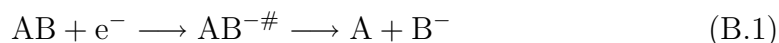


Appendix B

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Wechselwirkung niederenergetischer Elektronen (0–20 eV) mit organischen Molekülen in verschiedenen Aggregatzuständen untersucht. Diese Prozesse spielen unter anderem bei der Strahlenschädigung des Erbguts, in der Plasmachemie wie auch in der Atmosphärenchemie bis hin zu chemischen Reaktionen im interstellaren Raum eine bedeutende Rolle.

Neben elastischen und inelastischen Stößen der Elektronen mit den entsprechenden Molekülen, kann es über einen resonanten Prozess auch zum Elektroneneinfang und somit zur Bildung eines temporären negativen Ions $AB^{-\#}$ (TNI) kommen. Das TNI kann dann in ein Anion B^{-} und ein oder mehrere Radikale A dissoziieren, die Gesamtreaktion wird als dissoziative Elektronenanlagerung (DEA) bezeichnet:



Die entstehenden Anionen B^{-} können im vorliegenden Experiment massenspektrometrisch in Abhängigkeit von der eingestrahnten Elektronenenergie analysiert werden.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung des Einflusses einer molekularen Umgebung, wie z.B. in molekularen Clustern und in molekularen Filmen, auf die beobachtbaren elektroneninduzierten Reaktionen. Zudem spielt die Zuordnung charakteristischer Fragmentierungsmuster zu Molekülen, die eine bestimmte funktionelle Gruppe enthalten, eine zentrale Rolle. Des Weiteren bietet sich die Möglichkeit innerhalb dieser Gruppen jeweils fluorierte und nicht fluorierte Verbindungen zu untersuchen und somit Informationen über den Einfluss

der Fluorierung zu gewinnen. In diesem Zusammenhang wurden vier verschiedene Gruppen von Molekülen untersucht: Alkohole, Carbonsäuren, Carbonsäureester und Ketone. Innerhalb dieser Gruppen wurden jeweils die fluorierten und nicht fluorierten Verbindungen der Struktur R_1COR_2 mit $R_1 = -CH_3$, $-CF_3$ analysiert.

Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen deutliche Unterschiede zwischen der Elektronenanlagerung an Einzelmoleküle in der Gasphase und an molekulare Cluster. Im direkten Vergleich mit Elektronenanlagerungsexperimenten in der Gasphase zeigen sich häufig sehr viel höhere Elektroneneinfangquerschnitte bei Clustern. Zudem wird oft eine Stabilisierung der intakten Molekülanionen durch evaporative Elektronenanlagerung beobachtet. Stärkere intermolekulare Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Carbonsäuren, führen zu einer spezifischen Anordnung der Moleküle untereinander und können daher bestimmte Reaktionen ermöglichen. Im Falle der Carbonsäuren konnte die Bildung von Wasser in einer intermolekularen Reaktion innerhalb des Carbonsäuredimers beobachtet werden. Effektive Reaktionskanäle in der Gasphase können im Cluster zugunsten komplexer chemischer Reaktionen unterdrückt sein.

Alkohole, Carbonsäuren und Acetone zeigen, wie auch viele andere organische Moleküle, eine ausgeprägte Tendenz zur Abspaltung von Wasserstoff und der Bildung stabiler Anionen. Unter den Carbonsäureestern konnte eine solche Reaktion nur bei dem Essigsäureester beobachtet werden. Im Allgemeinen ist bei Estern eindeutig die Bildung des Carboxylatanions bevorzugt. Hier kann die Substitution des Wasserstoffs in der O–H-Gruppe durch einen Kohlenwasserstoff den Bindungsbruch an dieser Stelle nicht verhindern.

Des Weiteren ist die Abstraktion von stabilen, neutralen Molekülen ein bevorzugter Reaktionskanal. Besonders teilweise fluorierte Verbindungen zeigen eine starke Tendenz zur Abspaltung von Fluorwasserstoff HF. Bei den anionischen Produkten, die durch die Abspaltung neutraler Moleküle gebildet werden, ist die Ausbildung von ketten- und ringförmigen Strukturen energetisch begünstigt.

Die Fluorierung eines Moleküls erhöht die Wahrscheinlichkeit ein stabiles Molekülanion zu bilden. Dies konnte durch einen Vergleich der verschiedenen Acetone und der Carbonsäureester gezeigt werden.

Die erhaltenen Resultate zeigen eindrucksvoll, dass eine molekulare Umgebung einen beträchtlichen Einfluss auf elektroneninduzierte Reaktionen hat. Am

Beispiel der organischen Säuren, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und somit zu stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen beitragen, konnte gezeigt werden, dass komplexe chemische Reaktionen schon bei extrem geringer Energie induziert werden können. Zudem können im Clusterexperiment Prozesse beobachtet werden, die bei Einzelmolekülen nicht auftreten, da im Cluster eine effektive Energieverteilung möglich ist.

