

- 631–634; f) F. Morgenroth, A. J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen, *Chem. Commun.* **1998**, 10, 1139–1140.
- [12] U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, F. Morgenroth, G. Lieser, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, 34, 187–199.
- [13] U.-M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, *Top. Curr. Chem.* **2001**, 212, 1–40.
- [14] M. Schlupp, C. Heil, A. Koch, J. Müller-Albrecht, U. Schramm, J. Bargon, *Sens. Actuators B* **2000**, 71, 9–12.
- [15] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **1959**, 155, 206–222.
- [16] a) H. A. Staab, S. Nikolic, C. Krieger, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1459–1470; b) H. A. Staab, A. Feurer, R. Hauck, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2542–2545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2428–2431.
- [17] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1996**, S. 931–937.
- [18] Die Zahl der Gastmoleküle N_{Gast} ist unter Voraussetzung des linearen Zusammenhangs zwischen Frequenzerniedrigung und eingelagerter Masse m_{Gast} ($1 \text{ Hz} \approx 4.4 \text{ ng cm}^{-2}$) gegeben durch $N_{\text{Gast}} = m_{\text{Gast}} M_{\text{Gast}}^{-1} N_{\text{A}}^{-1}$.
- [19] F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, 53, 15349–15366.
- [20] M. Schlupp, Dissertation, Universität Bonn, **2001**.
- [21] R. Hesse, Dissertation, Universität Bonn, **1999**.

Ein analytischer Ansatz für eine detaillierte Studie des atmosphärischen organischen Aerosols**

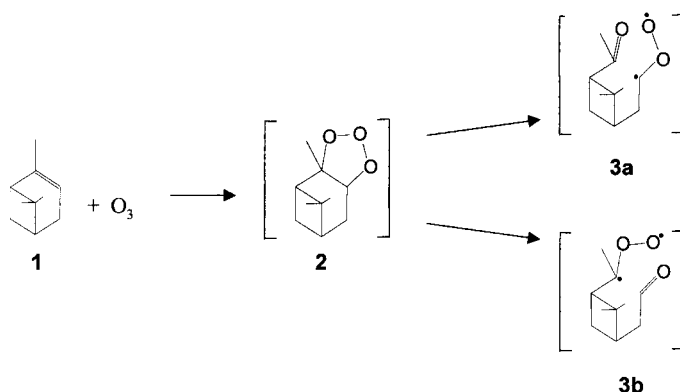
Wolfgang Schrader,* Jutta Geiger,
Markus Godejohann, Bettina Warscheid und
Thorsten Hoffmann

Seit den ersten wissenschaftlichen Erklärungen zum „Blue-Haze“-Phänomen oberhalb von Wäldern durch Went^[1] hat die Bildung von natürlichen organischen Aerosolpartikeln in der Atmosphäre und ihr Einfluss auf das Klima großes Interesse hervorgerufen. Luftgetragene Partikel absorbieren,

reflektieren und streuen die einfallende Sonnenstrahlung, spielen eine wichtige Rolle bei der Bildung von Wolkentröpfchen und sind möglicherweise auch an der Multiphasenchemie der Atmosphäre beteiligt.^[2]

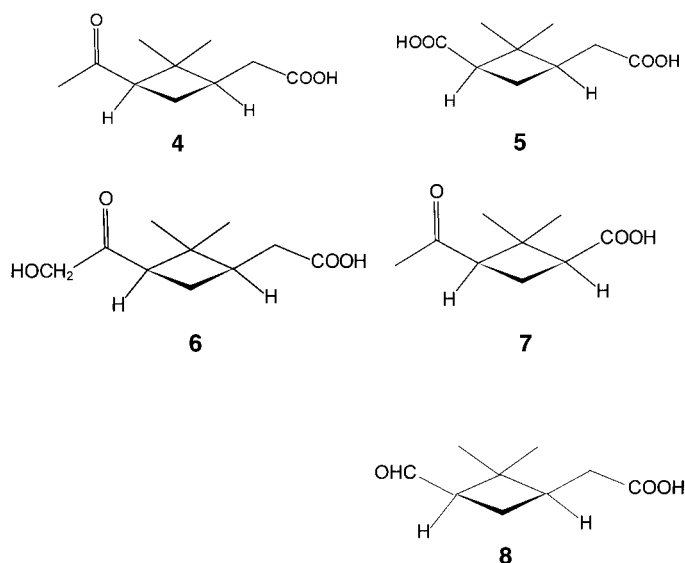
Zwar weiß man immer noch wenig über die Mechanismen der Bildung schwerflüchtiger Verbindungen, doch wurde in aktuellen Arbeiten gezeigt, dass insbesondere die Reaktion von Mono- und Sesquiterpenen mit troposphärischem Ozon zur Bildung des organischen Aerosols beiträgt.^[3] Erschwert wird das Problem durch die Bildung freier OH-Radikale, die zur Bildung weiterer Produkte beitragen.^[4]

Die ersten Schritte der Terpenozonolyse in der Gasphase ähneln denen bekannter Mechanismen,^[5] die in Schema 1 exemplarisch für α -Pinen **1**, dem am meisten von Pflanzen



Schema 1. Oxidation von α -Pinen zu den Criegee-Zwischenstufen **3**.

emittierten Monoterpen, dargestellt sind. Die Reaktion beginnt mit der Bildung des Molozonids **2**, aus dem die reaktiven Criegee-Zwischenstufen **3a** und **3b** gebildet werden. Nachfolgende Reaktionen führen zur Bildung verschiedener schwerflüchtiger Produkte, wie Pinonsäure **4**, Pinsäure **5** und Hydroxypinonsäure **6**, die massenspektrometrisch charakterisiert wurden.^[6] Obwohl mögliche Mechanismen zur Bildung dieser Carbonsäureprodukte bereits vorgeschlagen wurden,^[7] ist das Gesamtverständnis der Reaktionsmechanismen immer noch unzureichend.



[*] Dr. W. Schrader
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49)208-306-2982
E-mail: wschrader@mpi-muelheim.mpg.de

Dr. J. Geiger
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS)
Institutsteil Berlin
Albert-Einstein-Straße 9, 12489 Berlin-Adlershof (Deutschland)

Dr. M. Godejohann
Bruker Analytik GmbH
76287 Rheinstetten (Deutschland)

Dipl.-Chem. B. Warscheid, Dr. T. Hoffmann
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS)
Institutsteil Dortmund
Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, 44139 Dortmund (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung und von der Senatsverwaltung für Wissenschaft, Forschung und Kultur des Landes Berlin (ISAS Berlin) sowie vom Ministerium für Schule, Wissenschaft und Forschung des Landes NRW (ISAS Dortmund) unterstützt. Die Autoren danken U. Marggraf und W. Nigge (Dortmund) für die Unterstützung bei den MS-Messungen und Dr. R. Köppe (Universität Karlsruhe) sowie Dr. H. Sievers (GSG Karlsruhe) für die Unterstützung bei den FT-ICR-MS-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Um den Prozess der Bildung natürlicher Aerosole besser zu verstehen, sollte idealerweise das gesamte Produktspektrum bekannt sein. Da aber synthetische Standards nicht vorhanden sind, ist ein viel versprechender Ansatz der Einsatz von anspruchsvollen und modernen analytischen Techniken, wie die Kopplung der Flüssigchromatographie (LC) mit spek-

trokopischen Methoden wie der Kernresonanz(NMR)-Spektroskopie,^[8] der Massenspektrometrie (MS) und der Infrarot(IR)-Spektroskopie.^[9]

Die LC/NMR-Kopplung ist zwar nicht die empfindlichste Methode, liefert aber direkte Strukturinformationen über chemische Verbindungen. In Abbildung 1 und 2 sind die

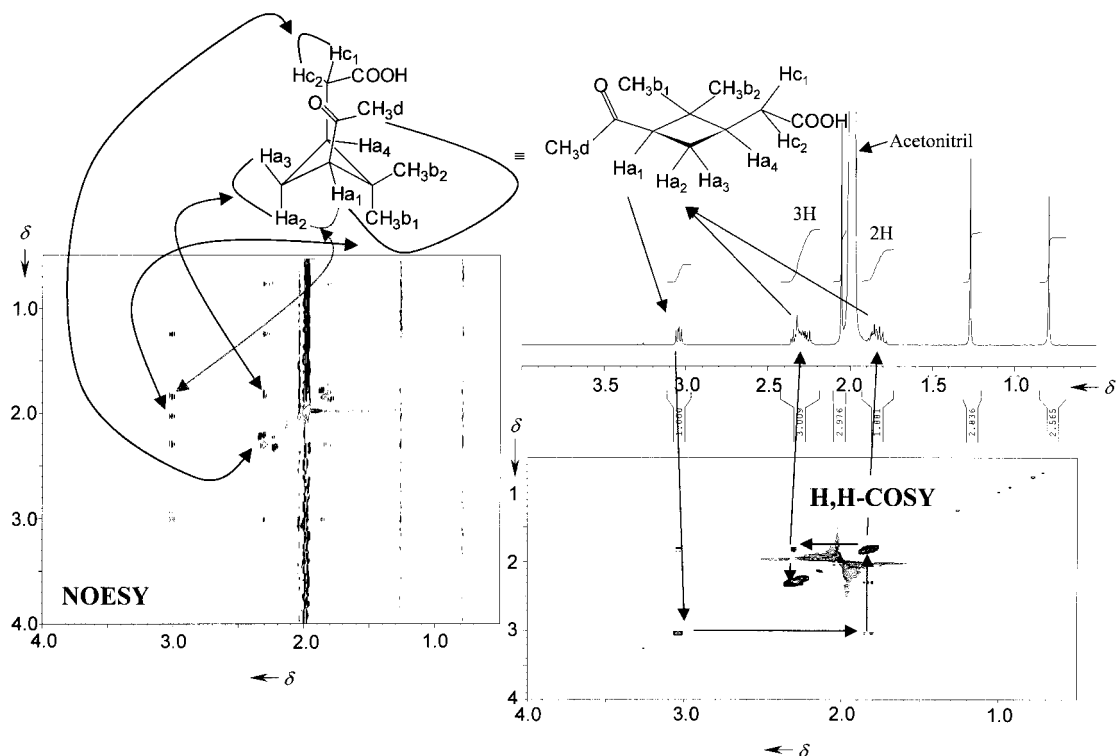


Abbildung 1. NMR-Spektrum von *cis*-Pinonsäure **4**, das durch ein Online-Experiment nach LC-Trennung erhalten wurde, sowie Zuordnung der Signale durch 1D- und 2D-NOESY- (NOESY = nuclear overhauser enhancement spectroscopy) sowie 2D-COSY-Experimente (COSY = correlated spectroscopy). Durch Integration der 1D-¹H-NMR-Signale und Analyse des 2D-COSY-Spektrums wurden die Signale von Ha₂–Ha₄ sowie Hc₁ und Hc₂ (zusammen fünf Protonen) bei δ = 1.8 und 2.3 zugeordnet (die Korrelationen zwischen Ha₁ und Ha₂/Ha₃ infolge von *J*-Kopplungen sind durch Pfeile angedeutet). Das 2D-NOESY-Spektrum zeigt Dipol-Kreuzrelaxationen zwischen Kernen in einer nahen räumlichen Beziehung. Einige der Korrelationen, die nicht durch *J*-Kopplungen zugänglich sind, sind angegeben.

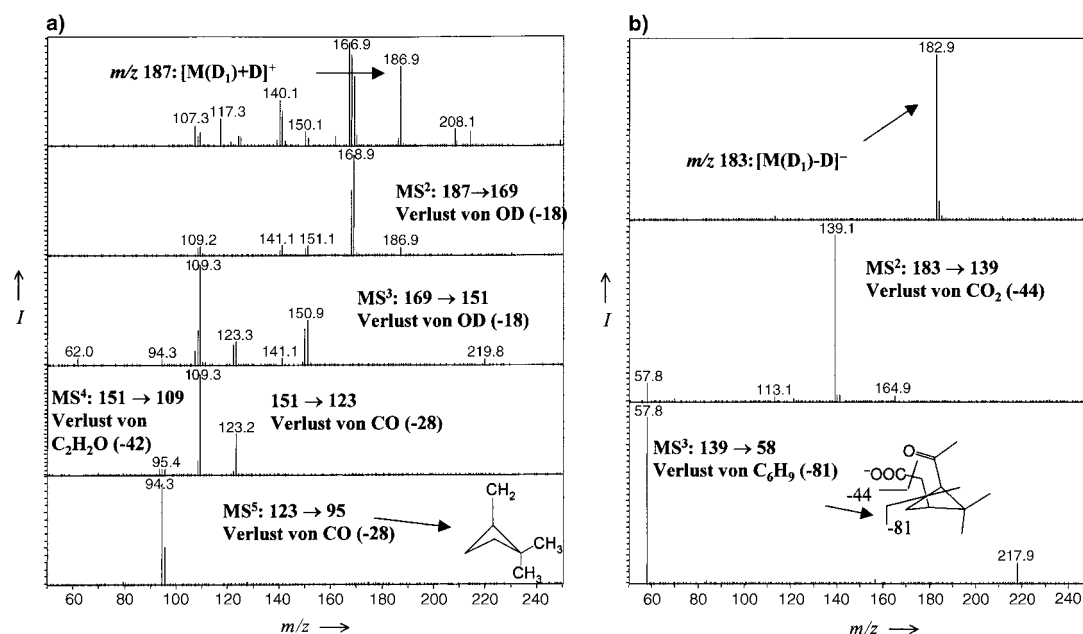


Abbildung 2. MS-Spektren von Pinonsäure **4**; *M* = 184; [M(D₁)-D]⁻ = 183; Online-LC/NMR/MS-Experiment. a) Positiv-Ionen-MSⁿ-Spektren (*n* = 1–5); b) Negativ-Ionen-MSⁿ-Spektren (*n* = 1–3). Die Fragmentierungen sind jeweils angegeben.

Ergebnisse eines Online-LC/NMR/MS-Experimentes dargestellt, bei dem ein Massenspektrometer und gleichzeitig ein Kernresonanzspektrometer mit einem HPLC-System gekoppelt wurden. Das HPLC-Eluat wird hierzu im Verhältnis 1:20 aufgeteilt. Der größere Teil wird durch die Durchflusszelle eines NMR-Spektrometers geführt, der kleinere wird für die Aufnahme von MS- und MSⁿ-Daten genutzt. Die NMR-Messungen können entweder im On-flow-Modus durchgeführt werden, bei dem das Eluat kontinuierlich durch den Probenkopf des Spektrometers geführt wird, während das Spektrometer ununterbrochen eindimensionale (1D-) ¹H-NMR-Spektren aufnimmt, oder im Loop-storage-Modus. In diesem Operationsmodus werden die Fraktionen während der chromatographischen Trennung in Probenschleifen gespeichert und anschließend in das NMR- bzw. das Massenspektrometer überführt. Auf diese Weise konnten beispielsweise Positiv-Ionen-MS⁵- und Negativ-Ionen-MS³-Spektren von Pinonsäure **4** erhalten werden (Abbildung 2).

Die NMR-Spektren liefern wichtige Strukturinformationen über die einzelnen Reaktionsprodukte, und anhand der Singulett-Signale der Methyl-Protonen können darüber hinaus die *cis*- und *trans*-Isomere der Ozonolyseprodukte der α -Pinen/Ozon-Reaktion unterschieden werden (Abbildung 3). Die H_{b1}- und H_{b2}-Signale von *cis*-Pinsäure **5** liegen weiter auseinander als die des *trans*-Isomers. Im Unterschied zu neueren Feldmessungen wurden bei Reaktionen im Labor in Abwesenheit von Licht nur die *cis*-Isomere als Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.^[10]

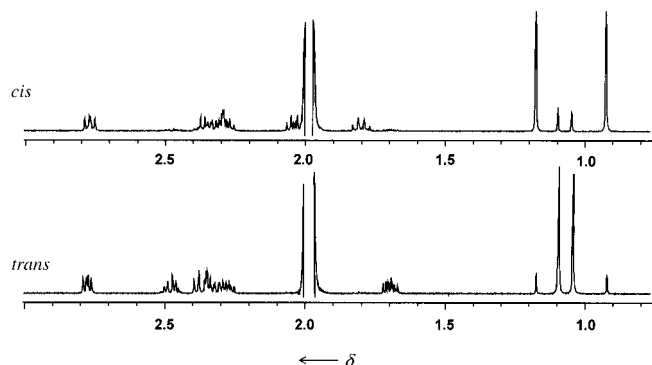


Abbildung 3. Die NMR-Spektren von *cis*- (oben) und *trans*-Pinsäure **5** (unten), jeweils mit Spuren des anderen Isomers.

Mit einem FT-ICR-Massenspektrometer (Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer) gelingt nicht nur die Akquisition hochauflöster Massendaten, sondern auch eine exakte Massenbestimmung. Daraus können dann die entsprechenden Molekülformeln mit exzellenter Genauigkeit berechnet werden. Überraschenderweise deuten die hochauflösten Massenspektren auf eine viel größere Produktkomplexität, als bisher angenommen wurde. Während bei massenspektrometrischen Untersuchungen mit Standardauflösung nur je eine Verbindung bei einem bestimmten Masse-Ladungs-Verhältnis gefunden wird, belegen die hochauflösten Massenspektren, dass bei derselben Nominalmasse mehrere Produkte mit unterschiedlicher Elementarzusammensetzung vorhanden sind. Im Fall der α -

Pinen-Oxidation sind nur Verbindungen zu erwarten, die aus C, H und O bestehen. Der Unterschied zwischen CH₄ (16.0313) und einem Sauerstoffatom (15.994914) kann hierbei sehr einfach durch ein FT-ICR-Massenspektrometer aufgelöst werden. Dies ist beispielhaft in Abbildung 4 gezeigt, bei dem ein C₁₀H₁₅O₄-Ion ($m/z = 199.09769$) eindeutig von einem weiteren Produkt mit der Zusammensetzung C₉H₁₁O₅ ($m/z = 199.06133$) unterschieden werden kann.

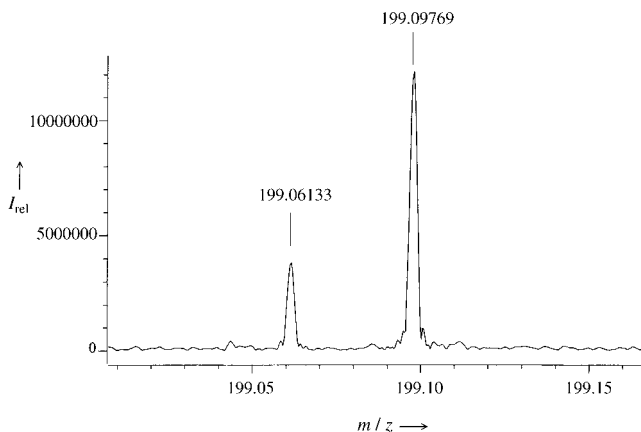
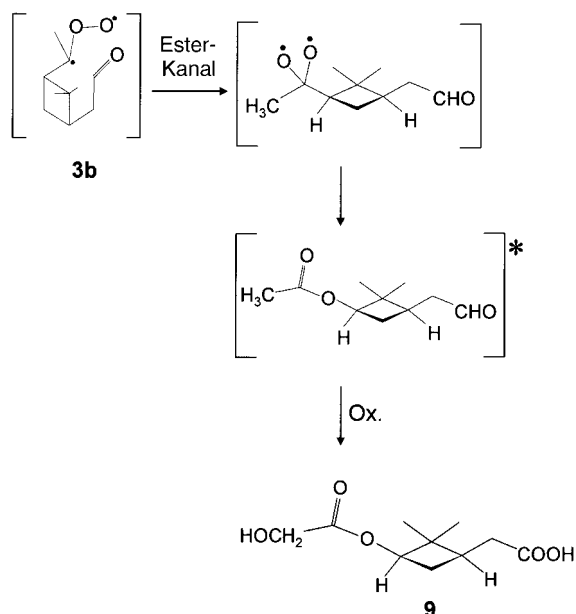


Abbildung 4. Hochauflöstes Massenspektrum zweier Reaktionsprodukte der Masse m/z 199.

Unter Berücksichtigung aller vorhandenen spektroskopischen Daten konnten verschiedene Verbindungen mit einer sehr hohen Genauigkeit neu identifiziert werden (**7**, **8**). Von allen identifizierten Verbindungen, einschließlich der schon beschriebenen Produkte **4–6**, konnten neue analytische Daten gewonnen werden, sodass es möglich wurde, diese Verbindungen in ein Reaktionsschema der α -Pinen-Ozonolyse einzubeziehen, das ausschließlich auf identifizierten Produkten basiert. Zusätzlich zu diesen Verbindungen konnte basierend auf MS- und IR-Daten für ein weiteres Produkt, **9**, ein Strukturvorschlag vorgelegt werden. Diese Struktur wird gestützt durch den Ester-Kanal-Mechanismus, der von Atkinson^[11] als ein wichtiger Reaktionsweg zur Bildung von Ozonolyseprodukten vorgeschlagen wurde (Schema 2).

Unsere Ergebnisse zeigen, dass ein analytischer Ansatz zur Untersuchung des atmosphärisch relevanten organischen Aerosols mit den modernen Kopplungstechniken LC/MS, LC/NMR und LC/IR zu wertvollen Strukturinformationen über die Produkte führt. Selbst mit der hochauflösenden Massenspektrometrie ist es nicht möglich, zwischen Produkten gleicher Summenformel wie **7** und **8** zu unterscheiden. Eine Charakterisierung wird erst durch die Kombination der Strukturinformationen von NMR- und MS/MS-Untersuchungen möglich.

Mit diesem Instrumentarium haben wir zum ersten Mal Werkzeuge in Händen, die uns Aufschluss über ein so komplexes Problem wie die Terpen-Gasphasenoxidation geben können. Während die NMR-Spektroskopie Strukturinformationen liefert und darüber hinaus auch zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren zu unterscheiden vermag, können durch die hochauflösende Massenspektrometrie und exakte Massenbestimmungen den unbekannten Produkten sehr präzise Formeln zugeordnet werden.



Schema 2. Vorschlag zur Bildung des Ozonolyseprodukts **9** aus **3b**; nach Atkinson.^[11]

Experimentelles

Analytische Daten der Verbindungen **4–9**: ¹H-NMR: Als Referenz wurde Acetonitril ($\delta = 1.93$) verwendet. MS: Exakte Massenbestimmung, die m/z -Genauigkeit ist in runden Klammern angegeben; die Summenformel in eckigen Klammern entspricht dem negativ geladenen Ion.

cis-Pinsäure **4**: ¹H-NMR: $\delta = 2.990$ (dd, 1H; H_{A1}), 2.187–2.348 (m, 3H; H_{A4} , H_{C1} , H_{C2}), 2.032 (s, 3H; H_d), ^[12] 1.782–1.905 (m, 2H; H_{A2} , H_{A3}), 1.266 (s, 3H; H_{B1}), 0.797 (s, 3H; H_{B2}); MS: m/z : 183.1027330 [$C_{10}H_{15}O_3$] (0.33 ppm); IR: $\tilde{\nu} = 2957, 1707, 1369, 1226, 1184, 948\text{ cm}^{-1}$.

cis-Pinsäure **5**: ¹H-NMR: $\delta = 2.769$ (dd, 1H; H_{A1}), 2.246–2.401 (m, 3H; H_{A4} , H_{C1} , H_{C2}), 2.018–2.069 (m, 1H; H_{A3}), ^[12] 1.794 (q, 1H; H_{A2}), 1.167 (s, 3H; H_{B1}), 0.913 (s, 3H; H_{B2}); MS: m/z : 185.0819860 [$C_9H_{13}O_4$] (0.29 ppm); IR: $\tilde{\nu} = 2961, 2657, 1713, 1419, 1246, 935, 740\text{ cm}^{-1}$.

cis-Hydroxypinonsäure **6**: ¹H-NMR: $\delta = 2.994$ (dd, 1H; H_{A1}), 2.182–2.370 (m, 3H; H_{A4} , H_{C1} , H_{C2}), 4.093–4.230 (dd, 2H; H_{d1} , H_{d2}), 1.891 (m, 1H; H_{A2}), das H_{A3} -Signal ist teilweise überdeckt, 1.204 (s, 3H; H_{B1}), 0.787 (s, 3H; H_{B2}); MS: m/z : 199.0976910 [$C_{10}H_{15}O_4$] (0.54 ppm).

cis-Norpinonsäure **7**: ¹H-NMR: $\delta = 3.100$ (dd, 1H; H_{A1}), 2.886 (dd, 1H; H_{A4}), 2.352 (q, 1H; H_{A2}), 2.090 (s, 3H; H_d , teilweise überdeckt vom Acetonitril-Signal), 1.852 (qd, 1H; H_{A3}), 1.411 (s, 3H; H_{B1}), 0.868 (s, 3H; H_{B2}); MS: m/z : 169.0870480 [$C_9H_{13}O_3$] (0.56 ppm).

cis-Pinornalsäure **8**: ¹H-NMR: $\delta = 9.631$ (s, 1H; H_d), 2.817 (t, 1H; H_{A1}), 2.575 (dd, 1H; H_{C1}), 2.476 (dd, 1H; H_{C2}), 2.408 (m, 1H; H_{A4}), das H_{A2} -Signal ist teilweise überdeckt, 1.810 (dd, 1H; H_{A3}), 1.193 (s, 3H; H_{B1}), 0.917 (s, 3H; H_{B2}); MS: m/z : 169.0870480 [$C_9H_{13}O_3$] (0.56 ppm).

[3-(Hydroxymethylcarbonyloxy)-2,2-dimethylcyclobutyl]essigsäure **9**: MS: m/z : 215.0925990 [$C_{10}H_{15}O_3$] (0.46 ppm); IR: $\tilde{\nu} = 2976, 1742, 1392, 1275, 1130, 961\text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 5. Juni 2001 [Z17219]

[1] F. W. Went, *Nature* **1960**, 187, 641.

[2] a) M. O. Andreae, P. J. Crutzen, *Science* **1997**, 276, 1052; b) A. R. Ravishankara, *Science* **1997**, 276, 1058.

[3] a) T. Hoffmann, J. R. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R. C. Flagan, J. Seinfeld, *J. Atmos. Chem.* **1997**, 26, 189; b) S. Koch, R. Winterhalter, E. Uherek, A. Koloff, P. Neeb, G. K. Moortgat, *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 4031.

[4] a) R. Atkinson, S. M. Aschmann, J. Arey, B. Shorees, *J. Geophys. Res.* **1992**, 97, 6065; b) B. R. Larsen, D. Di Bella, M. Glasius, R. Winterhalter, N. R. Jensen, J. Hjorth, *J. Atmos. Chem.* **2001**, 38, 231; c) M.

Hallquist, I. Wangberg, E. Ljungstrom, I. Barnes, K. H. Becker, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 553.

[5] a) R. Criegee, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 745; b) W. Adam, M. Braun, A. Griesbeck, V. Lucchini, E. Staab, B. Will, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 203; c) E. E. Royals, L. L. Harrell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3405.

[6] a) J. Yu, D. R. Crocker III, R. J. Griffin, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, *J. Atmos. Chem.* **1999**, 34, 207; b) S. Hatakeyama, K. Izumi, T. Fukuyama, H. Akimoto, *J. Geophys. Res.* **1989**, 94, 13013; c) Y. Yokouchi, Y. Ambe, *Atmos. Environ.* **1985**, 19, 1271; d) U. Kückelmann, B. Warscheid, T. Hoffmann, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 1905.

[7] a) M. E. Jenkin, D. E. Shallcross, J. N. Harvey, *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 2837; b) S. Koch, R. Winterhalter, A. Koloff, E. Uherek, P. Neeb, G. Moortgat in *Proceedings of the EC/EUROTRAC-2 Joint Workshop* (Aachen), **1999**, S. 300.

[8] a) G. Schlotterbeck, L.-H. Tseng, H. Händel, U. Braumann, K. Albert, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 1421; b) M. Godejohann, M. Astratov, A. Preiß, K. Levsen, C. Mügge, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 4104; c) U. G. Sidelmann, D. Gavaghan, H. A. J. Carless, M. Spraul, M. Hofmann, J. C. Lindon, I. D. Wilson, J. K. Nicholson, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 4441.

[9] J. Geiger, E. H. Korte, W. Schrader, *J. Chromatogr. A* **2001**, 922, 99.

[10] I. G. Kavouras, N. Mihalopoulos, E. G. Stephanou, *Nature* **1998**, 395, 683.

[11] R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, 26, 215.

[12] Überdeckt vom Signal des Lösungsmittels Acetonitril, Bestimmung durch selektive TOCSY-Experimente (TOCSY = total correlation spectroscopy).

Seitenwandfunktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren**

Michael Holzinger, Otto Vostrowsky, Andreas Hirsch,*
Frank Hennrich, Manfred Kappes, Robert Weiss und
Frank Jellen

Kohlenstoff-Nanoröhren^[1] weisen eine Vielzahl einzigartiger elektronischer, optischer und mechanischer Eigenschaften auf.^[2, 3] Einwandige Nanoröhren zeigen hohe Dehnungsfestigkeit und können je nach Durchmesser und Helizität metallisch, halbleitend oder isolierend sein.^[3] Um diese Eigenschaften für nanotechnologische Anwendungen nutzen zu können, ist eine chemische Derivatisierung von Nanoröhren sinnvoll, weil sich dadurch deren Löslichkeit und Verarbeitbarkeit verbessern lässt. Zudem können bei einer Funktionalisierung grundlegende Erkenntnisse über die chemischen Eigenschaften von Nanoröhren gewonnen werden.

[*] Prof. Dr. A. Hirsch, Dipl.-Chem. M. Holzinger, Dr. O. Vostrowsky, Prof. Dr. R. Weiss, Dipl.-Chem. F. Jellen
Institut für Organische Chemie
Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-85-26864
E-mail: andreas.hirsch@organik.uni-erlangen.de
Dr. F. Hennrich, Prof. Dr. M. Kappes
Institut für Physikalische Chemie
Universität Karlsruhe
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt von der Europäischen Union im Rahmen des 5th Framework Programme 1999, HPRNT 1999-00011 FUNCARS.