Bindungsenergie des kationischen ortho-DFB-Isomers 14 kann aufgrund des starken Ladungstransfers (die positive Nettoladung des Aromaten beträgt 0.375) nicht berechnet werden und wird daher aus dem Haber-Born-Schema (Abb. 6.17) abgeschätzt. Die Bindungsenergie von 14 ist mit 1.76 eV größer als die Bindungsenergie (1.57 eV) des (1:2)⁺-precursors von meta-DFB.

6.3 Para-Difluorbenzol

Ausführliche Ionisations- und Fluoreszenz-Experimente [132] von para-DFB im *supersonic jet* wurden bereits in mehreren Veröffentlichungen diskutiert. Von Martrenchard *et. al* wurde das Reaktionsverhalten von para-Difluorbenzol/Wasser-Clustern untersucht [13]. Es konnte gezeigt werden, daß einerseits Fragmentationsprozesse in Abhängigkeit der eingestrahnten Energie auftreten. Andererseits wurde nach Erreichen einer kritischen Clustergröße von drei Solvatmolekülen H₂O eine bimolekulare nucleophile Substitutionsreaktion beobachtet. Diese Reaktion führte zur Bildung von para-Fluorphenol. Eine weitere ipso-Substitution von para-DFB-Clustern konnte von Brutschy *et. al* mit zwei Methanol-Solvatmolekülen untersucht werden [14]. In diesem Kapitel soll nun betrachtet werden, ob die Molekül-Cluster von para-DFB/NH₃ vergleichbare Geometrien und Reaktionen wie die entsprechenden Komplexe von meta- und ortho-DFB zeigen.

6.3.1 Geometrien der para-Difluorbenzol·(NH₃)₂-Cluster

Die Geometrieoptimierungen des Systems para-DFB·(NH₃)₂ resultieren in zwei Potentialminima des neutralen Systems. Die Rechenergebnisse sind in Tab. 6.10 aufgeführt.

Komplex	Typ	SCF-Energie 6-31G**	MP2-Energie 6-31G**	^{a)} ΔE(MP2) (cm ⁻¹)
para-DFB·(NH ₃) ₂	17 in plane	-540.8150561	-542.3070539	-
	18 in plane	-540.8123131	-542.3039548	680
para-DFB·(NH ₃) ₂ ⁺	19 on top	-540.5842832	-542.0169206	-

Tabelle 6.10: *Ab initio*-Energien der berechneten para-Difluorbenzol/(NH₃)₂-Aggregate in Hartrees. ^{a)}Die Energiedifferenzen beziehen sich jeweils auf das energetisch stabilste Isomer.

In Übereinstimmung mit den bereits vorhandenen Strukturvorschlägen der neutralen Aggregate des meta- und ortho-DFB zeigt die stabilste Struktur **17** der beiden neutralen para-DFB- Aggregatisomere eine planare Wasserstoffbrücken-gebundene Anordnung der drei Moleküleinheiten mit drei nichtlinearen Wasserstoffbrücken. Ein Vergleich mit den Strukturen **6** und **10** zeigt fast identische Bin-

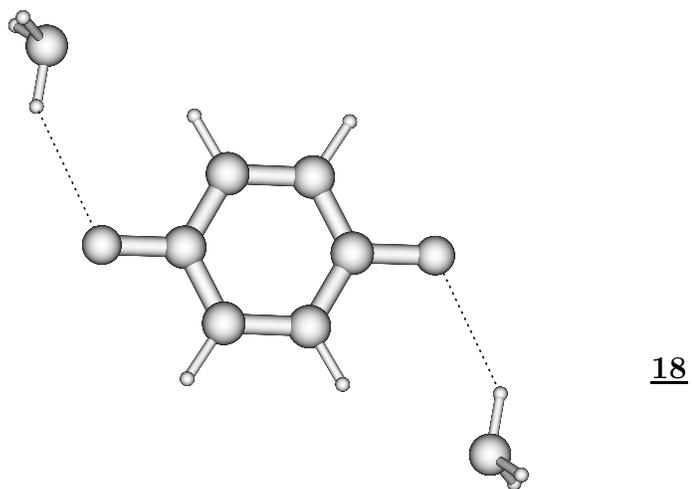
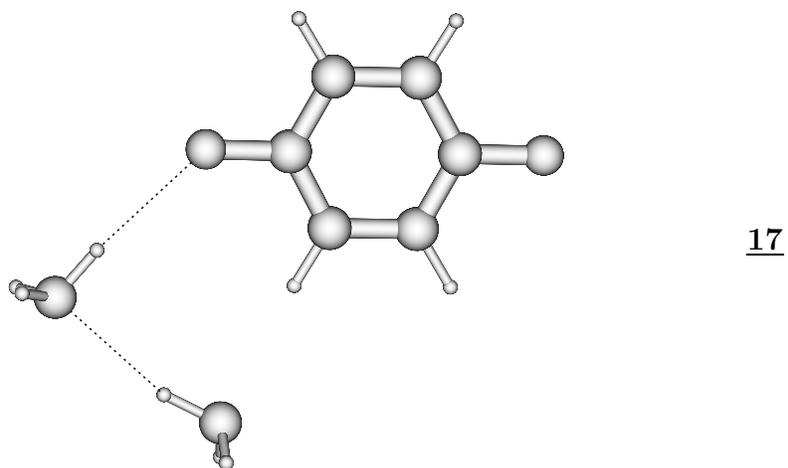


Abbildung 6.18: Strukturen der neutralen 1:2 Komplexe para-DFB·(NH₃)₂ (17 und 18) nach HF/6-31G**.

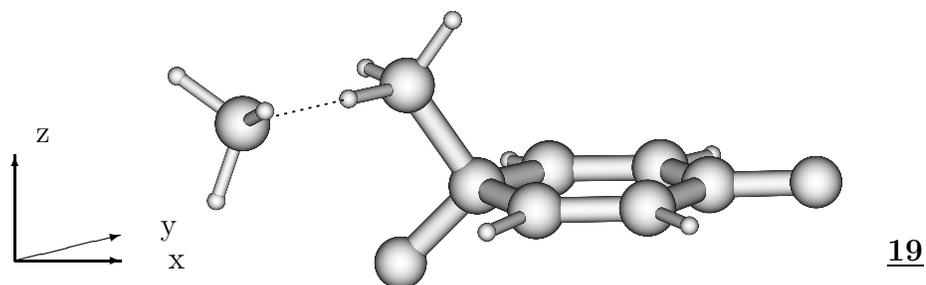


Abbildung 6.19: Struktur des kationischen 1:2 Komplexes para-DFB·(NH₃)₂⁺ (**19**) nach UHF/6-31G**.

dingungslängen der Wasserstoffbrücken (meta-DFB·(NH₃)₂: 3.37 Å/3.32 Å, ortho-DFB·(NH₃)₂: 3.36 Å/3.31 Å, para-DFB·(NH₃)₂: 3.35 Å/3.31 Å). Die zweite erhaltene neutrale para-DFB·(NH₃)₂-Struktur **18** wird durch zwei isolierte NH₃-Moleküle charakterisiert. Alle drei Moleküle sind, wie im Aggregatisomer **17**, in einer Ebene angeordnet. Der Cluster besitzt C_{2v}-Symmetrie und zwei identische nichtlineare N-H···F Wasserstoffbrücken. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs zeigt jeweils zu einem, dem F-Substituenten benachbarten, aromatischen Wasserstoff. Die Berechnungen der kationischen Aggregate des para-DFB·(NH₃)₂⁺ führten, wie schon bereits bei meta-DFB·(NH₃)₂, zu einer einzigen Struktur **19**. Aggregat **19** ist wiederum der analoge para-fluorsubstituierte *Wheland*-Komplex der beiden bereits beschriebenen kationischen Minima **9** und **14**. Der ebenfalls identische C-N-Bindungsabstand von 1.52 Å macht auch in **19** deutlich, daß eine *echte* Bindung zwischen dem fluorsubstituierten C-Atom und dem benachbarten Ammoniak besteht. Der positive Ladungsüberschuß des Aromaten von 0.389 zeigt auch für die ionisierte Struktur **19** einen starken Transfer negativer Ladung vom (NH₃)₂ zum para-DFB⁺.

Bindungsenergien

Die intermolekularen Bindungsenergien der beiden neutralen para-DFB/(NH₃)₂-Aggregate und der kationischen Struktur sind in Tab. 6.11 angegeben.

Die starke Ähnlichkeit der jeweils tiefsten Minima auf der der metha-, ortho-

Komplex	Typ	Bindungsenergien (cm ⁻¹)			
		BE (HF/UHF)	BE ^{MP2}	BE ^{MP2} _{BSSSE}	ΔZPE (HF)
para-DFB·(NH ₃) ₂	17 in plane	-2861	-4030	-2593	841
	18 in plane	-2259	-3350	-1636	691
para-DFB·(NH ₃) ₂ ⁺	19 on top	-14885	-11823	-3720	1857

Tabelle 6.11: Intermolekulare Bindungsenergien der berechneten para-Difluorbenzol/(NH₃)₂-Aggregate in cm⁻¹.

und para-difluorsubstituierten Aggregate mit zwei Solvatmolekülen *potential energy surface* (PES) spiegeln sich auch in den Bindungsenergien wieder. So stimmt der Energiewert des thermodynamisch stabilsten neutralen para-DFB/(NH₃)₂-Clusters **17** mit (BE^{MP2}_{BSSSE} - ΔZPE) 0.217 eV (5.01 kcal/mol) mit dem BE-Wert der ortho-DFB(NH₃)₂-Struktur **10** überein. Vom meta-DFB-Isomer **6** unterscheidet er sich nur um 0.009 eV. Die berechnete Bindungsenergie (BE^{MP2}_{BSSSE} - ΔZPE) der zweiten neutralen (1:2)-Struktur des para-DFB (**18**) beträgt 0.117 eV (2.70 kcal/mol) und stimmt damit wiederum genau mit dem Energiewert des entsprechenden ortho-DFB-Isomers **11** überein. Auch in diesem Fall kann der gegenüber **17** deutlich kleinere Wert mit dem Fehlen eines Ammoniakdimer-Subclusters begründet werden. Der bereits beschriebene erhebliche Ladungstransfer in den Kationen der meta- und ortho-DFB-Serien, wird erwartungsgemäß auch für die Geometrie **19** gefunden. Die Bindungsenergie von **19** wird daher ebenfalls aus einem Haber-Born-Kreisprozeß entnommen (siehe Kap. 6.1 und 6.2) und wird auf Seite 98 beschrieben.

6.3.2 Spektroskopische Ergebnisse von para-Difluorbenzol

Das System para-Difluorbenzol (para-DFB)/NH₃ zeigt eine mit meta-DFB und ortho-DFB vergleichbare Reaktivität. In Abb. 6.20 ist ein Ausschnitt des Massenspektrums einer Expansion von para-DFB/Ammoniak mit Helium dargestellt.

Die resonante Anregung erfolgte mittels 1C-R2PI bei einer Laserwellenlänge von 273.6 nm. Im TOF Spektrum wird als stärkstes Signal das Reaktionsprodukt para-Fluoranilin⁺ beobachtet. Die Banden der para-DFB_m/(NH₃)_n-Aggregate

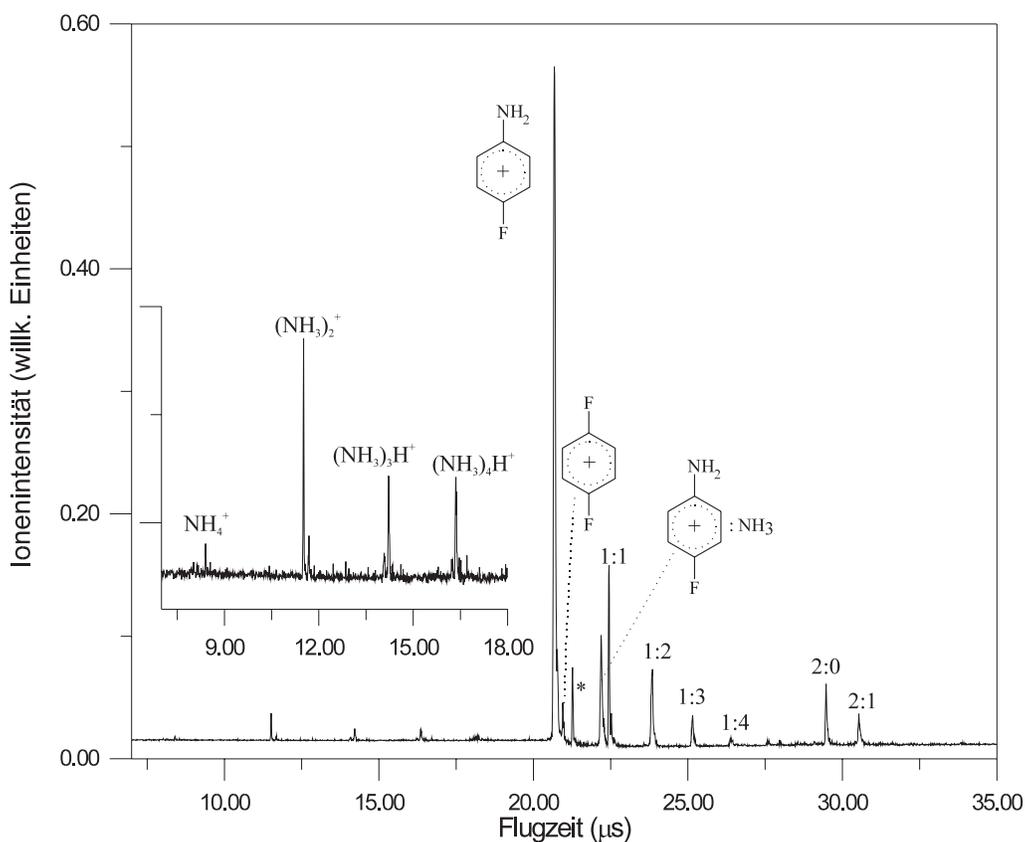


Abbildung 6.20: TOF-Massenspektrum einer Expansion von para-Difluorbenzol (para-DFB), Ammoniak und Helium ($c_{p-DFB} : c_{NH_3} : c_{He} \sim 1 : 8 : 375$). (*) kennzeichnet das Hintergrundsignal von para-DFB (Anregungsenergie: 37550 cm^{-1}).

($m=1$, $n=1-4$ und $m=2$, $n=0-1$) werden nur mit geringer Intensität detektiert. Dies trifft auch auf die Ammoniak-Aggregate $(NH_3)_pH^+$ ($p=1-2$), NH_4^+ und $(NH_3)_2^+$ zu.

Abb. 6.21 zeigt die R2PI-Spektren der wichtigsten Ionen des Systems para-DFB/ NH_3 . Die relativen Verschiebungen der Absorptionslinien bezüglich des $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 Übergangs des reinen para-DFB und ihre Zuordnungen sind in Tab. 6.12 zusammengefaßt.

Der 0_0^0 Übergang des reinen para-DFB liegt bei 36838 cm^{-1} [133]. Dieser Übergang kann mit einem R2PI Ein-Farben-Experiment nicht beobachtet werden, da die Energie zweier Photonen ($h\nu_{00}$) 195 cm^{-1} (15 meV) unterhalb des Ionisationspotentials von para-DFB (73871 cm^{-1}) liegt [13, 132]. Beim Durchstimmen der Wellenlänge im Bereich der $S_1 \leftarrow S_0$ para-DFB-Resonanz werden daher

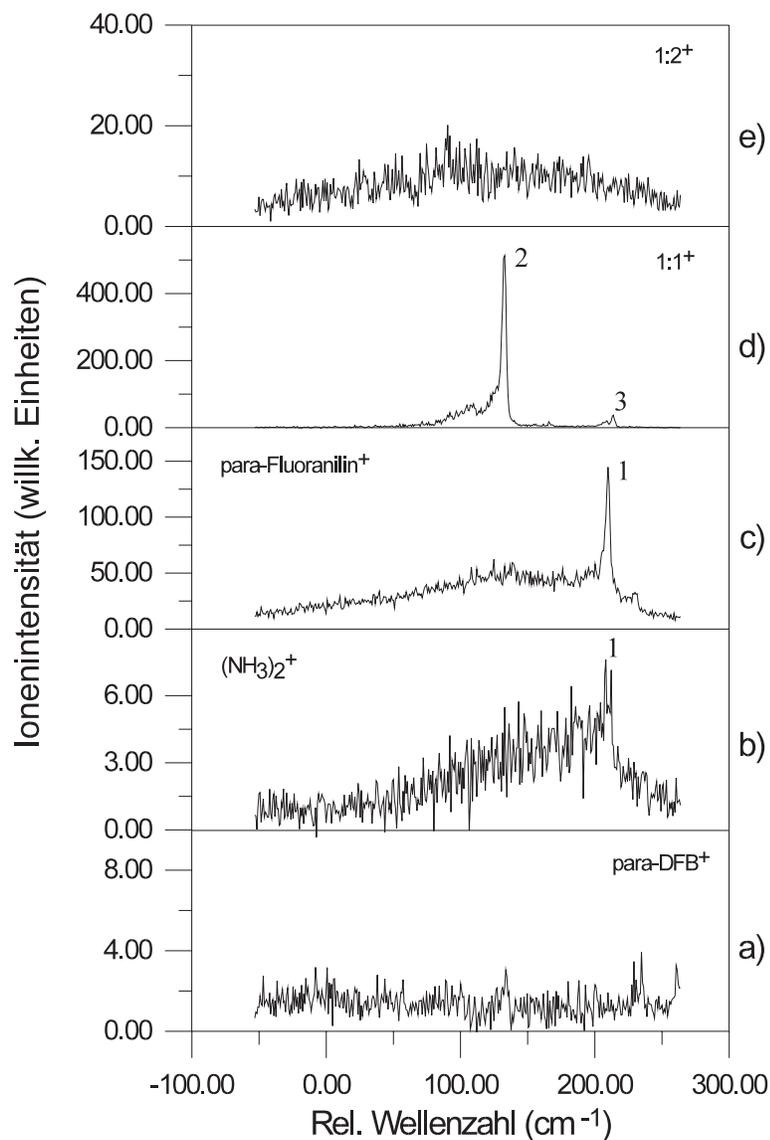


Abbildung 6.21: R2PI-Spektren der wichtigsten Ionen des Systems para-DFB/ NH_3 . ($0_0^0 = 36838 \text{ cm}^{-1}$) a) para-DFB $^+$, b) $(\text{NH}_3)_2^+$, c) para-Fluoranilin $^+$, d) $(1:1)^+$, e) $(1:2)^+$.

keine Signale detektiert (Abb. 6.21a). Die Ionensignale mit $m/e=114$ im TOF-MS Spektrum lassen sich auf eine Anregung hochliegender Rydberg-Zustände im para-DFB zurückführen; durch die im Ionisationsraum anliegende Abzugsspannung können die so angeregten Moleküle feldionisiert werden.

Im Gegensatz zum reinen para-DFB kann der $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 Übergang des $(1:1)$ -Aggregates direkt beobachtet werden. Dies erfolgt, da die IP's der Aggregate aufgrund der Polarisationswechselwirkungen mit den Solvatmolekülen erniedrigt

Kation	Index	$\Delta\nu=\nu_0 - \nu_{00}$ (cm ⁻¹)	Zuweisung
(NH ₃) ₂ ⁺	1	209.9	1:2 / dET
para-Fluoranilin ⁺	1	209.9	1:2 / S _N
(para-DFB·NH ₃) ⁺	2	133.0	1:1
	3	213.9	1:1

Tabelle 6.12: Relative Verschiebungen der Absorptionslinien von para-DFB·(NH₃)_n (n = 1,2) bezüglich des S₁ ← S₀ 0-0 Übergangs von para-DFB (ν_{00} =36838 cm⁻¹).

werden [14]. Das R2PI-Spektrum des 1:1-Clusters ist in Abb. 6.21d abgebildet und zeigt eine bezüglich des 0₀⁰ Übergang des reinen para-DF um 133 cm⁻¹ hypsochrom verschobene Linie (2) hoher Intensität und nachfolgend eine weitere sehr schwache Bande blauverschoben (3). Damit läßt sich der 0₀⁰ Übergang eines 1:1-Clusterisomers mit 36971 cm⁻¹ bestimmen und die Obergrenze des dazugehörigen IP's auf 9.17 eV festlegen. Produkt-Ionen mit m/e-Werten von para-Fluoranilin⁺ (Abb. 6.21c) und (NH₃)₂⁺ (Abb. 6.21b) werden ebenfalls beobachtet. Das Signal von (NH₃)₂⁺ (Bande 1) tritt nur in sehr geringer Intensität jedoch reproduzierbar auf.

Die Intensitäten der Produkt-Ionen deuten darauf hin, daß die Dissoziationsgrenze ihrer Potentialminima nur wenig unterhalb der absorbierten Energie (2 $h\nu_{00}$) liegen. Durch Ionisation der Aggregate mittels Anregung einer intramolekularen Schwingungsmode des para-DFB sollten daher stärkere Signale erzielt werden. Dazu wurden unter gleichen experimentellen Bedingungen R2PI-Spektren der Ionen im Bereich des 6₀¹ Übergangs von para-DFB aufgenommen. Der Übergang ist gegenüber der 0₀⁰ Resonanz 410 cm⁻¹ hypsochrom verschoben [133, 134].

Bei der ν_6 -Mode handelt es sich um eine Ring Deformations-Schwingung des para-DFB [135, 136]. Die mit dieser Anregung erhaltenen R2PI-Spektren sind in Abb. 6.22 dargestellt. Die Reaktionsprodukte (NH₃)₂⁺ und para-Fluoranilin⁺ können anhand ihrer *fingerprints* einem (1:2)⁺-Startaggregat zugeordnet werden. Eine vdW-Fragmentation des *precursors* in NH₃ und (1:1)⁺ wird wiederum nicht beobachtet. In Tab. 6.13 sind die relativen Verschiebungen gegenüber der 6₀¹ Resonanz und ihre Zuordnungen zusammengefaßt. Gemäß der *propensity rule* $\Delta\nu=0$

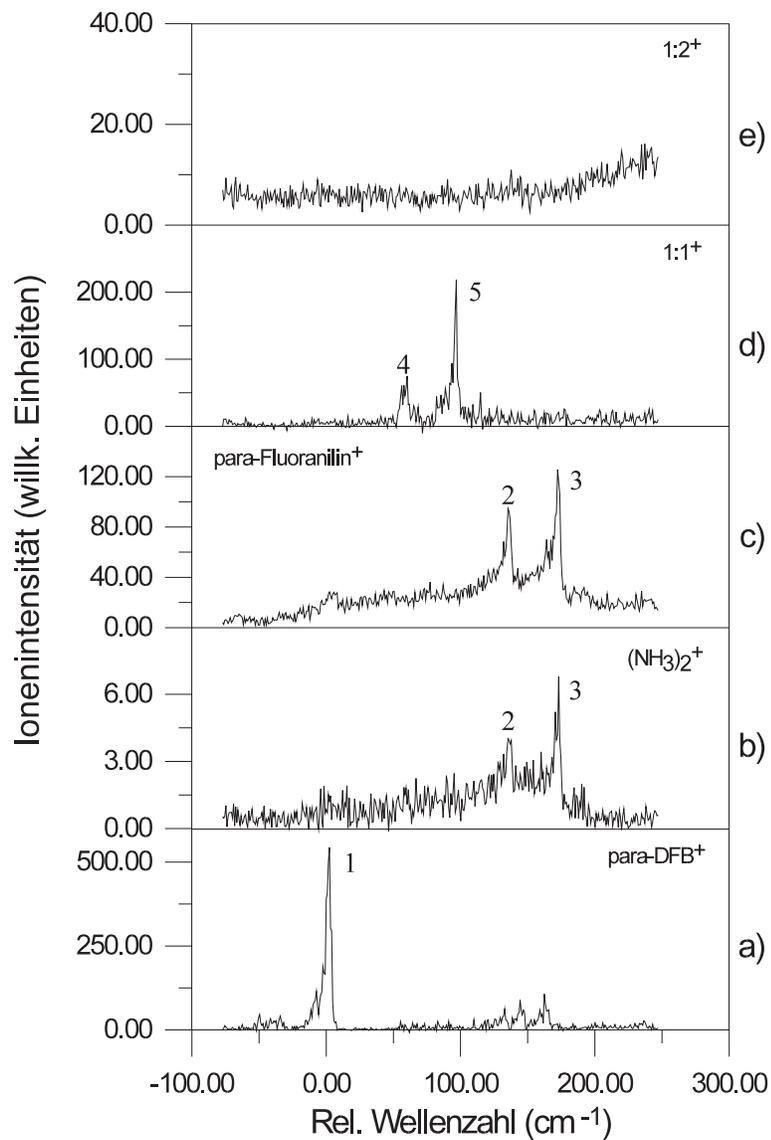


Abbildung 6.22: R2PI-Spektren der wichtigsten Ionen des Systems para-DFB/ NH_3 aufgenommen in der Umgebung des 6_0^1 Übergangs von para-DFB.

($\nu_6 = 37248\text{cm}^{-1}$) a) para-DFB $^+$, b) $(\text{NH}_3)_2^+$, c) para-Fluoranilin $^+$, d) $(1:1)^+$, e) $(1:2)^+$.

[129] sollte das so erhaltene Kation im gleichen Schwingungszustand vorliegen.

Kation	Index	$\Delta v = \nu_0 - \nu_{00}$ (cm ⁻¹)	Zuweisung
para-DFB ⁺	1	0 (6 ₀ ¹ =37248 cm ⁻¹)	1:0
(NH ₃) ₂ ⁺	2	135.5	1:2 / dET
	3	172.4	1:2 / dET
para-Fluoranilin ⁺	2	135.5	1:2 /S _N
	3	172.4	1:2 /S _N
(para-DFB·NH ₃) ⁺	4	60.1	1:1
	5	97.0	1:1

Tabelle 6.13: Relative Verschiebungen der Absorptionslinien bezüglich des 6₀¹ Übergangs von para-DFB ($h\nu(6_0^1) = 37\,248$ cm⁻¹).

Um die Frage klären zu können, ob die Position der Fluorsubstituenten am Aromaten Auswirkungen auf den Reaktionsmechanismus hat, wurden die Experimente mit para-DFB und deuteriertem Ammoniak wiederholt.

Das TOF-Spektrum (Abb. 6.23) wurde bei einer Laserwellenlänge von 275 nm aufgenommen und zeigt die gleichen Resultate wie sie bereits für die Chromophoren meta-DFB und ortho-DFB diskutiert wurden.

Als Reaktionsprodukt der ipso-Substitution wird wiederum ausschließlich C₆H₄FND₂⁺ detektiert. Als Abgangsgruppe tritt nur DF auf. Die R2PI-Spektren dieser Reaktionsmischung sind in Abb. 6.24 abgebildet. Die genaue Lage der Banden und ihre Zuordnungen werden in Tab. 6.14 aufgeführt.

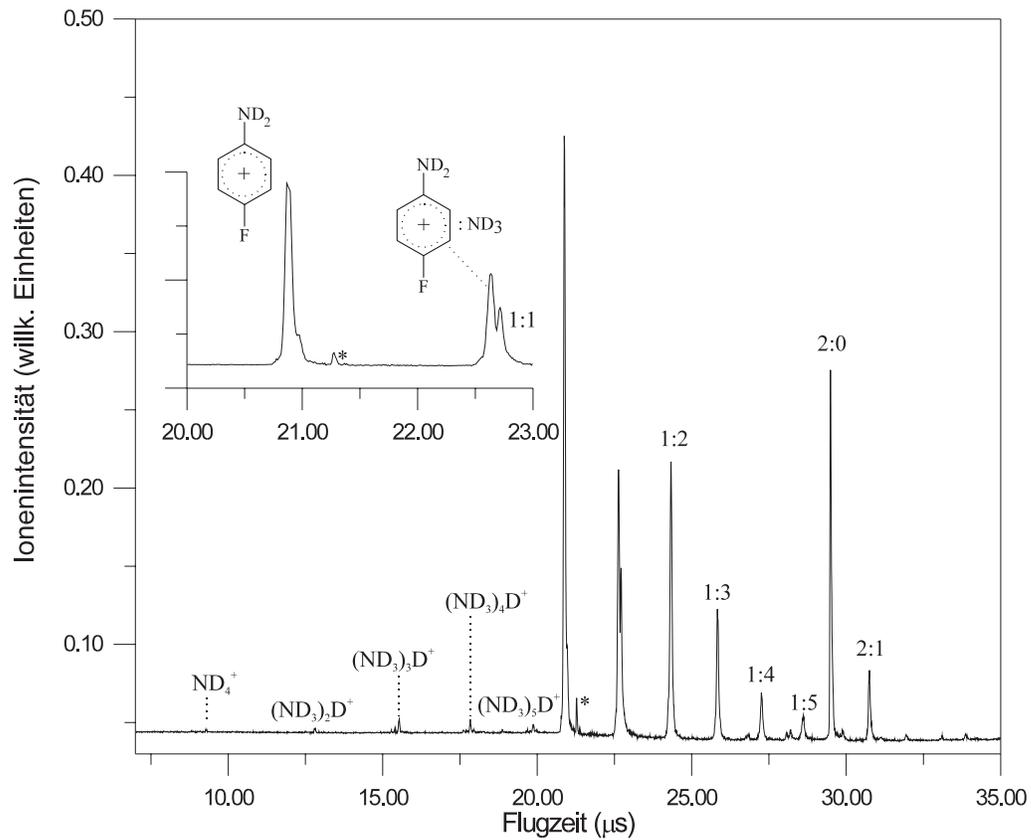


Abbildung 6.23: TOF-Massenspektrum einer Expansion von para-Difluorbenzol (para-DFB), Ammoniak- d_3 und Helium ($c_{p-DFB} : c_{ND_3} : c_{He} \sim 1 : 8 : 375$). (*) kennzeichnet das Hintergrundsignal von para-DFB (Anregungsenergie: 37364 cm^{-1}).

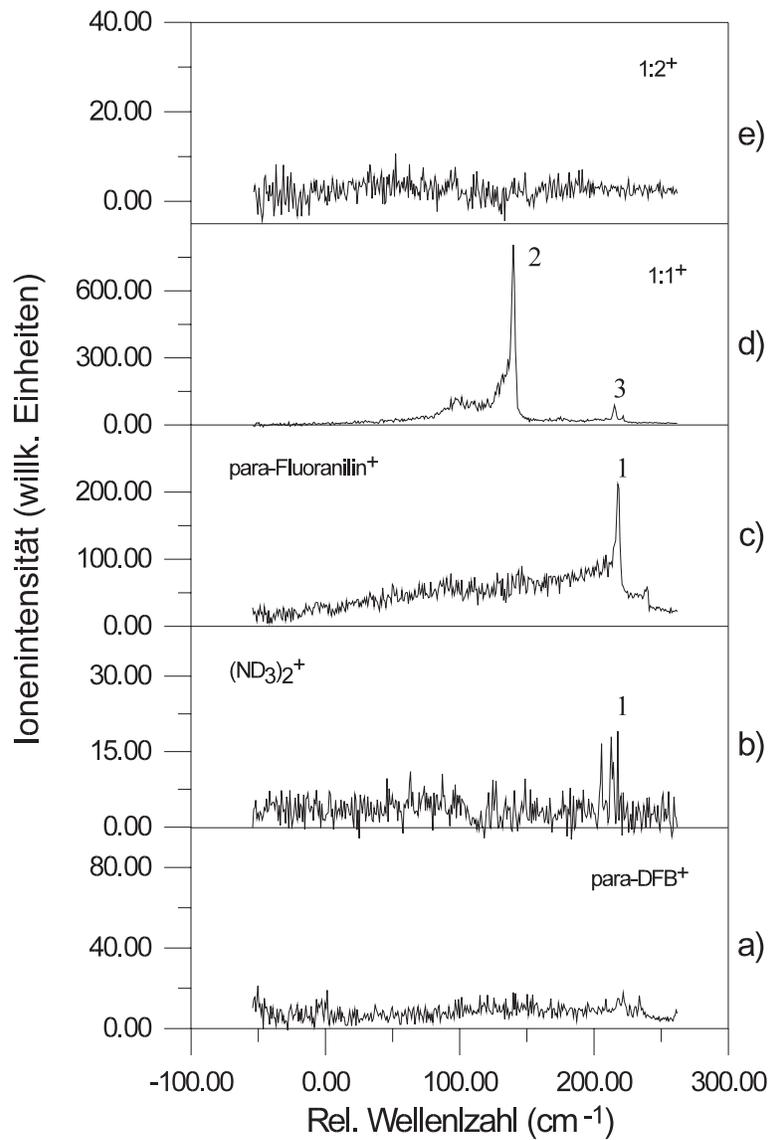


Abbildung 6.24: R2PI-Spektren der wichtigsten Ionen des Systems para-DFB/ND₃. ($0_0^0 = 36838 \text{ cm}^{-1}$) a) para-DFB⁺, b) (ND₃)₂⁺, c) para-Fluoranilin-d₂⁺, d) (1:1)⁺, e) (1:2)⁺.

Kation	Index	$\Delta v = \nu_0 - \nu_{00}$ (cm ⁻¹)	Zuweisung
(ND ₃) ₂ ⁺	1	217.8	1:2 / dET
para-Fluoranilin-d ₂ ⁺	1	217.8	1:2 / S _N
	2	239.5	1:2 / S _N
(para-DFB·ND ₃) ⁺	3	134.0	1:1
	4	215.3	1:1

Tabelle 6.14: Relative Verschiebungen der Absorptionslinien von para-DFB·(ND₃)_n (n = 1,2) bezüglich des S₁ ← S₀ 0-0 Übergangs von para-DFB (ν₀₀=36838 cm⁻¹).

6.3.3 Diskussion

Wie C. Janes schon zeigen konnte [137] lassen sich auch im Molekularstrahl von para-DFB und Ammoniak chemische Reaktionen mit den bekannten Produkt-Ionen Fluoranilin⁺ und (NH₃)₂⁺ nachweisen. In der vorliegenden Arbeit konnte anhand der R2PI-Spektren der Produkt-Ionen gezeigt werden, daß auch im System para-DFB/NH₃ nucleophile Substitution und dissoziativer Elektronentransfer aus einem gemeinsamen (1:2)⁺-Startaggregat erfolgen.

Als kationisches *precursor*-Aggregat wurde, wie im System meta-DFB, nur eine Struktur gefunden. Unabhängig vom Substitutionsmuster der Fluoratome weisen die S_N-Reaktionen der drei Difluorbenzole jeweils eine identische Anordnung der beiden Solvatmoleküle im kationischen (1:2)⁺-Startaggregat auf. Bei den neutralen (1:2)-Komplexen wurden für meta-DFB und ortho-DFB jeweils zwei äquivalente Cluster-Isomere vorgestellt, die als Ausgangsgeometrien der Reaktion im Molekularstrahl wahrscheinlich sind. Para-DFB verfügt dagegen nur über ein Minimum **17**, dessen Geometrie mit **6** und **10** äquivalent ist. Eine analoge para-DFB-Struktur von **7** und **12** ist dagegen nicht vorhanden.

Diese Besonderheit des para-DFB ist wiederum in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Die R2PI-Spektren der Produkt-Ionen weisen im Gegensatz zu den Systemen meta- und ortho-DFB nur eine scharfe Resonanz auf. Die zweite, weniger stark blauverschobene und intensivere Absorptionslinie der Spektren von meta- und ortho-DFB ist bei para-DFB nicht vorhanden.

Wir gehen daher davon aus, daß in den Systemen meta- und ortho-DFB zwei neutrale Cluster-Isomere vorhanden sind, aus denen das reaktive (1:2)⁺-Startaggregat gebildet wird. Para-DFB verfügt dagegen nur über ein neutrales (1:2)-Isomer mit diesen Eigenschaften.

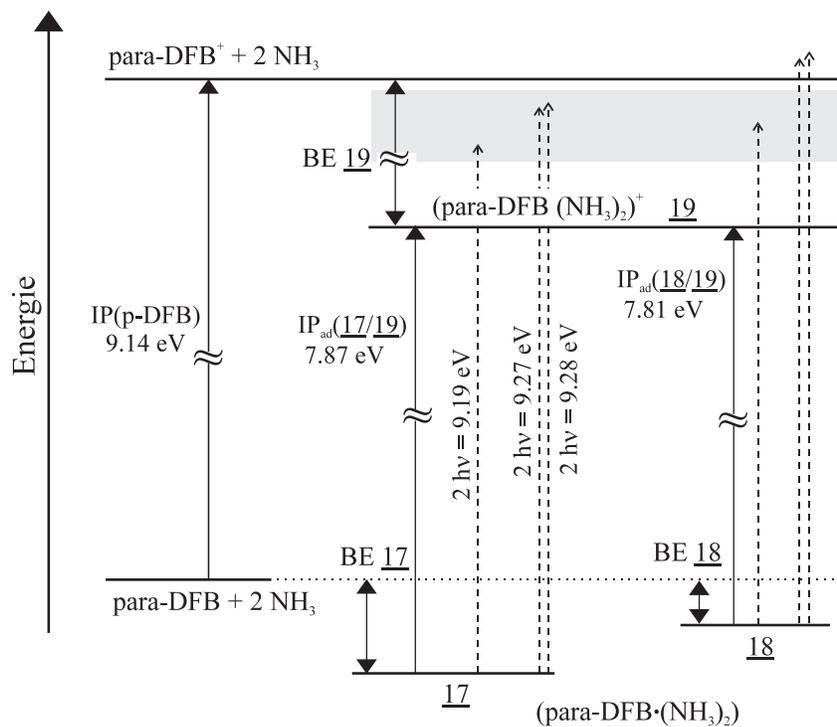


Abbildung 6.25: Energieschema des Systems para-DFB/NH₃. Die IP's der Aggregate wurden aus den Differenzen der Energiewerten (MP2) der neutralen und kationischen Aggregate berechnet. IP(para-DFB) aus [128].

Isomer **18** läßt sich als äquivalente Struktur des ortho-DFB-Isomers **11** beschreiben und sollte wie dieses nicht an den Reaktionen beteiligt sein. Diese Annahme kann anhand des Energiediagramms (Abb. 6.25) von para-DFB gestützt werden.

Neben den thermodynamischen Daten für **17** und **19** wird die Energetik des an der Reaktion unbeteiligten Isomers **18** dargestellt. Für die beiden neutralen Isomere **17** und **18** repräsentiert der jeweils links eingezeichnete, gestrichelte Pfeil das für die absorbierte Energie der Produkt-Ionen zugehörige Signal. Demnach könnten beide neutralen Isomere verantwortlich für die Bande (1) in

Abb. 6.21 sein. Die beiden jeweils rechts positionierten gestrichelten Pfeile spiegeln die Energien der Absorptionsbanden 2 und 3 der Photoionisation über die ν_6 -Mode in Abb. 6.22 wieder. Diesmal liegt die Energie nur beim Übergang von **17** nach **19** unterhalb der Dissoziationsgrenze des Clusters. Beim zweiten neutralen Isomer **18** muß eine Energieaufnahme dieses Betrages unweigerlich zur vdW-Dissoziation des Aggregates führen. Da die Produkt-Ionen beim 6_0^1 Übergang eindeutig detektiert werden, ist **18** demzufolge am Reaktionsverhalten von para-DFB/ NH_3 nicht beteiligt. Die Bandenpaare (2/3 und 4/5) der schwingungsangeregten R2PI-Spektren sind daher nicht auf zwei verschiedene neutrale Isomere zurückzuführen. Aufgrund ihres äquidistanten Auftretens (sowohl im $(1:1)^+$, als auch in den Produkt-Ionen beträgt der Abstand der Peaks 36.9 cm^{-1}) ist die Ursache wahrscheinlich in einer Kopplung der angeregten Normalmode mit einer intermolekularen Schwingung zu sehen.

Aus dem Energieschema (Abb. 6.25) kann darüberhinaus die Bindungsenergie des kationischen $(1:2)^+$ -Clusters abgeschätzt werden. BE **19** ist demnach 1.49 eV (34.29 kcal/mol).

6.4 Chlorfluorbenzole

Die Untersuchungen an Difluorbenzol/Ammoniak-Aggregaten können mit denen am System 1,*n*-Chlorfluorbenzol/NH₃ [15, 20] verglichen werden. Hierzu sind jedoch Modellrechnungen notwendig. Im nächsten Kapitel werden die berechneten Strukturen der (1:1)-Aggregate des Systems meta-Chlorfluorbenzol und Ammoniak beschrieben.

6.4.1 Meta-Chlorfluorbenzol

Es wurde bereits dargelegt (siehe S. 62 ff.), daß der nucleophile Angriff von Ammoniak an aromatischen Radikalkationen auch in den drei 1,*n*-Difluorbenzol/(NH₃)_{*n*}-Systemen ausschließlich mit $n \geq 2$ Solvatmolekülen abläuft. Quantenmechanische Berechnungen der Aggregatstrukturen verdeutlichen, daß mehrere der neutralen Isomere eine (NH₃)₂-Subclustereinheit aufweisen. Die entsprechenden kationischen (1:2)⁺-Minima zeigen alle eine *Wheland*-Struktur, in der bereits ein erheblicher Transfer negativer Ladung vom NH₃ zum Aromaten erfolgt ist. Dagegen zeigen die stabilen kationischen (1:1)-Cluster keine σ -Bindungen zwischen Solvatmolekül und Aromaten; ein Ladungstransfer findet praktisch nicht statt. Damit spiegeln die berechneten Cluster-Geometrien in völliger Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen einen bedeutsamen Strukturwechsel der ionisierten vdW-Cluster wider, der für die Reaktivität entscheidend sein muß. In früheren Arbeiten konnten Brutschy *et al.* und Maeyama *et al.* an den Systemen Chlorbenzol/NH₃ [11, 16, 17] und 1,*n*-Chlorfluorbenzol [15] zeigen, daß in chloresubstituierten Aromaten nucleophile Substitutionen schon im (1:1)-Aggregat ablaufen.

Eine weitere Fragestellung dieser Arbeit war nun: Können mit *ab initio*-Verfahren ermittelte Strukturen konkrete Hinweise auf das veränderte Reaktionsverhalten beim Wechsel von Fluor zu Chlor als Substituenten geben? Zur Beantwortung dieser Frage wurden quantenchemische Geometrieoptimierungen durchgeführt. Um den Umfang der Rechnungen zu begrenzen, wurden sie auf die (1:1)-Aggregate von meta-Chlorfluorbenzol (meta-ClFB)/Ammoniak beschränkt. Die Vorgehensweise wurde bereits in Kap. 6.1 ausführlich beschrieben. In Tab. 6.15 werden die Energien der für die neutrale und kationische Potential-

energieflache erhaltenen Minima angegeben. Die dazugehörenden Aggregatstrukturen sind in Abb. 6.26 und Abb. 6.27 abgebildet.

Komplex	Typ	SCF-Energie 6-31G**	MP2-Energie 6-31G**	^{a)} ΔE(MP2) (cm ⁻¹)	
meta-ClFB·(NH ₃)	20	in plane	-844.6604641	-845.9275052	-
	21	in plane	-844.6573617	-845.9240324	762
meta-ClFB·(NH ₃) ⁺	22	on top	-844.4012382	-845.6053134	-
	23	in plane	-844.3835644	-845.6048495	109
	24	on top	-844.4021622	-845.6042105	242
	25	in plane	-844.3828246	-845.60.597	377
	26	on top	-844.3948724	-845.6029506	519

Tabelle 6.15: *Ab initio*-Energien der berechneten meta-Chlorfluorbenzol/NH₃-Aggregate in Hartrees. ^{a)}Die Energiedifferenzen beziehen sich jeweils auf das energetisch stabilste Isomer.

Wie bereits im neutralen (1:1)-Cluster **1** von meta-DFB/NH₃ wird das Minimum **20** durch eine *in plane*-Struktur beschrieben, in der das NH₃-Molekül zwischen den Substituenten in der Ringebene lokalisiert ist. Ein H-Atom des Ammoniaks liegt ebenfalls in der Ringebene und zeigt zum Chlorsubstituenten. Der Cl···H-N Abstand beträgt 4.10 Å und kann durch eine deutlich schwächere Wasserstoffbrückenbindung als in **1** beschrieben werden. Das Stickstoff *lone pair* ist zum Wasserstoff zwischen den Substituenten ausgerichtet; der N···H-C Abstand hat den für H-Brücken typischen Wert von 3.54 Å. Im Gegensatz zum System meta-DFB/NH₃ existiert noch ein zweites neutrales Cluster-Isomer. Bei genauer Betrachtung der beiden neutralen (1:1)-Isomere (**20** und **21**) fällt auf, daß beide ein und denselben Clusteraufbau beschreiben. Die beiden Minima unterscheiden sich lediglich in der jeweiligen Anordnung des Stickstoffs. Beide Formen können durch eine *pyramidale Inversion* [138] ineinander überführt werden. Dieser auch als *Pseudorotation* bezeichnete Konformationswechsel von NH₃ wird mit einem Doppelminimum-Potentialprofil beschrieben. Die dabei zu überwindende Energiebarriere hat eine Energie von 0.254 eV (5.56 kcal/mol) [139]. Eine spektroskopische Detektion der beiden Konformationsisomere sollte daher, unter den Bedingungen des Molekularstrahls, prinzipiell möglich sein; Auswir-

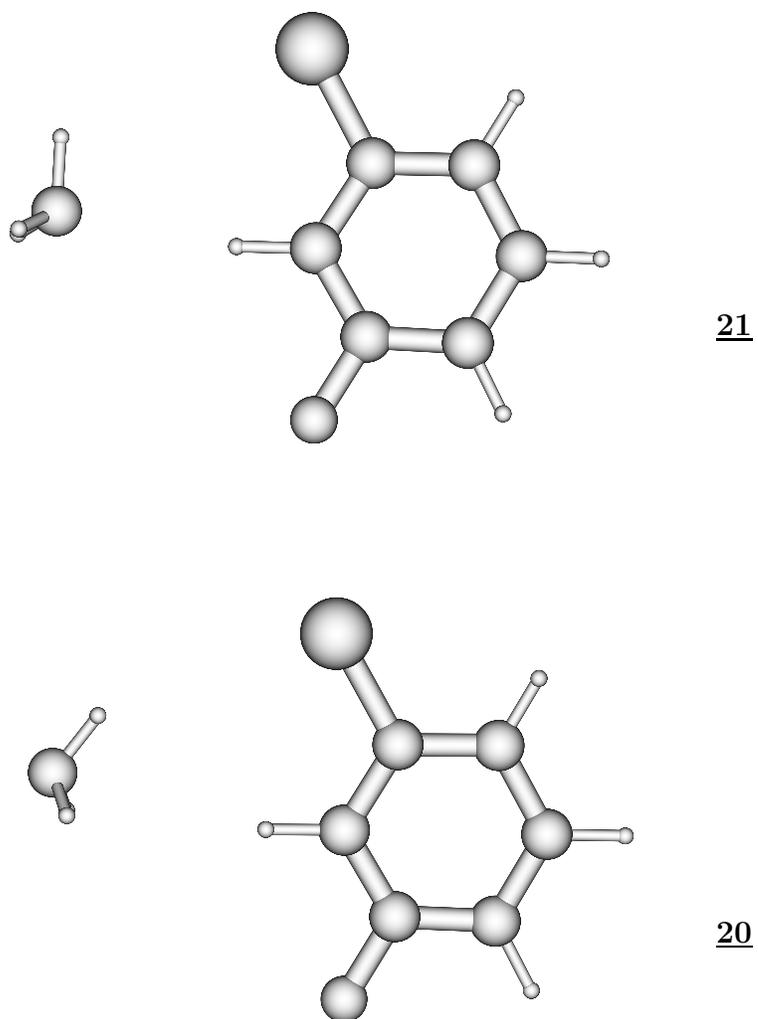


Abbildung 6.26: Strukturen der neutralen 1:1 Komplexe meta-CIFB·NH₃ (**20** und **21**) nach HF/6-31G**.

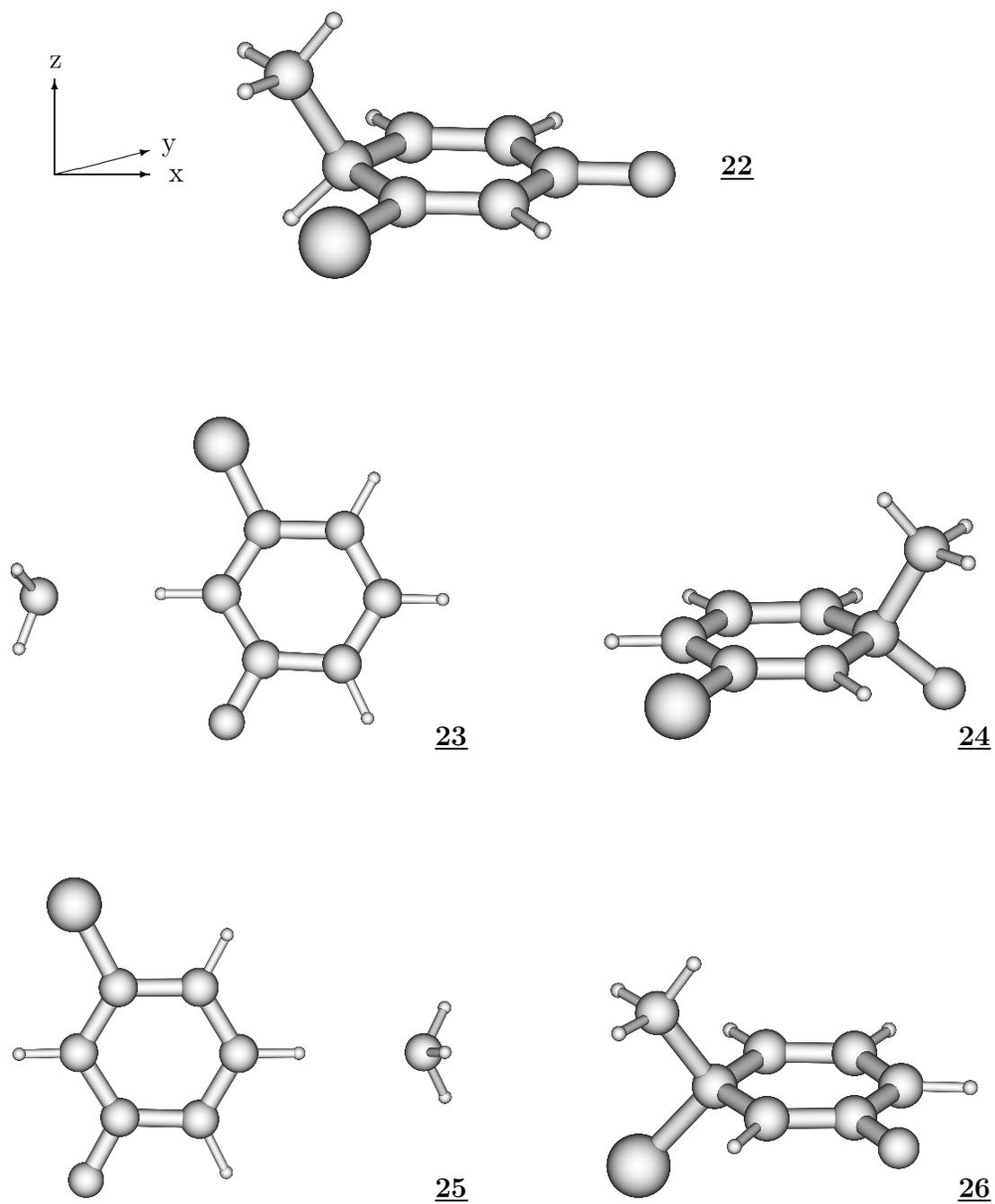


Abbildung 6.27: Strukturen der kationischen 1:1 Komplexe (meta-ClFB·NH₃)⁺ (**22**, **23**, **24**, **25** und **26**) nach UHF/6-31G**.

kungen auf das Reaktionsverhalten werden nicht erwartet.

Aus den neutralen (1:1)-Aggregatstrukturen ergeben sich somit keine grundlegenden Hinweise auf das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Chlorfluor- und Difluorbenzolen.

Die quantenchemischen Strukturbestimmungen der kationischen (1:1)-Aggregate von meta-ClFB lieferten fünf stabile Isomere **22**, **23**, **24**, **25** und **26**. Sie unterscheiden sich zum Teil erheblich von denen des meta-DFB Systems und sind in Abb. 6.27 abgebildet. Im Unterschied zu den Aggregaten mit zwei Fluorsubstituenten werden im kationischen Chlorfluorsystem die drei *Wheland*-Strukturen **22**, **24** und **26** gefunden. Im thermodynamisch stabilsten Isomer **22** erfolgt die Bindungsbildung nicht zwischen einem halogensubstituierten C und NH₃, sondern an dem C-Atom in ortho-Stellung zum Chlor und in para-Stellung zum Fluor. Die σ -Bindung zwischen Ammoniak und dem fluor-, bzw. chlorsubstituierten Kohlenstoff treten in Isomer **24**, respektive **26** auf. Ihre Potentialminima haben eine um 242, bzw. 519 cm⁻¹ geringere Tiefe. Auf die Bedeutung dieser Ergebnisse wird auf S. 106 näher eingegangen.

Die beiden weiteren Minima **23** und **25** entsprechen den *in plane*-Isomeren **4** und **5** von (meta-DFB·NH₃)⁺ (siehe Abb. 6.2), die für die Intracluster-Reaktionen nicht in Betracht gezogen werden. Die linearen H-Brücken C-H···N unterscheiden sich in ihren Abständen von 3.27 Å in **23** und 3.32 Å in **25** nur unwesentlich von den vergleichbaren Strukturen mit Difluorbenzol.

Bemerkenswerterweise konnte eine, dem meta-DFB Isomer **2** äquivalente, *on top*-Struktur - ohne echte Molekülbindung - im meta-ClFB System nicht gefunden werden.

Bindungsenergien

Die intermolekularen Bindungsenergien der neutralen und kationischen meta-ClFB/NH₃-Aggregate sind in Tab. 6.16 angegeben.

Die Bindungsenergie des neutralen Isomer **20** beträgt, nachdem Basissuperpositionsfehler und Nullpunktsenergien berücksichtigt wurden, 0.086 eV (1.97 kcal/mol).

Bei den kationischen Aggregat-Isomeren treten zwei verschiedene Clustertypen auf. Die Strukturen **23** und **25** stellen die äquivalenten meta-Chlorfluorbenzol

Komplex	Typ	Bindungsenergien (cm ⁻¹)			
		BE (HF/UHF)	BE ^{MP2}	BE ^{MP2} _{B SSE}	ΔZPE (HF)
meta-ClFB·(NH ₃)	20 in plane	-960	-1440	-953	263
	21 in plane	-279	-678	-154	204
meta-ClFB·(NH ₃) ⁺	22 on top	-7682	-4825	1957	1501
	23 in plane	-3803	-4724	-4619	403
	24 on top	-7885	-4583	–	1312
	25 in plane	-3641	-4449	-4342	412
	26 on top	-6285	-4309	7586	1365
meta-DFB·(NH ₃) ⁺	2 on top	-4210	-5233	-4938	-532
	3 in plane	-4212	-5173	-5003	-487
	4 in plane	-3965	-4968	-4793	-420
	5 in plane	-3736	-4585	-4415	-424

Tabelle 6.16: Intermolekulare Bindungsenergie der berechneten meta-Chlorfluorbenzol/NH₃-Aggregate in cm⁻¹. Zum Vergleich wurden die Daten von (meta-DFB/NH₃)⁺ in die Tabelle aufgenommen.

Aggregate der meta-DFB·NH₃-Cluster **4** und **5** dar. Der Ladungstransfer vom Solvat-NH₃ zum kationischen Aromaten ist jeweils vernachlässigbar gering (siehe Tab. 6.17 und Tab. 6.5).

Die Werte für BE^{MP2}_{B SSE} – ΔZPE **23** und **25** betragen 0.523 eV (12.05 kcal/mol), respektive 0.501 eV (11.54 kcal/mol) und unterscheiden sich damit nur sehr geringfügig von den BE's der kationischen meta-DFB (1:1)⁺-Isomeren **2**, **3**, **4**, und **5**.

Die *on top*-Strukturen **22**, **24** und **26** heben sich dagegen durch einen sehr ausgeprägten Ladungstransfer ab, wie er in den DFB/NH₃-Systemen nur in den kationischen (1:2)⁺-Aggregaten gefunden wurde. Eine Berechnung der Bindungsenergien unter Berücksichtigung des BSSE ist bei Ihnen daher nicht möglich.

Das wesentlichste Ergebnis dieser Berechnungen im Vergleich zu den vorstehend geschilderten Resultaten ist das Auftreten von *Wheland*-Komplexen im kationischen meta-ClFB/NH₃ (1:1)⁺-Aggregat. Dies wird bei den difluorsubstituierten Systemen nicht beobachtet. Da die *Wheland*-Strukturen als entscheidende Zwischenprodukte der nucleophilen Substitution betrachtet werden müssen, lie-

Isomere	Index	Summe der Mulliken-Ladungen	
		$\sum(\text{meta-ClFB})$	$\sum(\text{NH}_3)$
$(\text{meta-ClFB}\cdot\text{NH}_3)^+$	<u>22</u>	0.458918	0.561081
$(\text{meta-ClFB}\cdot\text{NH}_3)^+$	<u>23</u>	0.964906	0.035093
$(\text{meta-ClFB}\cdot\text{NH}_3)^+$	<u>24</u>	0.445816	0.554186
$(\text{meta-ClFB}\cdot\text{NH}_3)^+$	<u>25</u>	0.96784	0.03216
$(\text{meta-ClFB}\cdot\text{NH}_3)^+$	<u>26</u>	0.386897	0.613103
$(\text{meta-DFB}\cdot\text{NH}_3)^+$	<u>2</u>	0.962349	0.037662
$(\text{meta-DFB}\cdot\text{NH}_3)^+$	<u>3</u>	0.960329	0.039673
$(\text{meta-DFB}\cdot\text{NH}_3)^+$	<u>4</u>	0.961623	0.038376
$(\text{meta-DFB}\cdot\text{NH}_3)^+$	<u>5</u>	0.967097	0.032901

Tabelle 6.17: Summe der Mulliken-Atomladungen der Aggregatmoleküle der kationischen $(\text{meta-ClFB}\cdot\text{NH}_3)^+$ -Isomere. Zum Vergleich wurden die Daten von $(\text{meta-DFB}/\text{NH}_3)^+$ in die Tabelle aufgenommen.

fert dieses Ergebnis zumindest eine Erklärung für das unterschiedliche Reaktionsverhalten.

Es treten drei verschiedene *Wheland*-Strukturen **22**, **24**, **26** auf. Die Struktur **22** kann nicht das Zwischenprodukt einer ipso-Substitution sein, da hier Wasserstoff abgespalten werden müßte und als Produkt das Kation von meta-Chlorfluoranilin, bzw. das entsprechende Anilinium-Ion auftreten müßte; beides wird experimentell nicht beobachtet. Struktur **22** erscheint für die HCl-Abspaltung, die experimentell in geringer Ausbeute beobachtet wird, besonders günstig. Da diese Struktur die thermodynamisch stabilste der fünf Isomere ist, kann man auch die relativ höchste Aktivierungsenergie für die Folgereaktion zum Fluoranilin-Kation erwarten.

Die *Wheland*-Struktur **24** kommt den im meta-DFB/ $(\text{NH}_3)_2$ -Kation gefundenen *Wheland*-Strukturen **9**, **11**, **19** am nächsten. Fluorabspaltung aus **24** wird nicht beobachtet. Der Grund wird in der gegenüber C-Cl sehr viel höheren C-F-Bindungsenergie gesehen. Es ist nicht ohne weiteres einsichtig, wieso aus ihr nicht durch HF-Abspaltung ein Chloranilin-Kation gebildet werden kann, zumal aus thermodynamischer Sicht eine negative Reaktionsenthalpie zu erwarten ist. Die hohe Bindungsenergie der C-F-Bindung dürfte der entscheidende Grund für

das Ausbleiben dieser Reaktion sein. Dies schließt nicht die Möglichkeit aus, daß der *Wheland*-Komplex **24** gebildet wird und stabil ist. Er kann massenspektroskopisch nicht vom Ausgangscluster unterschieden werden. Hier sind weitere Experimente mit höheren Anregungsenergien notwendig, um zu einer Aussage zu kommen.

Die Chlorradikalabspaltung erfolgt über die ipso-Substitution, d.h. Struktur **26**; sie besitzt die höchste Ausbeute. Dies steht im Einklang mit der verringerten berechneten thermodynamischen Stabilität von **26**. Dies erklärt zwanglos die Bildung von Anilinium-Ionen, wie sie experimentell beobachtet wird. Eine detaillierte Beschreibung des Reaktionsablaufs steht damit aber noch aus.

An dieser Stelle muß auch darauf hingewiesen werden, daß die einfache Argumentation, daß für einen intracuster Elektronentransfer das Ionisierungspotential des Elektronendonors niedriger sein soll als das des Elektronenakzeptors, verletzt wird. Damit erscheinen die Betrachtungen von Shaik und Pross (siehe Abschnitt 6.4.3, die eine neue Beteiligung von Triplettkonfigurationen am Übergangszustand zwischen ionischem (1:1)-Aggregat und *Wheland*-Komplex postulieren, neue Bedeutung zu erhalten.

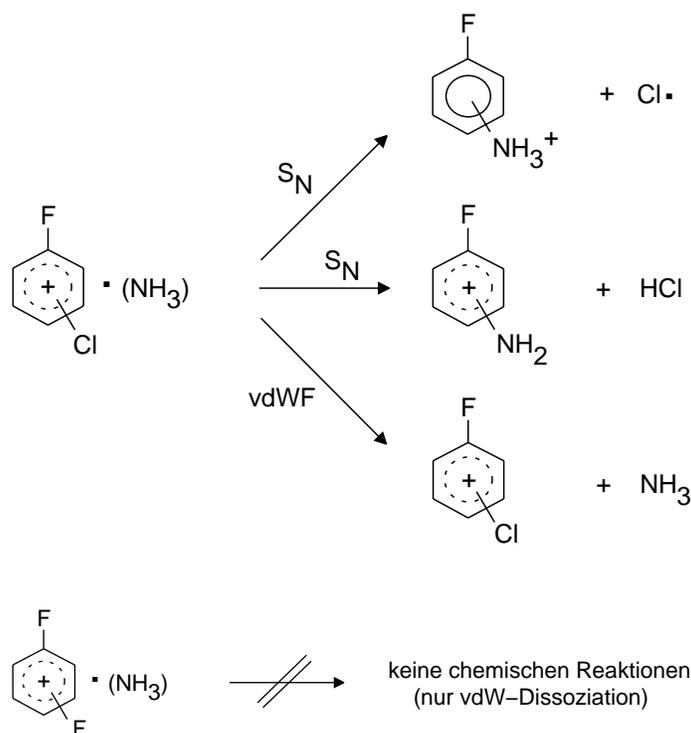
6.4.2 Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Reaktionsverhalten der Difluorbenzole und der Chlorfluorbenzole

Das bemerkenswerteste Ergebnis aller Photoionisations-Experimente an molekularen vdW-Komplexen der Systeme Chlorbenzol/ NH_3 und Fluorbenzol/ NH_3 ist das völlig unterschiedliche Reaktionsverhalten von Chlor und Fluor als Substituenten des Aromaten. Hierbei wurde eine eindeutige und reproduzierbare Abhängigkeit von der Clustergröße (*chemical size effect*) festgestellt. Diese Größenabhängigkeit der Reaktionswege konnte auch an den in dieser Arbeit vorgestellten Difluorbenzolen gezeigt werden. Zur Darstellung des unterschiedlichen Verhalten der Halogensubstituenten (Chlor, Fluor), sollen die Erkenntnisse aus dieser und früheren Arbeiten unterteilt nach Aggregatgröße, gegenüber gestellt werden. Hierbei sollen jeweils die vorgeschlagenen Reaktionswege, spektroskopische Resultate und die ermittelten geometrischen Strukturen betrachtet werden.

1:1-Aggregate

Im (1:1)-Aggregat, unabhängig ob difluor- oder chlorfluorsubstituiert, ist ein nucleophiler Angriff von Ammoniak am Fluorsubstituenten auszuschließen. Ausschließlich der Chlorsubstituent wird angegriffen. In Abhängigkeit von der Anordnung der Halogene am Aromaten wurden ein oder zwei Reaktionskanäle beobachtet. Für alle drei Aromaten (ortho-, meta- und para-ClFB) dominiert die Chlor-Radikalabspaltung. Für die Systeme meta- und para-ClFB tritt außerdem noch HCl als Abgangsgruppe auf. Die HCl-Abspaltung verläuft im para-ClFB nur metastabil, dagegen im meta-ClFB auch teilweise direkt. Die Relaxation mit HCl-Abspaltung ist daher als relativ langsamer Prozeß zu verstehen. Der Reaktionskanal der Cl \cdot -Abspaltung zeigt eine starke Abhängigkeit vom Dipolmoment des neutralen Aromaten. Mit abnehmendem Dipolmoment nimmt die Ausbeute an Anilinium-Ionen (Cl \cdot -Abspaltung) ab.

Im folgenden Schema werden die Reaktionswege der (1:1)-Aggregate nochmals gegenübergestellt:



Die berechneten Strukturen der neutralen (1:1)-Aggregate von meta-DFB und meta-ClFB zeigen in beiden Fällen eine *in plane*-Anordnung des NH₃ zwischen

den Halogensubstituenten. Die beiden meta-ClFB-Isomere unterscheiden sich lediglich in der Inversionsgeometrie des Ammoniaks und können daher nicht in zwei unterschiedliche Reaktionskanäle relaxieren. Es gibt damit keine Anhaltspunkte in den neutralen Clustergeometrien, die auf ein unterschiedliches Reaktionsverhalten von Chlor und Fluor als Substituenten am Aromaten hinweisen.

Dagegen weisen die für die chemische Reaktion entscheidenden kationischen (1:1)-Isomere, von denen für beide Systeme jeweils mehrere gefunden wurden, starke Strukturunterschiede auf: so zeigen die meta-DFB/NH₃ vdW-Cluster fast keinen Ladungstransfer vom Ammoniak zum ionisierten Aromaten. Die Geometrien deuten nur auf schwache intermolekulare Wechselwirkungen hin; echte Molekülbindungen sind nicht vorhanden.

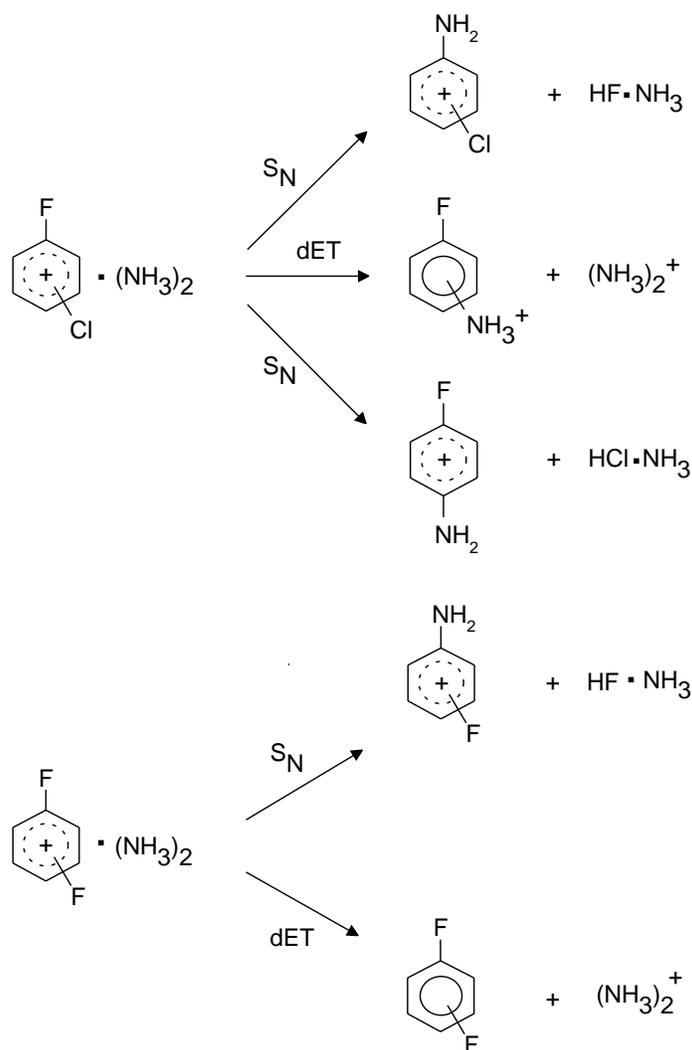
Tauscht man einen Fluorsubstituenten gegen ein Chloratom aus ergeben sich völlig neue Bindungssituationen in den ionisierten Komplexen. Neben zwei, bereits von (meta-DFB·NH₃)⁺ bekannten *in plane*-Strukturen, die *nur van der Waals*-Bindungen zwischen Aromat und NH₃ besitzen, existieren von (meta-ClFB·NH₃)⁺ auch drei stabile *Wheland*-Komplexe. In der energetisch stabilsten Form ist der Stickstoff an ein H-substituiertes C-Atom gebunden. Daneben existieren noch zwei Geometrien mit einer N-C-Bindung zum einen am Cl-substituierten und zum anderen am F-substituierten Kohlenstoff.

Aus den isomeren Aggregatstrukturen wird damit ein deutlicher Unterschied der kationischen Systeme meta-DFB/NH₃ und meta-ClFB/NH₃ offensichtlich. Eine Erklärung für die fehlende Substitution von Fluor im (meta-ClFB·NH₃)⁺ wurde bereits gegeben (S. 107). Sie wurde im wesentlichen auf die Bindungsenergie der F-C Bindung im Vergleich zur Cl-C Bindung zurückgeführt.

1:2-Aggregate

Das Reaktionsverhalten der (1:2)-Aggregate der 1,*n*-Chlorfluorbenzole und der 1,*n*-Difluorbenzole sind im folgenden Schema zusammengefaßt:

Das Reaktionsverhalten wird in beiden Systemen 1,*n*-DFB·(NH₃)₂⁺ und 1,*n*-ClFB·(NH₃)₂⁺ gleichermassen vom nucleophilen Angriff eines NH₃ am Fluorsubstituenten, gefolgt von einer HF-Abspaltung, dominiert. Im Falle der drei Difluorbenzole tritt jeweils noch dissoziativer Elektronentransfer als zweiter Reaktionskanal auf. Die R2PI-Spektren der Reaktionsprodukte 1,*n*-Fluoranilin⁺ und



$(\text{NH}_3)_2^+$ haben identische *fingerprints* und damit einen gemeinsamen *precursor*. Die Ergebnisse der Berechnungen, die die Existenz von mehreren isomeren geometrischen Strukturen des Aromaten/ $(\text{NH}_3)_2^+$ -Komplexes belegen, führen zu dem Schluß, daß die Annahme eines gemeinsamen *precursors* nicht gerechtfertigt erscheint. Deshalb werden in dieser Arbeit keine prozentuale Reaktionsausbeuten angegeben, die anhand der Peakhöhen ermittelt wurden.

Die (1:2)-Aggregate von meta-ClFB und ortho-ClFB zeigen keine weiteren Substitutions-Reaktionen (Abspaltung von Cl· oder HCl). Nur im para-ClFB wird ein kleiner Anteil an HCl-Abspaltung beobachtet. Daneben entsteht im System meta-ClFB nach dET auch $(\text{NH}_3)_2^+$ als Reaktionsprodukt. Dadurch ist auch im Falle der 1,*n*-Chloraniline eine eindeutige Identifizierung des jeweiligen $(1:2)^+$ -

Clusters als Startaggregat möglich.

Die quantenmechanischen Strukturbestimmungen ergaben für alle drei Difluorbenzole mehrere stabile Isomere der neutralen (1:2)-Aggregate. Auffallend ist dabei, daß die jeweils stabilste Form in allen drei Fällen eine äquivalente Struktur aufweist. Die Stickstoff-Atome sind in der Ebene des Aromaten angeordnet. Alle drei Moleküle sind durch drei unterschiedliche, nicht lineare Wasserstoffbrückenbindungen aneinander gebunden. Dabei läßt sich die Anordnung der Ammoniak-Moleküle als Subcluster $(\text{NH}_3)_2$ beschreiben.

Für die kationischen $(1:2)^+$ -Komplexe wurden im Falle von meta-DFB und para-DFB keine isomeren Formen, sondern jeweils nur eine Struktur berechnet. Dabei handelt es sich um zwei äquivalente *Wheland*-Strukturen, die sich nur in der Stellung des zweiten Fluorsubstituenten am Aromaten unterscheiden. Das zweite NH_3 ist über eine Wasserstoffbrücken-Bindung jeweils an den σ -gebundenen Ammoniak koordiniert und zeigt vom π -System weg. Für die kationischen $(1:2)^+$ -Cluster von ortho-DFB wurden dagegen drei Isomere gefunden. Das energetisch stabilste stellt wiederum die ortho-substituierte äquivalente Verbindung der bereits beschriebenen $(1:2)^+$ -Strukturen dar. Charakteristisch für die beiden weiteren Isomere sind die jeweils isolierten NH_3 -Moleküle und die erhebliche geringeren Tiefen der Potentialtöpfe.

Erkennbare Unterschiede der neutralen und kationischen (1:2)-Aggregatstrukturen, aufgrund der Stellung der Halogene am Benzolring, konnten damit nicht gefunden werden.

Die Rechnungen an ClFB/ $(\text{NH}_3)_2^+$ -Komplexen stehen noch aus, so daß hier ein direkter Vergleich der Strukturen noch nicht möglich ist.

6.4.3 Reaktionsmechanismus

In vorangegangenen Arbeiten wurden bereits Versuche unternommen den Reaktionsmechanismus der nucleophilen Substitution in heterogenen Molekülclustern zu beschreiben.

In Übereinstimmung mit den Arbeiten von Brutschy *et al.* [15, 20, 140] erfolgten die S_N -Reaktionen in ionisierten (1:2)-Aggregaten unter Abspaltung von HF. Abspaltung von $\text{F}\cdot$ oder HF aus einem (1:1)-Aggregat konnten dagegen nicht

beobachtet werden. Dabei sollte die Fluor-Radikal-Abspaltung in beiden Fällen endotherm verlaufen und ist damit auszuschließen. Die Substitution eines Fluors unter HF-Abspaltung sollte dagegen stark exotherm verlaufen (Tab. 6.18). Der

Aromat	$\Delta H_R/\text{kJmol}^{-1}$	Abgangsgruppe
meta-DFB	-100	HF
ortho-DFB	-81	HF
para-DFB	-105	HF

Tabelle 6.18: Reaktionsenthalpien der nucleophilen Substitutionsreaktionen mit dem entsprechenden kationischen 1,*n*-Fluoranilin als Reaktionsprodukt, unter HF-Abspaltung. Die thermochemischen Daten stammen aus [141].

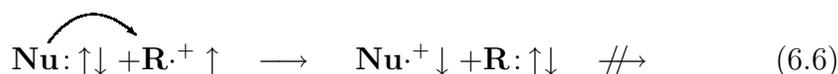
Reaktionsverlauf verfügt aber offensichtlich über eine Energiebarriere. Durch Anlagerung eines zweiten NH_3 -Moleküls wird die Bildung eines *Wheland*-Komplexes ermöglicht. Dadurch wird die C-N-Bindungsenergie für die Überwindung der Energiebarriere verfügbar. Dieser solvatkatalytische Effekt ermöglicht erst den Reaktionsablauf. Brutschy *et al.* [140] gingen davon aus, daß hierbei die Solvatmoleküle als Dimer angeordnet sind. Diese Vermutung konnte durch unsere *ab initio*-Berechnungen der kationischen (1:2)⁺-Intermediate bestätigt werden. Die kationischen Intermediate **9**, **14** und **19** (Abb. 6.2, 6.12 und 6.19) zeichnen sich alle drei durch äquivalente Strukturen aus, in denen das zweite NH_3 -Molekül jeweils über eine Wasserstoffbrücke mit dem ersten verbunden ist. Im Gegensatz zu den mit Hilfe des Scheraga-Modells vorgeschlagenen sechsgliedrigen Übergangszuständen von $\text{FIB}/(\text{NH}_3)_2^+$ [142] und $\text{FB}\cdot(\text{MeOH})_2^+$ [10, 14], sind die NH_3 nicht über der Ringebene angeordnet, sondern weisen vom Aromaten weg. Der starke Einfluß eines zweiten Solvatmoleküls auf das Reaktionsverhalten mikroskopischer Systeme wurde bereits in früheren Arbeiten untersucht. Bohme *et al.* konnten beim System $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{MeOH}$ eine deutliche Veränderung der Substitutionsgeschwindigkeit feststellen [143]. Bei einem Gasphasenexperiment von Fukuda *et al.* zur Reaktion von Phenylacetat mit CH_3O^- , bzw. $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{O}^-$ wurde durch das zusätzliche Methanolmolekül ein eindeutiger Wechsel des Reaktionsweges gefunden [144]. Bei der theoretischen Betrachtung der Hydrolyse von Formaldehyd mit H_2O fanden Williams und Mitarb. eine starke Absenkung der Übergangszustandsenergie [145]. All diesen untersuchten System ist gemeinsam,

daß die eingesetzten Solvatmoleküle amphoteren Charakter haben. Sie können sowohl als Protonendonor, als auch als Protonenakzeptor auftreten und werden deshalb auch als *bifunktionale* Katalysatoren bezeichnet [20].

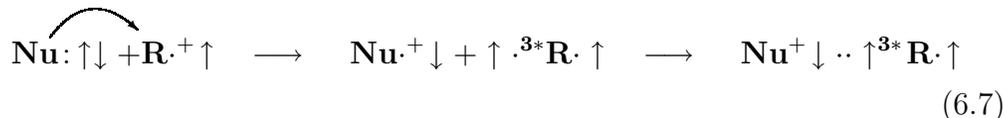
Zur Erklärung der elektronischen Ursache der Barriere von S_N -Reaktionen wurden von Shaik und Pross [146, 147] das Konfigurations-Mischungs-Modell aufgestellt. Mit Hilfe der *Heitler-London Valance Bond* Theorie werden elektronische Kurven der *reactant-like* und *produkt-like* Systeme beschrieben. Die S_N2 -Barriere in der Gasphase ergibt sich nun unter Beachtung der vermiedenen Kreuzungspunkte aus diesen elektronischen Kurven.

Auch auf den nucleophilen Angriff an Radikalkationen wurde dieses theoretische Modell angewandt; für den Reaktionsmechanismus wurden zwei alternative Wege aufgezeigt [111]:

1. In einem ersten Schritt wird ein vollständiger Elektronentransfer (*single electron shift SES*) vom Nucleophil zum Radikalkation postuliert. Erfolgt die Übertragung des Elektrons in das einfach besetzte HOMO des Radikalkations, erhält man ein nun geschlossenschaliges Substrat und ein Nucleophil in seiner oxidierten Form. Neben dem Elektronentransfer finden keine weiteren Reaktionen statt.



2. Erfolgt der Elektronentransfer jedoch unter einer Singulett-Triplett-Anregung, können anschließend die einzelnen Elektronen von $\text{Nu}\cdot^+$ und ${}^3\text{R}\cdot$ miteinander wechselwirken und eine Molekülbindung aufbauen.



Auch im Modell von Shaik und Pross tritt die Ionisierungsenergie des Solvatmoleküls als Parameter auf. Von ihr hängt die Lage der Kreuzung der elektronischen Zustände auf der Reaktionskoordinate ab und damit die Höhe dieser Energiebarriere. Sie kann bei klassischer Betrachtungsweise als Aktivierungsenergie für

den Elektronentransfer vom Ammoniak zum aromatischen Kation aufgefaßt werden. Eine Absenkung der Ionisierungsenergie im $(\text{NH}_3)_2$ gegenüber NH_3 führt zu einer Absenkung dieser Aktivierungsschwelle und damit zur Begünstigung der Bildung des *Wheland*-Komplexes.

Dieses *Valence Bond*-Modell wurde auch von Thölmann und Grützmacher zur Betrachtung der Reaktivität von Dichlorbenzolen in der Gasphase angewendet [116, 7].