Hydroxyalkylnitrate (Nitrooxyalkanole) als Spurenstoffe in belasteter und unbelasteter Atmosphäre



Dissertation

Anke Grünert

2011

Institut für Analytische und Bioanalytische Chemie
Prof. Dr. K. Ballschmiter

Hydroxyalkylnitrate (Nitrooxyalkanole) als Spurenstoffe in belasteter und unbelasteter Atmosphäre



Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm in Deutschland

vorgelegt von
Anke Grünert
aus Mainz

2011

Amtierender Dekan:	Prof. Dr. A. Groß
Erster Gutachter:	Prof. Dr. K. Ballschmiter
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. J. Behm
Tag der Promotion:	12.Juli 2011

LEBE – LIEBE – LACHE

Meiner Familie in Liebe gewidmet!

Inhaltsverzeichnis

Einleitung **1**

Teil I Charakterisierung der Organonitrate

1 Organische Nitrate **4**

1.1 Das Reaktionsnetz der Troposphäre **7**
1.1.1 Hydroxyradikale 11
1.1.2 Nitratradikale 12
1.2 Hydroxyalkylnitrate **15**
1.2.1 Bildung von gesättigten Hydroxyalkylnitraten 17
1.2.2 Bildung von Hydroxyalkylnitraten aus biogenen Vorläufersubstanzen 22

2 Das Umweltkompartiment Luft als analytisches Untersuchungsobjekt **29**

2.1 Verwendete Geräte und Methoden **31**
2.1.1 Gaschromatographie 31
2.1.2 Flüssigchromatographie 33
2.1.3 Geräte zur Luftprobenahme 33
2.2 Wie bekommt man eine „repräsentative Atmosphäre“ ins Analytiklabor? **34**
2.3 Low Volume Sampling (LVS) **37**
2.3.1 Probenvorbereitung 37
2.3.2 Probenahme 39
2.3.3 Probenanalytik 40
2.4 High Volume Sampling (HVS) **43**
2.4.1 Probenvorbereitung 44
2.4.2 Probenahme 44
2.4.3 Probenanalytik 45

3 Referenzverbindungen der Organonitrate **49**

3.1 Synthese der Referenzverbindungen **50**
3.1.1 Allgemeine Darstellung von Organonitraten 51

3.1.2 Übersicht der synthestisierten Alkylmono-, Alkyldi- und Carbonylalkylnitrate ... 56
3.1.3 Synthese der Hydroxyalkylnitrate ... 62
3.1.4 Aufreinigung der synthetisierten Hydroxyalkylnitrate über DC ... 67
3.1.5 Übersicht der synthetisierten Hydroxyalkylnitrate ... 69
3.1.6 Synthese von vicinalen Hydroxynitraten aus Isopren und Monoterpenen ... 72
3.2 Gaschromatographische Trennung der Referenzverbindungen ... 75
3.2.1 HRGC-Trennsysteme im Vergleich ... 77
3.2.2 Retentionsindex-Sytem für Organonitrate ... 87
3.2.3 Retentionsindices der Hydroxyalkylnitrate ... 92
3.2.4 Abgeleitete Dampfdrücke von Hydroxyalkylnitraten ... 99

4 Untersuchungen zur Identität von Hydroxyalkylnitraten ... 106

4.1 Aufreinigung und Zuordnung der Hydroxyalkylnitrate über Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie (NP-HPLC) ... 107
4.2 Strukturaufklärung durch Massenspektrometrie (MSD) ... 115
4.2.1 Erzeugung von Ionen durch Negative Chemische Ionisation (ECNI) ... 116
4.2.2 ECNI- Massenspektren der Alkylmono-,Alkyldi- und Carbonylalkylnitrate ... 118
4.2.3 ECNI- Massenspektren der Hydroxyalkylnitrate ... 120
4.2.3.1 ECNI-Spektren von endständig-vicinalen Hydroxyalkylnitraten ... 123
4.2.3.2 ECNI-Spektren von C5-Hydroxyalkylnitraten [MW 149,2 g/mol] ... 130
4.2.3.3 ECNI-Spektren von C6-Hydroxyalkylnitraten [MW 163,2 g/mol] ... 141
4.2.3.4 ECNI-Spektren von nicht-vicinalen Hydroxyalkylnitraten ... 145
4.2.3.5 Überblick über ECNI-Fragmente von Hydroxyalkylnitraten ... 149
4.2.3.6 Identifizierung durch Fragmentmuster ... 151
4.3 Strukturaufklärung durch Kernresonanz-Spektroskopie (NMR) ... 156
4.4 Identifizierung von Hydroxyalkylnitraten durch Umsetzung zu Nitritalkylnitraten ... 162

Teil II Simulation von atmosphärischen Mustern der Hydroxyalkylnitrate

5 Kraftfahrzeugemissionen als Quelle für Vorläufermoleküle für die Bildung von Hydroxyalkylnitraten ... 165

5.1 Ansätze zur Abgasuntersuchung ... 169

5.1.1 Labortests auf Rollprüfständen ... 170
5.1.2 Tunnelexperimente ... 175
5.1.3 Online Messungen unter realen Fahrbedingungen ... 179
5.1.4 Diskussion der Emissionsmessverfahren und der ermittelten Alkenmuster ... 181
5.2 Kraftstoffe als Emissionsquelle ... 184
5.2.1 Benzin – was ist das? ... 184
5.2.2 Alkene in Ottomotorkraftstoffen ... 189
5.2.3 Die Beziehung zwischen Kraftfahrzeugemissionen und verwendeten Kraftstoffen ... 193

6 Umsetzung von Benzinkomponenten zu Hydroxyalkylnitraten ... 198

6.1 Ansätze zur Vorbehandlung, Synthese und Aufreinigung der Kraftstoffe ... 199
6.1.1 Aufreinigung bzw. Anreicherung von Alkenen in Kraftstoffgemischen ... 199
6.1.1.1 Aufreinigung von Kraftstoffen durch Destillation ... 200
6.1.1.2 Anreicherung von Alkenen durch Silberionen-Chromatographie ... 200
6.1.2 Aufreinigung der Reaktionsprodukte ... 202
6.1.2.1 Dünnschichtchromatographie ... 203
6.1.2.2 Hochdruckflüssigchromatographie ... 204
6.1.3 Von allgemeinen Reaktionen der Alkene hin zum Syntheseschema ... 204
6.2 Epoxidierung mit anschließender Nitratisierung ... 206
6.2.1 Epoxidierung durch Monoperphthalsäure ... 208
6.2.2 Epoxidierung durch Peressigsäure unter Einsatz eines Eisen-Katalysators ... 211
6.2.3 Diskussion der Ergebnisse ... 215
6.3 Hydroxylierung mit Permanganat und Nitratisierung der Diole ... 219
6.4 Halohydrierung mit anschließender Nitratisierung ... 223
6.4.1 Halohydrierung durch N-Bromsuccinimid ... 226
6.4.2 Halohydrierung durch Perjodsäure ... 228
6.4.3 Halohydrierung durch Iod mit Cer-Katalysator ... 230
6.5 Hydroxyalkylnitrate als Nebenprodukte bei der Umsetzung mit $Tl(NO_3)_3(H_2O)_3$ ... 231
6.6 Auswertung und Diskussion der Benzinumsetzungen ... 234
6.6.1 Umsetzung der C4-Alkene in destilliertem Normal Benzin ... 234
6.6.2 Umsetzung der C5-Alkene in destilliertem Normal Benzin ... 236

6.6.3 Umsetzung der C6-Alkene in destilliertem Normal Benzin 238

7 Musteranalyse von Hydroxyalkylnitraten 242

7.1 Muster der Hydroxyalkylnitrate in Luftproben aus Ulm 243

7.2 Virtuelle Chromatogramme auf der Basis gemessener Alken-Konzentrationen 247

7.3 Vergleich von virtuellen aus Benzinumsetzungen erhaltenen und realen Hydroxyalkylnitratmustern 252

7.3.1 Muster der C4-Hydroxyalkylnitrate 253

7.3.2 Muster der C5-Hydroxyalkylnitrate 255

7.3.3 Muster der C6-Hydroxyalkylnitrate 257

Teil III Vorkommen ausgewählter Hydroxyalkylnitrate in belasteter und unbelasteter Atmosphäre

8 Einleitung 261

8.1 Madeira – eine Insel stellt sich vor 262

8.2 Mikroklimata charakteristischer Probenahmeorte auf Madeira 264

9 Auswertung der Luftproben von Ulm/Zentraleuropa und Madeira/Nordost-Atlantik 267

9.1 Selektive Luftprobenanalytik 268

9.2 Kapillar-GC-ECNI-MS Analytik der Luftproben 272

9.3 Übersicht über die ausgewerteten Luftproben 277

9.4 Luftmassen aus Ulm/Zentraleuropa und Madeira/Nordost-Atlantik im Mustervergleich 279

9.4.1 C3- Hydroxyalkylnitrate in Luftmassen aus Ulm/Zentraleuropa und Madeira/Nordost-Atlantik 280

9.4.2 C4-Hydroxyalkylnitrate in Luftmassen aus Ulm/Zentraleuropa und Madeira/Nordost-Atlantik 282

9.4.3 C5-Hydroxyalkylnitrate in Luftmassen aus Ulm/Zentraleuropa und Madeira/Nordost-Atlantik 288

9.4.4 C6-Hydroxyalkylnitrate in Luftmassen aus Ulm/Zentraleuropa und Madeira/Nordost-Atlantik 291

9.4.5 C7- und C8- Hydroxyalkylnitrate in Luftmassen aus Ulm/Zentraleuropa und Madeira/Nordost-Atlantik 294

9.5 Darstellung der chromatographischen Auswertung in der HRGC-MSD mit der Massenspur m/z 46 297

9.6 Vergleich der Musteranalyse mit den Ergebnissen der Messkampagne „Big Southern Swing“im Westen der USA (Utah, Nevada, Californien) 312

Zusammenfassung 325

Abbildungsverzeichnis 328

Tabellenverzeichnis 337

Abkürzungen 340

Literaturverzeichnis 341

Anhang 357

Einleitung

Der globale Klimaschutz rückt immer weiter in den Fokus des öffentlichen Interesses. In Verbindung mit Medienberichten über Wirbelstürme und Waldbrände, sintflutartige Regenfälle und schmelzende Gletscher nehmen die Diskussionen zum Thema „Klimawandel“ deutlich zu. Die Frage, in wie weit die Ursachen des Wandels im menschlichen Handeln zu suchen sind oder ob es sich um eine natürliche Änderung handelt, erhitzt die Gemüter und spalten nicht nur die Lager der wissenschaftlichen Spezialisten auf diesem Gebiet. Fest steht, dass die tatsächlich stattfindende, globale Klimaänderung eine ernstzunehmende Bedrohung für unsere Umwelt darstellt.

„Frieden fängt mit der Erhaltung der natürlichen Lebensgrundlagen an.
Wenn wir unsere Ressourcen zerstören und diese knapp werden,
fangen wir an, darum zu kämpfen.“
(Wangari Maathai, Friedensnobelpreisträgerin 2004)

Durch die Verleihung des Friedensnobelpreises 2004 an die kenianische Vize-Umweltministerin Wangari Maathai „wurde dem Frieden durch den Umweltschutz eine neue Dimension hinzugefügt.“ (www.tageschau.de)
Mit der Vergabe des Preises 2007 an den Weltklimarat IPCC und den Umweltaktivisten Al Gore verstärkt das Nobelpreis-Komitee eine klare Botschaft: Klimapolitik stellt einen bedeutenden Beitrag zur weltweiten Friedenspolitik dar.

Nachhaltiger Klimaschutz kann nur erfolgen, wenn die Vorgänge, welche einen Wandel des Klimas bewirken, erkannt und aufgeklärt werden.
Die chemischen Abläufe im Reaktionskolben Erde mit seinen Teilen Kontinente, Ozeane und Atmosphäre gestalten sich äußerst komplex und vielfältig. Um 1940 ging man von knapp zwei Dutzend chemischer Spezies in der Atmosphäre der Erde aus. Heute ist die Zahl der bekannten Verbindungen auf mehrere Tausend angestiegen [Graedel 1994]. Unterschiedliche Klimamodelle werden angewandt um die Entwicklung der Atmosphäre und des Klimas der Erde vorherzusagen.

Der dynamische Eintrag von Spurenstoffen und die damit verbundenen Auswirkungen auf die globalen Stoffkreisläufe sind hierbei jedoch kaum kalkulierbar und bedingen eine ständige Aktualisierung.

Kraftfahrzeug- und Flugverkehr stellen eine Hauptquelle der ansteigenden Emissionen von leichtflüchtigen Verbindungen (VOC) dar. Die Auswirkungen auf die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre lassen sich durch Untersuchungen von Leitsubstanzen, beispielweise Ozon, in Zahlen fassen und diskutieren. Um eine Beziehung zwischen Ursache und Wirkung herstellen zu können, ist es essentiell, die Vorgänge, welche für eine Umwandlung der Stoffe verantwortlich sind, auch im Detail zu verstehen.
Erst das detaillierte Verständnis von Emission, Transport, Transformation und Wirkungsmechanismus ermöglicht eine Vorhersage von Exposition und Wirkung [Müller-Herold 1999].

Das Aufgabengebiet der vorliegenden Dissertation kann dem Bereich der troposphärischen Ozonchemie zugeordnet werden. Während der prinzipielle Bildungsmechanismus als weitgehend aufgeklärt gilt, sind viele Fragen hinsichtlich der beteiligten Reaktionspartner und ihrer Bedeutung noch offen.
Diese Arbeit widmet sich vicinalen Hydroxyalkylnitraten ($RH_n(OH)(ONO_2)$, Nitrooxyalkanolen). Obwohl seit mehr als 20 Jahren auf dem Gebiet der Organonitratchemie geforscht wird, finden sich in der Literatur nur wenige Informationen über diese multifunktionellen Nitrooxyalkanole. Ihre Bedeutung ist unumstritten, und dennoch wurde ihre Untersuchung auf Grund der schwierigen Handhabung der Verbindungen in Experimenten in den Hintergrund gedrängt.

Vorraussetzung für Untersuchungen im atmosphärischen Reaktionsnetz sind definierte Referenzverbindungen, welche neben einer Charakterisierung von nachgewiesenen aber nicht identifizierten Verbindungen, die Optimierung qualitativer und quantitativer Untersuchungsmethoden erlauben. Erst dann können repräsentative Untersuchungen zum realen Vorkommen definierter Verbindungen in Luftmassen durchgeführt und Aussagen über Herkunft und Bedeutung getroffen werden.

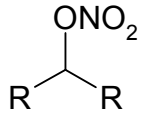
Ziel dieser Arbeit ist eine umfassende Untersuchung der Substanzklasse der Hydroxyalkylnitrate. Als Grundlage hierfür ist die Entwicklung effizienten Methoden zur Herstellung, Identifizierung und Charakterisierung von Standards als Einzelverbindungen oder als definierte Gemische notwendig. Diese ermöglichen weiterführende Untersuchungen bezüglich der Bildung und damit des Vorkommens von Hydroxyalkylnitraten in troposphärischen Luftmassen. Durch Kombination unterschiedlicher Simulationsansätze in Verbindung mit der Analyse gemessener Belastungsmuster kann dann die Abhängigkeit von Kraftverkehremissionen als Hauptemissionsquelle untersucht werden.

Die detaillierte Auswertung unterschiedlicher Luftpakete – nach Anreicherung der Spurenstoffe und nachfolgender Analyse durch hochauflösende Kapillar-Gaschromatographie verbunden mit einer nachweisstarken und selektiven massenspektrometrischen Detektion- soll zudem zu einer Aufklärung über Abhängigkeiten der Bildung der Hydroxyalkylnitrate von äußeren Einflussfaktoren führen.

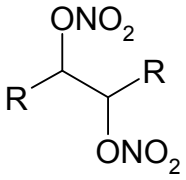
Teil I Charakterisierung der Organonitrate

1 Organische Nitrate

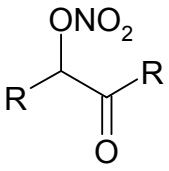
Der Sammelbegriff „Organische Nitrate“ steht für Esterverbindungen der Salpetersäure. Ihnen allen gemeinsam ist das Vorliegen von mindestens einer Nitrooxy-Gruppe im Molekül. In Abhängigkeit von weiteren funktionellen Gruppen wird die Familie der „Organonitrate“ in die Untergruppen der Alkylmononitrate, Alkyldinitrate, Carbonylalkylnitrate, Hydroxyalkylnitrate, Isoprennitrate und Terpennitrate eingeteilt. Die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur der Organonitrate basiert auf einer von Schneider eingeführten Kurzschreibweise [Schneider 1996b, Schneider 1998a] und wird in bereits veröffentlichten Arbeiten des Arbeitskreises Ballschmiter ausführlich beschrieben [Kastler 1999b, Fischer 1999, Schoop 2001, Grünert 2001].



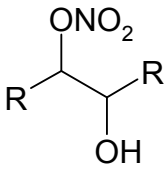
Monoalkylnitrate



Alkyldinitrate



Carbonylalkylnitrate

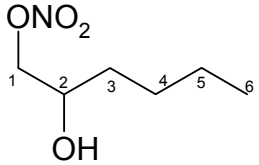


Hydroxyalkylnitrate

Die längste Kohlenstoffkette des Moleküls definiert das Grundgerüst, welches mit C_n bezeichnet wird. Durch die kleinst mögliche Positionsziffer, welche vor C_n angegeben wird, wird die Position der Nitrooxygruppe festgelegt. Weitere Substituenten werden mit der Positionsziffer sowie der Abkürzung der Substituenten vorangestellt. Substituenten werden wie folgt prioritiert:

Alkylrest > Nitrooxy > en > Oxo > Hydroxy

Durch diese klar definierten Nomenklaturregeln kann 2-Hydroxy-1-nitrooxy-hexan beispielsweise mit 2OH1C6 abgekürzt werden.



2-Hydroxy-1-nitrooxy-hexan

Organonitrate gehören der Gruppe der reaktiven Stickstoffverbindungen NO_y an. Diese umfasst sowohl die NO_x-Stickoxide NO und NO_2 sowie deren atmosphärische Oxidationsprodukte, unter welchen die Organonitrate einzuordnen sind. Weitere bekannte Vertreter der Familie sind Salpetersäure, salpetrige Säure, Distickstoffpentaoxid, Peroxyacetylnitrat (PAN) und Alkylnitrite.

Der Hauptteil des anthropogen erzeugten NO_x wird durch die Verbrennung von Treibstoffen erzeugt. Von 1990 bis 2007 konnte ein Rückgang der NO_x-Emissionen in Deutschland um rund 1,6 Mio. t verzeichnet werden, was einer Reduktion von 56 Prozent entspricht. Dieser Rückgang erfolgte in allen Quellkategorien – mengenmäßig jedoch am deutlichsten im Bereich des Verkehrs (–58 %). Trotz dieser Minderung ist der Verkehrsbereich insgesamt mit einem Emissionsanteil von 49 % weiterhin mit Abstand der Hauptverursacher dieser NO_x-Emissionen. [www.bundesumweltamt-daten-zur-umwelt.de].

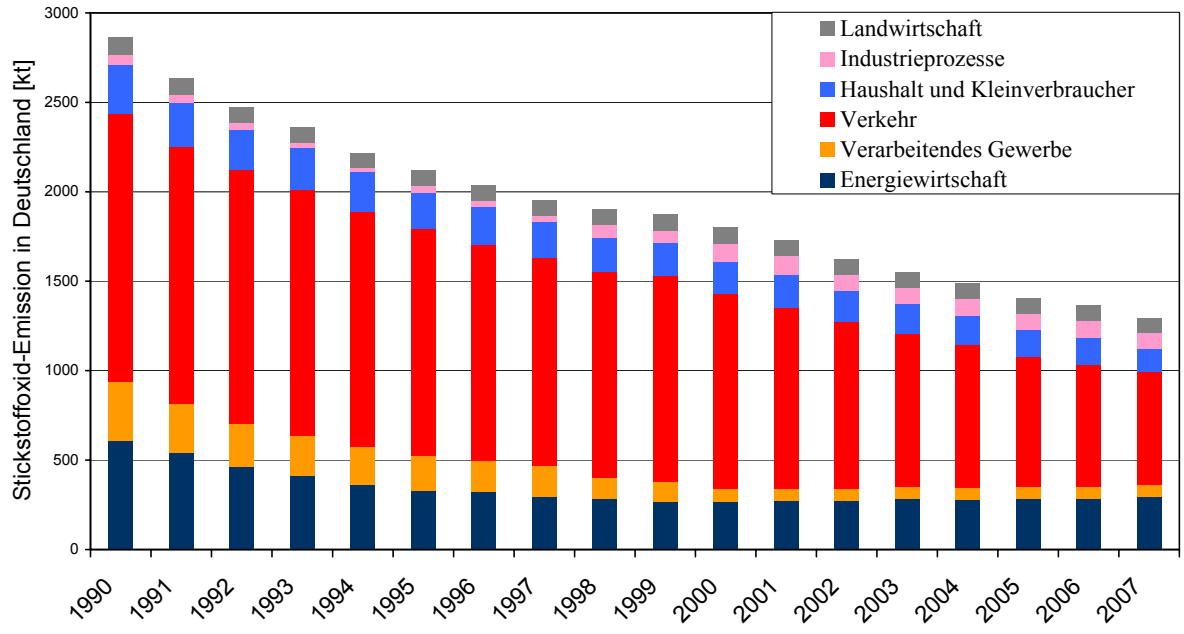


Abbildung 1.1: NO_x Emissionsentwicklung in Deutschland, aufgegliedert nach Quellkategorien [www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de]

Neben ihrer Rolle als Transport- und Indikatormolekül im atmosphärischen Reaktionsgeschehen haben Organonitrate technische Bedeutung in der Sprengstofftechnik. Wichtige Vertreter sind kurzkettige, mehrwertige Nitrate wie beispielsweise Methylnitrat, Ethylnitrat, 1,2-Ethyldinitrat und 1,2,3-Propyldinitrat [Köhler 1995]. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass Explosivstoffe keine Emissionsquelle für Organonitrate darstellen [Roberts 1990].

Organonitrate werden zudem in der Therapie von Herz-Kreislauferkrankungen eingesetzt.
1846 konnte der Turiner Chemiker Ascanio Sobrero erstmal erfolgreich „Nitroglycerin“ (Glyceryltrinitrat, GTN) herstellen, welches sich bei Schlag oder Erhitzen plötzlich, exotherm zersetzt [Sobrero 1847]. Bei Selbstversuchen konnte er nach Auftragen einer kleinen Menge auf die Zunge „starkes Pochen an den Schläfen und Kopfschmerzen“ feststellen, woraufhin er GTN als zu gefährlich für jegliche praktische Anwendung einstufte [König 2008].
1858 wurde der Substanz erstmals durch den britische Arzt Alfred Field „antispastische Wirkung“ zugeschrieben. Bereits 1882 wurde Nitroglycerin in Pillenform zur Behandlung von Angina Pectoris von Parke Davis & Company auf den Markt gebracht.
Bis zum heutigen Tag stellen Organonitrate, umgangssprachlich als „Nitrate“ bezeichnet, eine wichtige Gruppe in der Forschung der Koronarmittel dar. Gegenwärtig finden in Deutschland sechs Nitratwirkstoffe in diesem Bereich Anwendung. Obwohl im Laufe der Jahre weitere potente Nitratvertreter auf diesem Gebiet identifiziert werden konnten, basiert das am weitesten verbreitete Medikament, das sogenannte „Nitro-Spray“ immer noch auf dem 1846 entdeckten Nitroglycerin.

1.1 Das Reaktionsnetz der Troposphäre

Im Reaktionsnetz der atmosphärischen Chemie spielen Stickoxide (NO, NO_2, NO_3) eine zentrale Rolle. Während die Stickstoffmoleküle der Luft (N_2) als relativ inert betrachtet werden können, bilden ihre oxidierten NO_x Vertreter einen wichtigen Knotenpunkt in der Atmosphärenchemie. Durch extreme Hitze kann es zur Spaltung der sehr stabilen N-N Dreifachbindung kommen und ihre oxidierten Verbindungen werden gebildet.
In der Troposphäre sind Stickoxide in vielfältige Kreisläufe eingeschlossen. Abbildung 1.2 gibt einen schematischen Überblick über die wichtigsten Reaktionswege der Stickoxide.

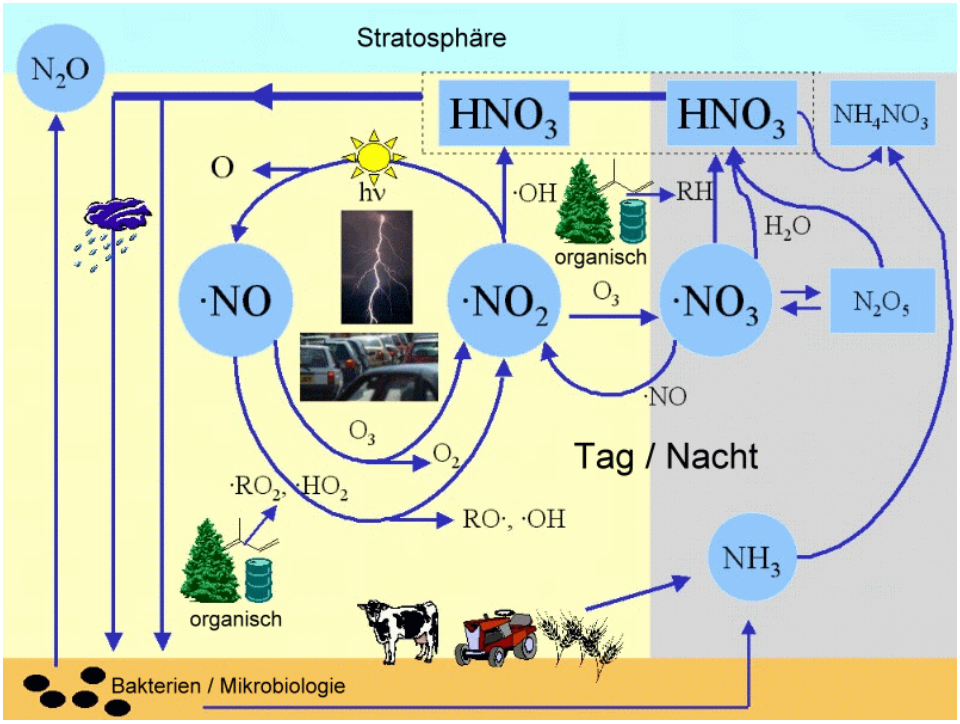


Abbildung 1.2: Schematischer Überblick über die wichtigsten Stickstoff-Reaktionswege in der Atmosphärenchemie [www.atmosphere.mpg.de]

Der in Abbildung 1.2 auf der linken Seite abgebildete Kreislauf beschreibt den photochemischen NOx/Ozon-Zyklus (G 1.1), welchem eine Schlüsselfunktion im Netz der Atmosphärenchemie zukommt.

$$\frac{[NO_2]}{[NO]} = \frac{k[O_3]}{J} \qquad \text{(G 1.1)}$$

Durch Sonneneinstrahlung kommt es in der unteren Troposphäre zur Spaltung von NO_2 (R 1.1). Gefolgt von einer Reaktion mit molekularem Sauerstoff entsteht Ozon (R 1.2), welches wiederum mit NO zu molekularem Sauerstoff und NO_2 reagiert (R 1.3).

$$NO_2 + h\nu\ (\lambda<310nm) \rightarrow NO + \bullet O(^3P) \quad \text{(R 1.1)}$$

$$O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3 \quad \text{(R 1.2)}$$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad \text{(R 1.3)}$$

Die Chemie der Troposphäre wird durch Oxidation von organischen Verbindungen unter Beteiligung von Stickkstoffoxiden und Sonnenlicht ($\lambda<310nm$) geprägt.

Diese Beziehung wurde bereits 1956 von Arie Haagen-Smit in folgender Reaktionsgleichung dargestellt, welche als eine der fundamentalen Gleichungen der Troposphärenchemie bezeichnet werden kann [Haagen-Smit 1956]:

$$NMHC + NO + h\nu \rightarrow NO_2 + \text{andere Produkte} \quad \text{(R 1.4)}$$

NMHC steht für **n**on **m**ethan **h**ydro**c**arbons (Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe). In Abbildung 1.3 ist der Trend der anthropogenen NMVOC-Emission in Deutschland, aufgeteilt nach Eintragsquellen wiedergegeben.

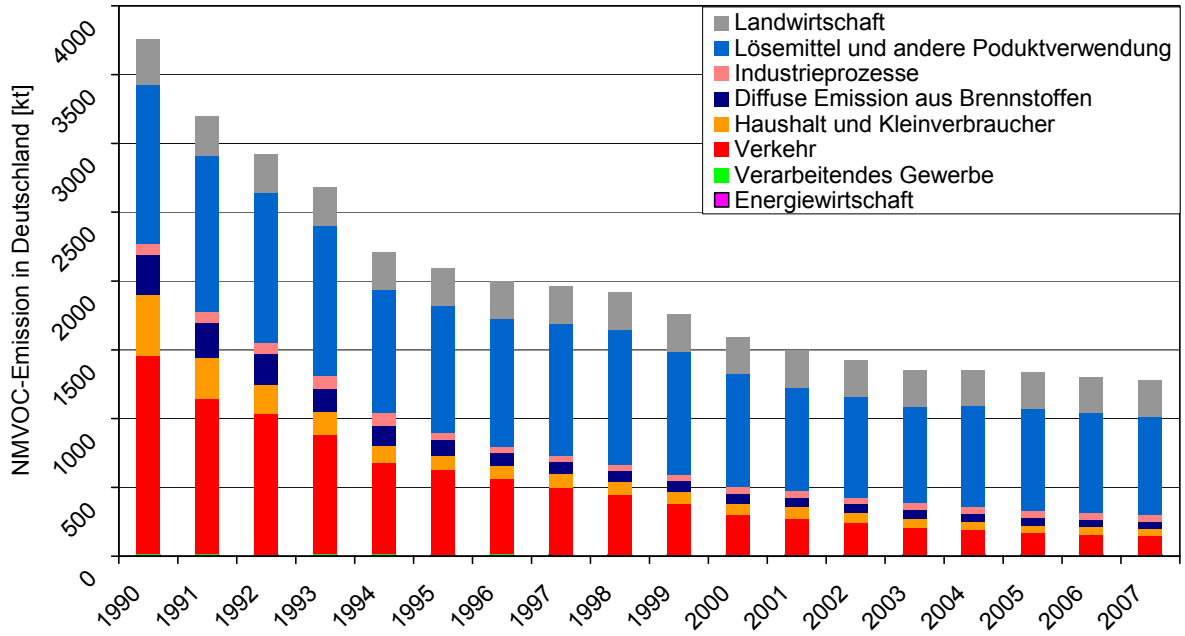


Abbildung 1.3: Entwicklung der antrophogenen VOC Emission in Deutschland, aufgeteilt nach Eintragsquellen [www.bundesumweltamt.de]

Der weitere Verlauf dieser Arbeit konzentriert sich hauptsächlich auf die verkehrsbedingte VOC-Emission, da hier ein Grossteil der anthropogenen Alkenemission erfolgt, welche für die Bildung von Hydroxyalkylnitraten von großer Bedeutung ist.

In Abbildung 1.3 nicht dargestellt sind biogenen VOC-Emissionen. Hier sind es in erster Linie Isopren (C_5H_8, 2-Methylbuta-1,3-dien) und die Gruppe der Terpene, welche für einen erheblichen Eintrag sorgen.
Tabelle 1.1 gibt einen weltweiten Überblick der anthropogenen und biogenen Emissionen. Eine vergleichende Studie neueren Datums für deutsche Emissionswerte konnte nicht gefunden werden. Dennoch spiegelt Tabelle 1.1 die Dominanz dieser biogenen „Schadstoffe“ wider. Weitere Untersuchungen zu Isopren-Organonitraten werden an anderer Stelle vorgestellt [Stolper 2005, Werner 1999]. Dennoch sollten bei der Betrachtung der Bildung von Hydroxyalkylnitraten diese Vorläufersubstanzen nicht außer Acht gelassen werden. Sie haben auf Grund der ungesättigten Kohlenwasserstoffbindungen aller Wahrscheinlichkeit nach ein ähnliches Reaktionsverhalten wie die in dieser Arbeit untersuchen „einfachen“ Hydroxyalkylnitrate.

Tabelle 1.1: Vergleich anthropogener und biogener Emissionen weltweit [EPA 1990]

Quellentyp	**Weltweit [Tg/ Jahr]**
Anthropogene Emissionen	
Verkehr	22
Weitere Verbrennungsprozesse	4
Raffinierung, Transport und Transportverluste von Öl und Erdgas	17
Waldbrände	45
Organische Lösemittel	15
Σ anthropogen	**103**
Biogene Emissionen	
Mikrobieller Abbau	6
Isopren	350-450
Terpene und Weitere	480
Σ biogen	**836 - 936**

Die Ausgrenzung von Methan aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe (NMHC) kann auf die Sonderstellung des Methans in der Troposphärenchemie zurückgeführt werden.
Methan stellt den quantitativ wichtigsten leichtflüchtigen Schadstoff in der Troposphäre dar. Der Abbau von Methan über Formaldehyd und Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid durch OH-Radikale in der Atmosphäre wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben [Ballschmiter 1992a, Ballschmiter 1992b].

OH-Radikale, welche neben weiteren Radikalen, durch Einstrahlung von Sonnenlicht ($\lambda < 310$ nm) im „Photoreaktor Atmosphäre“ gebildet werden, prägen die Reaktionsmechanismen in der Troposphäre nachhaltig. Ein weiteres, wichtiges Radikal im Reaktionsnetz der Troposphäre stellt das Nitrat-Radikal dar, welches das nächtliche Reaktionsgeschehen prägt (Abbildung 1.2). Bildung und Bedeutung dieser Radikale wird im Folgenden vorgestellt.
Abbildung 1.4 gibt einen Überblick über die Reaktionswege der Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre in Abhängigkeit von den Reaktionspartnern sowie über die resultierenden Verbindungsklassen.

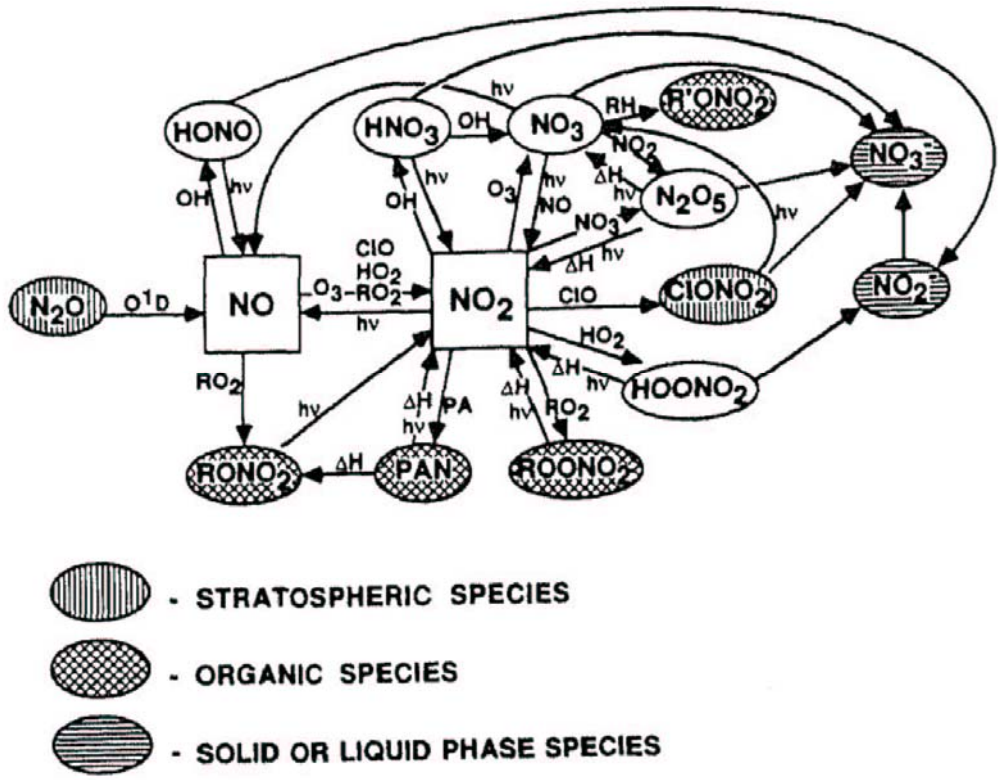


Abbildung 1.4: Das Reaktionsnetz der Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre [Roberts 1990]

1.1.1 Hydroxyradikale

Das sehr reaktive Hydroxy-Radikal spielt eine herausragende Rolle in der Atmosphärenchemie. Es sorgt für den Abbau vieler Luftschadstoffe und wird hierdurch auch als „Waschmittel der Atmosphäre“ bezeichnet. Auch bei der Bildung der Hydroxyalkylnitrate kommt diesem Radikal eine zentrale Bedeutung zu.
Die Photolyse des troposhärischen Ozons ist die wichtigste Quelle für die Bildung von OH-Radikalen [Levy 1971]. Durch Sonneneinstrahlung kommt es zur Spaltung des Ozons (R 1.5). Während ~ 90% des so gebildeten $O(^1D)$ durch Kollision mit N_2 oder O_2 in den Grundzustand überführt werden und mit O_2 zu Ozon rekombinieren, reagieren ~ 10 Prozent des angeregten atomaren Sauerstoffs mit Wasser zu Hydroxyradikalen (R 1.6).

$$O_3 + h\nu\ (\lambda<310nm) \rightarrow O_2 + \bullet O(^1D) \quad (R\ 1.5)$$

$$\bullet O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\ \bullet OH \quad (R\ 1.6)$$

Eine vollständige Übersicht der weiteren Bildungswege für Hydroxyradikale findet sich in Ballschmiter 1992a.

Neben der Oxidation organischer Verbindungen spielen OH- und HO_2-Radikale vor allem bei der Konvertierung von NO zu NO_2 eine zentrale Rolle. Die Verschiebung des NO_2/NO-Gleichgewichtes hat direkte Folgen für troposphärische Ozongehalte (siehe G 1.1) welches wiederum nachhaltige Folgen für die Umwelt mit sich bringt. Dies wurde in Grünert 2001 ausführlicher betrachtet und muss an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden.

$$\bullet OH + CO \rightarrow H\bullet + CO_2 \quad (R\ 1.7)$$

$$\bullet H + O_2 \rightarrow HO_2\bullet \quad (R\ 1.8)$$

$$HO_2\bullet + NO \rightarrow NO_2 + \bullet OH \quad (R\ 1.9)$$

$$CO + O_2 + NO \rightarrow CO_2 + NO_2 \quad (R\ 1.10)$$

Das Hydroxyradikal wirkt in diesem Zyklus gleichfalls wie das Peroxyradikal lediglich als Katalysator und wird somit in der Endbilanz weder gebildet noch abgebaut.

Die absoluten [OH]-Konzentrationen werden vordergründig durch die Einstrahlung von Sonnenlicht bestimmt, wodurch ein signifikantes Tag-/Nacht Konzentrationsprofil vorliegt. Auch können deutliche Unterschiede hinsichtlich der Jahreszeiten und Regionen festgestellt werden [Seinfeld 1998].

Tageswerte (Sommer)	$5 – 10 \times 10^6$ Moleküle/cm^3
Tageswerte (Winter)	$1 – 5 \times 10^6$ Moleküle/cm^3
Nachtwerte (Sommer)	$\leq 2 \times 10^5$ Moleküle/cm^3

Der globale Mittelwert für die Konzentration der OH-Radikale liegt bei $0.8 \pm 0.1 \times 10^6$ Molekülen/cm^3 [Ballschmiter 1992a].

1.1.2 Nitratradikale

Dem Nitratradikal NO_3• kommt eine wichtige Rolle in der Nachtchemie zu, welche durch thermische Energie geprägt wird.
Als primäre Quelle für das Nitratradikal NO_3• ist bisher lediglich die direkte Umsetzung von NO_2 und O_3 bekannt (R 1.11).

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3\bullet + \bullet O_2 \qquad \text{(R 1.11)}$$

$$NO_3\bullet + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_5 \qquad \text{(R 1.12)}$$

Für die Tagchemie kommt dem Nitratradikal NO_3• nur eine sehr untergeordnete Bedeutung zu. Es wird rasch zu NO• ($\lambda < 700$ nm) und NO_2 ($\lambda < 580$ nm) photolysiert, die Lebensdauer beträgt nur ca. 5 Sekunden [Platt 1991, Atkinson 2000].

Nach Sonnenuntergang verlängert sich die Lebensdauer in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit auf bis zu 40 Minuten [Platt 1994].

Die Besprechung von NO_3-Konzentrationen in kontinental geprägten Luftpaketen im Vergleich zu marin geprägten Luftpaketen erfolgt in Kapitel 9.

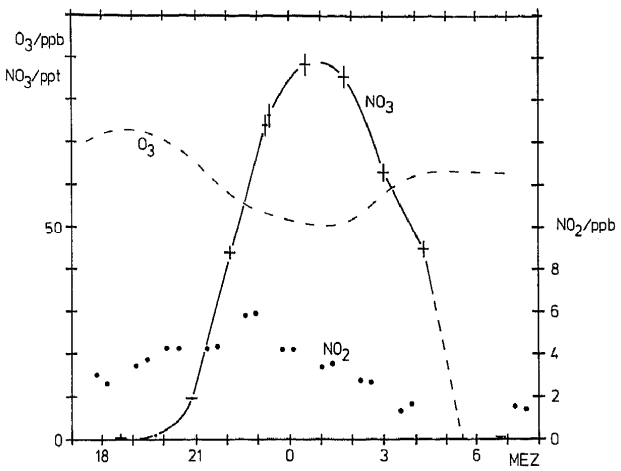


Abbildung 1.5: Konzentrationsprofil des NO_3-Radikals in Abhängigkeit von der Tageszeit [Platt 1991]

Der Hauptaustrag erfolgt über die Reaktion mit organischen Molekülen. Dies wurde in den letzen Jahren eingehend untersucht [Atkinson 1991, Atkinson 2003, Bey 2001, Canosa-Mas 1999, Geyer 2003, Platt 1991, Rudich 1998].
Der NO_3-Radikalchemie kommt nur eine untergeordnete Bedeutung für die Bildung von Hydroxyalkylnitraten zu (siehe Kapitel 1.2.1).

Dennoch sollte die Reaktion des Nitrat-Radikals mit Alkenen bei quantitativen Betrachtungen von Hydroxyalkylnitraten nicht außer Acht gelassen werden, handelt es sich hierbei doch um eine potentielle Austragsquelle der Vorläufersubstanzen. Wie später gezeigt wird, stellen ungesättigte Kohlenwasserstoffe die Hauptvorläufersubstanz für $HORONO_2$-Verbindungen dar. Obwohl die durchschnittliche Lebensdauer von Alkenen in Anwesenheit von NO_3 im allgemeinen länger ist als in Anwesenheit von OH-Radikalen, kann es vor allem über Nacht zu einem Abbau der verzweigten Alkene auf diesem Weg kommen. Dies führt zu einer Verringerung der absoluten Alkengehalte beziehungsweise zu einer Verschiebung der Zusammensetzung, was sich nachhaltig auf die Bildung der Hydroxyalkylnitrate auswirken kann.

Im Folgenden sind die Lebensdauer ausgewählter Alkene im Hinblick auf die Reaktion mit Hydroxy-, Nitrat- und Ozon-Radikalen zusammengefasst. Für die Berechnung wurden durchschnittliche troposphärische Konzentrationen der Radikale verwendet. Als Reaktionsgeschwindigkeiten wurden die von Atkinson vorgeschlagenen Werte übernommen [Atkinson 1997].

Tabelle 1.2: Lebensdauer ausgewählter Monoalkene im Hinblick auf die Reaktion mit OH-, Nitrat- und Ozon-Radikalen [Canosa-Mas 1999]

Verbindung	τ_{OH}	τ_{NO3}	τ_{O3}
Ethen	20 h	113 d	10 d
Propen	7 h	59 h	39 h
1-Buten	6 h	41 h	41 h
1-Penten	6 h	37 h	40 h
1-Hexen	6 h	30 h	36 h
1-Hexen	4 h	27 h	33 h
2-Methylpropen	3 h	2 h	35 h
Z-2-Buten	3 h	2 h	3 h
E-2-Buten	3 h	1 h	2 h
2-Methyl-2-buten	2 h	4 min	1 h
2,3-Dimethyl-2-buten	2 h	30 sec	21 min

Verwendete Durchschnittskonzentrationen der Radikale:

$$[OH] = 1.6 \times 10^{6} \text{ Moleküle/cm}^{-3}$$
$$[NO_3] = 5 \times 10^{8} \text{ Moleküle/cm}^{-3}$$
$$[O_3] = 7 \times 10^{11} \text{ Moleküle/cm}^{-3}$$

1.2 Hydroxyalkylnitrate

Bei summarischen Messungen von NO_y-Gehalten durch Chemolumineszenz in der Troposphäre wurde mehrfach eine deutliche Diskrepanz zwischen dem Gesamtgehalt und der Summe von Einzelgehalten der bekannten NO_y-Verbindungen festgestellt [Ridley 1991, Singh 1987]. Die Vermutung, dass es sich bei den unbekannten Verbindungen unter anderem um Organonitrate handeln könnte, wurde erstmals 1988 von Atlas durch Untersuchungen der marinen Grundschicht nachgewiesen [Atlas 1988]. Alkylnitrate werden in erster Linie durch atmosphärische Oxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen (Alkanen) gebildet [Roberts 1990, Atkinson 2003]. Obwohl Alkylnitrate in der Arktis für einen Anteil von bis zu 20 Prozent des NO_y-Vorkommens verantwortlich gemacht wurden [Bottenheim 1993], liegt der durchschnittliche Beitrag am NO_y-Gesamtbudget in gealterten Luftpaketen in nördlichen Breitengraden lediglich bei 1-2 Prozent [Buhr 1990, Flocke 1991].
Im Arbeitskreis Ballschmiter wurden Ende der 80er Jahre erste Untersuchungen zu Organonitraten durchgeführt [Luxenhofer 1994a, Luxenhofer 1994b, Luxenhofer 1994c]. Im Laufe der letzen 15 Jahren wurde die Forschung auf diesem Gebiet intensiviert, was sich in zahlreichen Publikationen widerspiegelt [Ballschmiter 1992a, Ballschmiter 1992b, Ballschmiter 1997, Ballschmiter 2001, Ballschmiter 2002a, Ballschmiter 2002b, Fischer 1997, Fischer 1998, Fischer 1999, Fischer 2000, Fischer 2002, Kastler 1998, Kastler 1999a, Kastler 1999b, Kastler 2000a, Kastler 2000b, Schneider 1996a, Schneider 1996b, Schneider 1998a, Schneider 1998b, Schneider 1999, Woidich 1999].
Während zu Beginn lediglich Monoalkylnitrate im Zentrum der Forschung standen, wurden die Untersuchungen schon bald auf multifunktionelle Organonitrate ausgeweitet. Die ersten qualitativen und quantitativen Untersuchungen von multifunktionellen Organonitraten in Luftproben erfolgten bereits Mitte der 90er Jahre [O'Brien 1995, Luxenhofer 1994c].

Allgemeine Bildungs- und Abbauwege von Organonitraten sind in der Literatur ausführlich beschrieben und können an anderer Stelle nachgelesen werden. Eine übersichtliche Zusammenfassung der grundlegenden Reaktionsmechanismen findet sich in Roberts 1990.
Ein entsprechender Überblick neueren Datums konnte nicht gefunden werden. Die in Roberts 1990 vorgestellten Mechanismen stehen im Einklang mit dem aktuellen Wissensstand.

Die Bildung von Organonitraten wird am Tag in der Atmosphäre auf die Umsetzung von Kohlenwasserstoffverbindungen RH mit OH-Radikalen zurückgeführt (R 1.13).

Unter Anwesenheit von Sauerstoff kommt es am Tag zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen zu Peroxy-Radikalen (RO_2•):

$$RH + HO\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet + H_2O \qquad \text{(R 1.13)}$$

Die Weiterreaktion des Peroxy-Radikals mit NO kann auf zwei Wegen erfolgen:

$$ROO\bullet + NO \rightarrow RO\bullet + NO_2 \qquad \text{(R 1.14a)}$$

$$\rightarrow RONO_2 \qquad \text{(R 1.14b)}$$

In der Folge von Reaktion 1.14a bildet sich durch Photolyse des NO_2 troposphärisches Ozon (siehe R 1.1 – R 1.3). Obwohl Reaktion 1.14b nur einen eher unbedeutenden Anteil an der Gesamtreaktion darstellt, kommt der Bildung von Organonitraten (R 1.14b) eine wichtige Funktion im Gesamtbild der troposhärischen Ozonbildung zu. Die gebildeten Organonitrate fungieren als Transportmoleküle von troposhärischen Stickoxiden und greifen durch ihren Zerfall in die Ozonbilanz ein. Dies kann sich unter anderem in den troposhärischen Ozongehalten in Reinluftgebieten widerspiegeln.
Die Organonitratausbeute in Reaktion 1.14b wurde für eine Reihe von Alkanen untersucht. Mit zunehmender Konzentration von NO und zunehmender Größe des Kohlenwasserstoffrestes steigt die Ausbeute, während es durch Druckzunahme oder Temperaturabnahme zu einem Abfall der Ausbeute kommt [Carter 1989].

Ein zweiter Haupteintragsmechanismus für Organonitrate ist die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Nitrat-Radikalen. Dieser Reaktionsmechanismus kommt vor allem nachts zum Tragen und wurde im vorigen Kapitel kurz angedeutet. Auf die Bildung von gesättigten α,β-Hydroxyalkylnitraten hat dieser Reaktionsansatz lediglich eine geringe Auswirkung. Bei dieser Umsetzung werden in erster Linie Carbonylalkyl- sowie Alkyldinitrate gebildet.

.

1.2.1 Bildung von gesättigten Hydroxyalkylnitraten

Während für die Bildung von Alkylmononitraten hauptsächlich Alkane als Vorläufersubstanzen von Bedeutung sind, rücken für die Hydroxyalkylnitrate die ungesättigten Alkene in den Mittelpunkt der theoretischen Betrachtungen. Dennoch finden sich unter den Vorläufersubstanzen auch hier indirekt gesättigte Kohlenwasserstoffe.

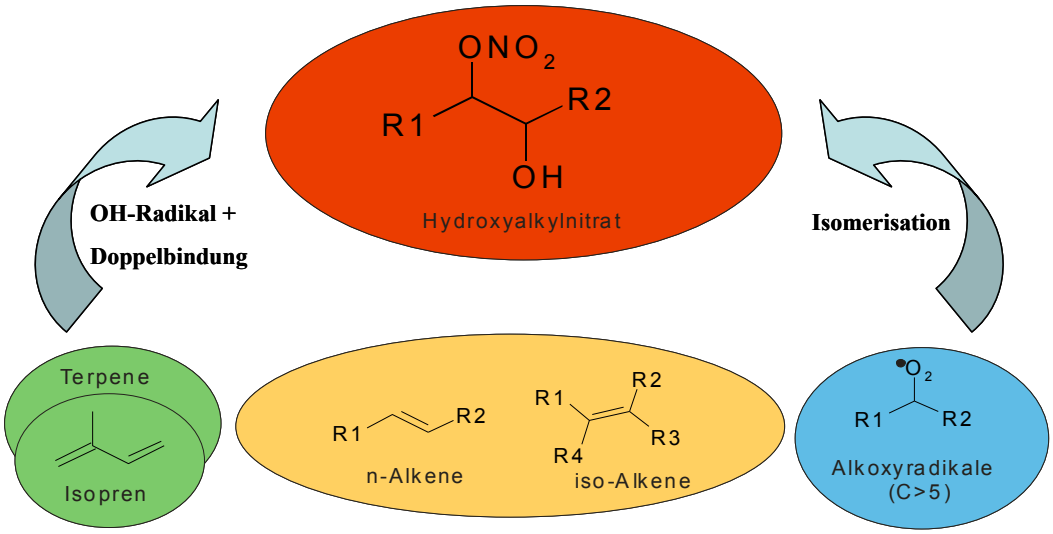


Abbildung 1.6: Vorläufermoleküle für Hydroxyalkylnitrate

Für Verbindungen mit einem Grundgerüst von mindestens 5 Kohlenstoffatomen kann es im Anschluss an Reaktion 1.13 zur Isomerisierung des RO• Radikals kommen. Die Umsetzung zum Hydroxyalkylnitrat ist im Folgenden am Beispiel des 2-Hexylradikals, welches aus n-Hexan gebildet wurde, illustriert:

$$H_3C\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + O_2 \rightarrow H_3C\text{-}CH(OO)\text{-}\dot{C}H_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \quad \text{(R 1.15)}$$

$$H_3C\text{-}CH(O\dot{O})\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow{+NO/-NO_2} H_3C\text{-}CH(\dot{O})\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \quad \text{(R 1.16)}$$

$$H_3C\text{-}CH(\dot{O})\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow{Isomerisat\ ion} H_3C\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_3 \quad \text{(R 1.17)}$$

$$H_3C\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_3 \xrightarrow{+O_2} H_3C\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(O\dot{O})\text{-}CH_3 \quad \text{(R 1.18)}$$

$$H_3C\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(O\dot{O})\text{-}CH_3 + NO \rightarrow H_3C\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(ONO_2)\text{-}CH_3 \quad \text{(R 1.19)}$$

Die Bildung von Hydroxyalkylnitraten aus der OH-Radikal initiierten Umsetzung von Alkanen wurde bis vor wenigen Jahren als relative unbedeutend eingestuft, konnte die notwendige Isomerisierungsreaktion doch bisher nur für n-Hexan beobachtet werden [Eberhard 1995]. 2001 konnte erstmals in Kammerexperimenten diese Isomerisierungsreaktion für 3 weitere Alkoxyradikale nachgewiesen werden [Arey 2001]. Die relativen Ausbeuten der Reaktion betragen 0.48±0.12 (n-Pentan), 0.85±0.20 (n-Hexan), 0.87±0.05 (n-Heptan) und 1.0 (Octan). Die Bildung dieser γ-Hydroxyalkylnitrate spielt für die vorliegende Arbeit jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

Ein weiterer, jedoch ebenfalls eher unbedeutender, Bildungsmechanismus von Hydroxyalkylnitraten wird durch Reaktion von Alkenen mit NO_3 unter Anwesenheit von O_2 eingeleitet. Abbildung 1.7 gibt einen Überblick der möglichen Produkte dieser Reaktion.

Durch Reaktion des gebildeten Nitrooxyalkylperoxy-Radikals mit einem weiteren Peroxyradikal kann es im weiteren Verlauf zur Ausbildung von Hydroxyalkylnitraten kommen (siehe Abb. 1.7, Produkt 3) [Shepson 1985, Hjorth 1990].
Wie Abbildung 1.7 anschaulich darstellt, kommt es zu einer Vielzahl weiterer Reaktionsmöglichkeiten welche unter anderem zur Ausbildung von Dihydroxyalkylnitraten und anderen multifunktionellen Hydroxyalkylnitraten führen, welche jedoch nicht im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit standen.
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Reaktionen mit NO_3-Radikalen als eher unbedeutend für die Bildung von einfach funktionellen Hydroxyalkylnitraten einzustufen sind.

Allgemein wird angenommen, dass die Bildung von Hydroxyalkylnitraten in erster Linie über Oxidation von Alkenen mit OH-Radikalen dominiert wird [Muthuramu 1993, O'Brien 1998].

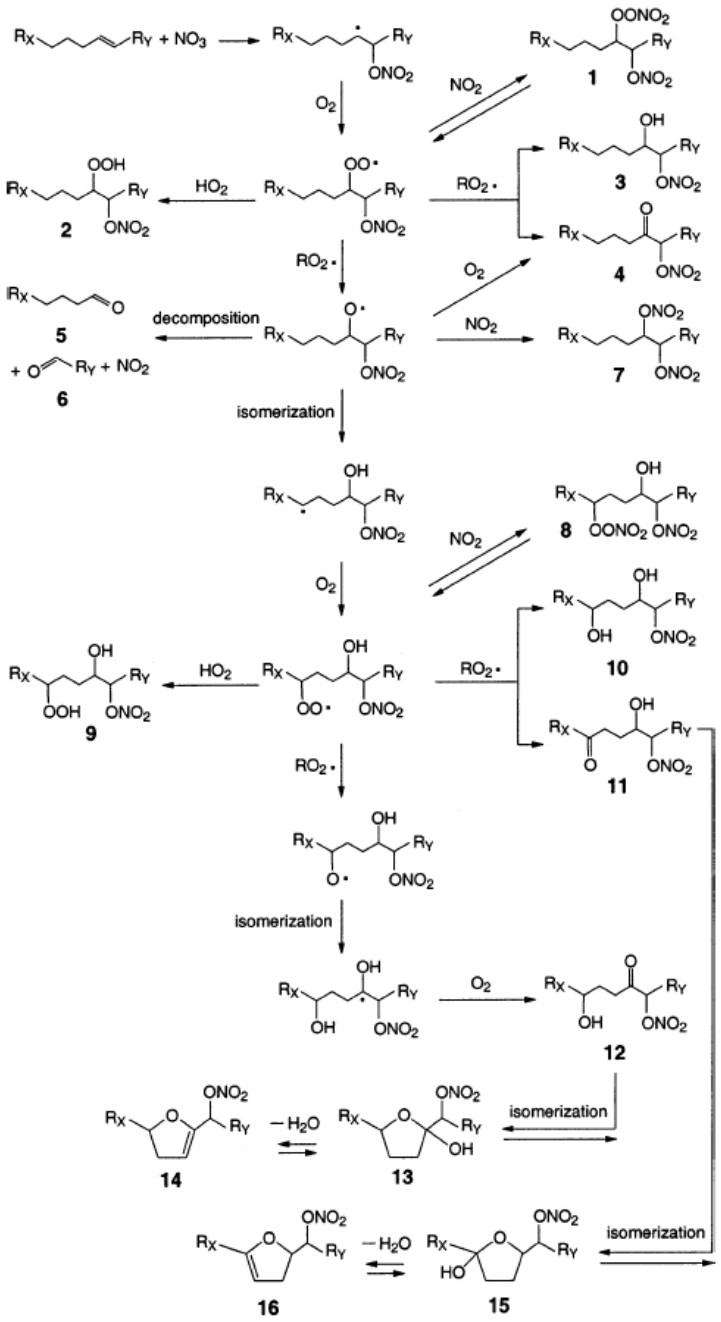


Abbildung 1.7: Vermutete Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von linearen Alkenen mit NO_3-Radikalen [Gong 2005]

Analog zur Reaktion von Alkanen kann die Reaktionskette durch den Angriff des OH-Radikals gestartet werden. Bei Alkenen kann die Addition an die Doppelbindung erfolgen, ein β-Hydroxyalkylperoxyradikal wird gebildet (R 1.20).

Im Gegensatz zur Umsetzung von Alkylperoxy-Radikalen mit NO gibt es für die weitere Umsetzung des β-Hydroxy-alkylperoxyradikals mit NO nur sehr wenige Daten.

Es wird vermutet, dass dies auf die Herausforderungen bei der Synthese von benötigten Standards zurückgeführt werden kann. Zudem gestaltet sich die Analytik dieser relativ polaren und somit adsorptiven Spezies schwierig [O'Brien 1998]. In Abwesenheit von NO kommt es nicht zur Bildung von Hydroxyalklnitraten, der weitere Reaktionsmechanismus dieser Reaktion ist in Aschmann 2000 beschrieben.

$$HO\bullet + R_1\text{-}HC = CH\text{-}R_2 \quad + O_2 \rightarrow R_1\text{-}HC(OH)\text{-}CH(O\dot{O})\text{-}R_2 \qquad \text{(R 1.20)}$$

$$R_1\text{-}HC(OH)\text{-}CH(O\dot{O})\text{-}R_2 + NO \rightarrow R_1\text{-}HC(OH)\text{-}CH(\dot{O})\text{-}R_2 + NO_2 \qquad \text{(R 1.21a)}$$

$$\rightarrow R_1\text{-}HC(OH)\text{-}CH(ONO_2)\text{-}R_2 \qquad \text{(R 1.21b)}$$

In Kammerexperimenten wurde die Oxidation von Alkenen durch OH-Radikale simuliert [O'Brien 1998]. Hierdurch konnten wesentliche Informationen hinsichtlich der Bildungsverhältnisse der Produkte gewonnen werden.

Bei der Umsetzung von Propen wurden wie zu erwarten zwei Produkte, 1-Hydroxy-2-nitrooxy-propan und 2-Hydroxy-1-nitrooxy-propan, gebildet. Das Verhältnis der gebildeten Verbindungen zueinander zeigt, dass die OH-Addition bevorzugt am endständigen Kohlenstoff erfolgt. Zudem konnten Unterschiede im Reaktionsverhältnis des primären und sekundären Peroxy-Radikals mit NO beobachtet werden.

Am Beispiel von Propen konnte gezeigt werden, dass die OH-Addition zu 65% am endständigen Kohlenstoff erfolgt, nur zu 35% erfolgt die Addition an C2. Die Ergebnisse der Studie werden mit einem Fehlerbereich von 25% angegeben. Dennoch liefern die Ergebnisse erstmals datenbasierte Anhaltspunkte über das Bildungsverhalten von β-Hydroxyalkylnitraten. Ähnlich wie für Alkylperoxyradikale, kann auch für β-Hydroxyperoxyradikale beobachtet werden, dass die Bildungsausbeute mit zunehmender Größe des Alkens ansteigt. Die Ergebnisse der Studie sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 1.3: Umsetzungsausbeuten von Alkenen zu Hydroxyalkylnitraten, erhalten durch Experimente in einer Smog-Kammer [O'Brien 1998]

Alken	**HORONO$_2$ (Produkt)**	**% Ausbeute (± 95% CI)**
Propen	1-Nitrooxy-2-propanol	0.62 ±0.04
	2-Nitrooxy-1-propanol	0.92 ±0.05
1-Buten	1-Nitrooxy-2-butanol	1.1 ±0.1
	2-Nitrooxy-1-butanol	1.4 ±0.1
1-Hexen	1-Nitrooxy-2-butanol	2.3 ±0.5
	2-Nitrooxy-1-butanol	3.2 ±0.7

In einer Reihe von Luftproben aus Zentral-Europa und dem Westen der USA konnte für Propen und 1-Buten eine Bildung der entsprechenden vicinalen Hydroxyalkylnitrate im Verhältnis von rund 2:1 gemessen werden [Ballschmiter 2001].

Tabelle 1.4: C3- und C4-Hydroxyalkylnitrate in Luftproben aus dem Wester der USA[a] und Zentral-Europa[b], Gehaltangaben in ppbv [Ballschmiter 2001]

	LVG[a]	SLC[a]	SVL[a]	RBMS[a]	PRSP[a]	ULM1[b]	ULM2[b]	TBGA[b]
1OH2C3	2.1	5.9	2.7	0.59	0.059	3.8	6.9	7.7
2OH1C3	1.0	3.9	1.3	0.46	0.043	1.8	(6.0)	3.8
1OH2C4	1.1	2.8	1.0	0.28	0.023	2.4	3.5	3.0
2OH1C4	0.5	1.2	0.4	0.14	0.027	1.4	1.9	1.4

Neben den quantitativen Angaben in Tabelle 1.4 finden sich nur wenige weitere Literaturangaben zum Vorkommen von Hydroxyalkylnitraten [Fischer 2000, Kastler 2000a, O'Brien 1995]. Diese werden im letzten Abschnitt der Arbeit bei der Diskussion realer Belastungsmuster vorgestellt.

Bisher nur am Rande erwähnt wurden biogene Vorläufersubstanzen für Hydroxyalkylnitrate. Isopren und ungesättigte Monoterpene können analog dem in R 1.20 und R 1.21 beschriebenen Mechanismus ebenfalls zu Hydroxyalkylnitraten reagieren.

1.2.2 Bildung von Hydroxyalkylnitraten aus biogenen Vorläufersubstanzen

Die Emission biogener Kohlenwasserstoffe stellt eine wichtige Eintragsquelle für Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe dar (siehe Tabelle 1.1). Neben Isopren sind es in erster Linie ungesättigte Monoterpene ($C_{10}H_{16}$), die eine Hauptrolle im atmosphärischen Geschehen einnehmen. Die ungesättigten Kohlenstoffbindungen im Molekülgerüst der Hauptemittenten Isopren, α- und β-Pinen sowie Limonen, Camphen und 3-Caren können analog R 1.20 und R 1.21 mit Hydroxyradikalen ebenfalls zu Hydroxyalkylnitraten reagieren [Davis 2005, Librando 2003, Van den Bergh 2002].

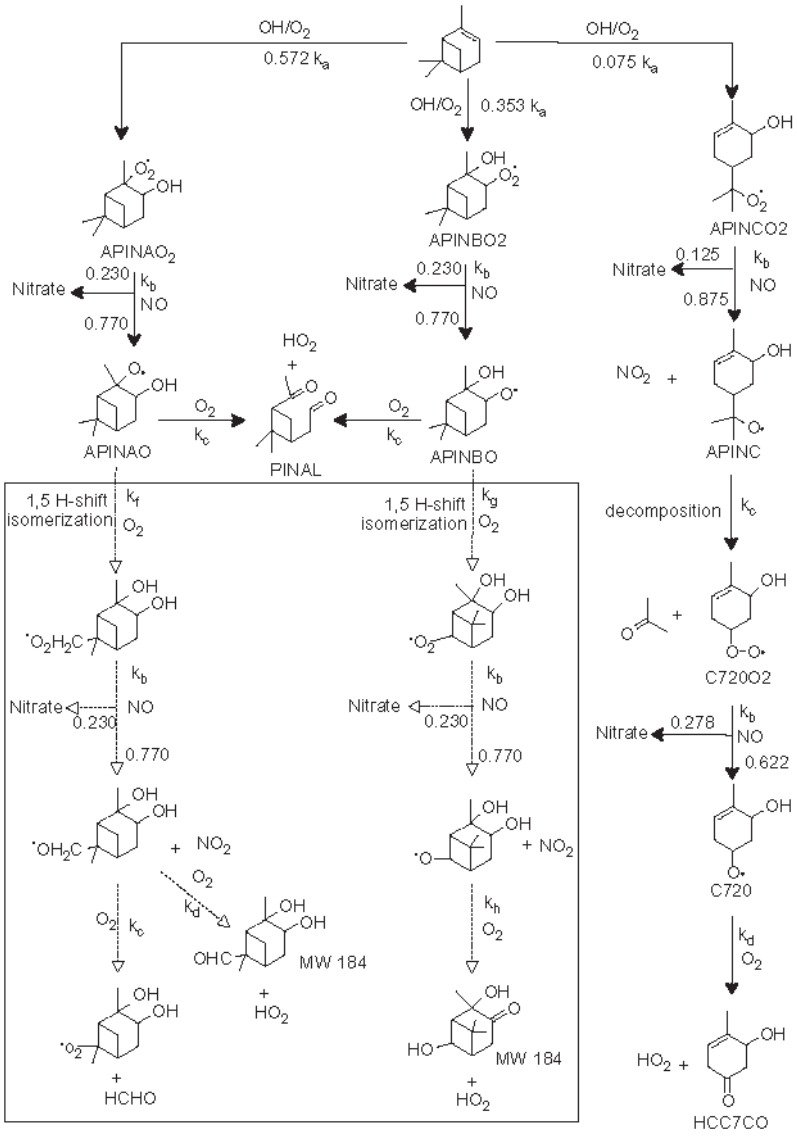


Abbildung 1.8: Schematischer Mechanismus der OH-initiierten Oxidation von α-Pinen. Zusätzliche Isomerisierungsreaktionen sind im Kasten links unten dargestellt [Davis 2005]

Im Vergleich zu den anthropogen erzeugten Alkenschadstoffen, deren Molekülgerüste lediglich aus bis zu 8 Kohlenstoffatomen aufgebaut ist, kommt es bei den Monoterpenen jedoch zu deutlich komplexeren Reaktionsmechanismen der Alkoxy-Radikale [Davis 2005, Dibble 2001].
Während die Reaktion einfach ungesättigter, linearer Alkene mit NO_3 als unbedeutend für die Bildung von Hydroxalkylnitrate eingestuft wurde, konnte bei der Umsetzung von α-Pinen eine Hydroxyalkylnitrat-Ausbeute von ~ 8% beobachtet werden [Wängberg 1997].

Das Reaktionsmuster von Isopren gestaltet sich auf Grund des Vorhandenseins von zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen sehr komplex. Der Radikalangriff auf eine Doppelbindung im Molekül kann zwar zu ungesättigten Hydroxyalkylnitraten führen, jedoch kann es durch Angriff auf die zweite Doppelbindung bevorzugt zur Bildung multifunktioneller Hydroxyalkylnitrate, wie zum Beispiel Hydroxyalkyldinitraten, kommen.

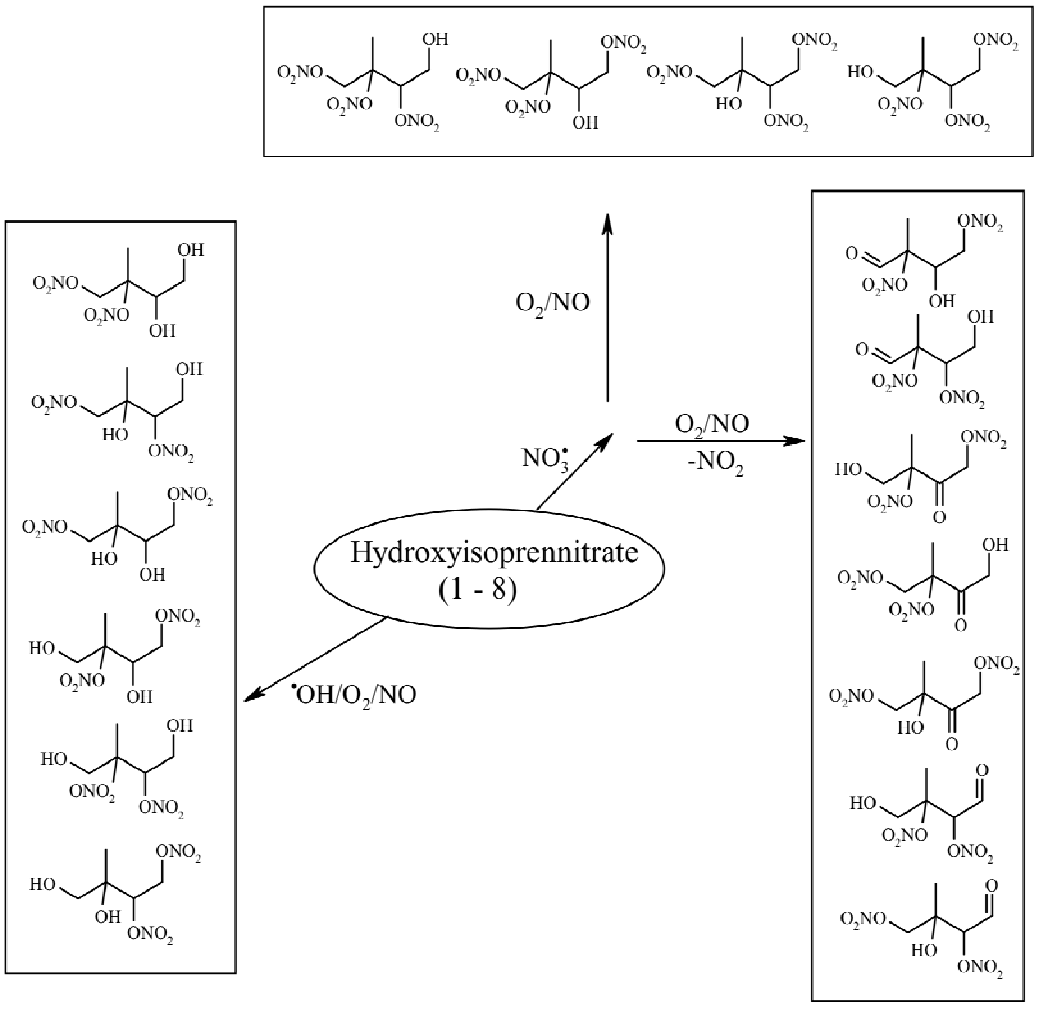


Abbildung 1.9: Mögliche Bildung von multifunktionellen Isoprennitraten aus den olefinischen Isoprenhydroxyalkylnitraten [Stolper 2005]

Abbildung 1.9 gibt eine Übersicht über mögliche Folgeprodukte, welche lediglich aus Hydroxyisoprennitraten gebildet werden können. Auf die Darstellung aller Reaktionswege des Isopren mit den daraus resultierenden Folgeprodukten und deren Reaktionsmöglichkeiten wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Das Vorkommen und Verhalten von Isoprennitraten ist Schwerpunkt weitere Arbeiten im Arbeitskreis Ballschmiter [Werner 1999, Stolper 2005].

Es wird vermutet, dass biogene Quellen zur Emission von weiteren, ungesättigten Kohlenwasserstoffen beitragen [Singh 1992]. In Tabelle 1.5 sind Abschätzungen zum Vorkommen von Ethen und Propen aus biogenen Quellen zusammengefasst. Auch wenn die absoluten Werte über einen breiten Bereich variieren, lassen die Größenordnungen einen nicht zu vernachlässigbaren Einfluss auf die atmosphärischen Gesamtgehalte vermuten. In Kapitel 9 wird dies im Zusammenhang mit marin geprägten Luftproben nochmals aufgegriffen und gemessene Ethengehalte vorgestellt.

Tabelle 1.5: Abschätzungen der globalen, vegetativen Emission von Ethen und Propen [Sanderson 2002]

Ethen **[Tg/Jahr]**	**Propen** **[Tg/Jahr]**	**Referenz** Aus Sanderson 2002
1	-	Ehhalt 1984
23.3	-	Swada 1986
20	20	Hough 1991
5	1	Müller 1995
21	11.9	Goldstein 1996
11.8	7.7	Poison 2000

1.2.3 Abbau und Austrag von Hydroxyalkylnitraten

Für den Austrag von Organonitraten aus der Atmosphäre können sowohl der Abbau durch Photolyse, der Austrag durch radikalischen Abbau sowie Translokationsprozesse verantwortlich gemacht werden [Atkinson 2000]. Das Prinzip der allgemeinen Austragswege durch radikalischen Abbau, Photolyse, Thermolyse, Hydrolyse sowie Deposition wird aus der Literatur als bekannt vorausgesetzt und kann zudem in Dissertationen des Arbeitskreises Ballschmiter nachgelesen werden [Kastler 1999b, Fischer 1999].

Während diese Vorgänge für Monoalkyl- und Alkyldinitraten als gut untersucht gelten, liegen für Hydroxyalkylnitrate nur wenige Daten vor, welche sich mit den Senken dieser Verbindungsklasse beschäftigen.
Eine Zusammenfassung der vorliegenden Daten erfolgte von Treves [Treves 2003]. Die Ergebnisse seiner Studie werden im Folgenden kurz zusammengefasst wiedergegeben.

Abbau durch Photolyse

Basierend auf einer Studie mit Nitrooxyethanol [Roberts 1989] kann der Abbau von Hydroxyalkylnitraten durch Photolyse als langsame Reaktion eingestuft werde. Die photolytische Lebensdauer der kurzkettigen Hydroxyalkylnitrate wird auf ca. 12 Tage geschätzt. Durch Verkürzung der Kettenlänge kann es analog zu den Monoalkylnitraten zu einer geringfügigen Abnahme der Lebensdauer kommen. Generell kann dieser Abbauweg als unbedeutend für Hydroxyalkynitrate eingestuft werden.

Abbau durch Reaktion mit OH Radikalen und Cl-Atomen

Aufgrund der geringen globalen Konzentrationen der Cl-Atome gilt die Reaktion mit Hydroxyalkylnitraten global gesehen als eher unwichtig [Treves 2002]. Simulationen mit einer durchschnittlichen Cl-Konzentration ergaben eine Lebensdauer von 47 Tagen für 1OH6C6 bis hin zu 276 Tagen für 1OH2C3. Für marin geprägte Luft sollte diese Reaktion auf Grund der erhöhten Cl-Konzentration dennoch als Hauptaustragsweg in Betracht gezogen werden.
Im Vergleich der Abbauraten der Hydroxyalkylnitrate durch Cl-Atome mit denen durch OH-Radikale zeigen sich große Unterschiede. Die Abbauraten sowie die hieraus abgeleiteten Lebensdauern sind in Tabelle 1.6 zusammengefasst. Obwohl die Reaktion mit Cl-Atomen

~10 mal so schnell abläuft, wird der Austrag der Verbindungen durch den Abbau mit OH-Radikalen dominiert. Dies kann auf die deutlich höheren Konzentrationen der verfügbaren OH-Radikale zurückgeführt werden und resultiert in Lebensdauern von 0.7 Tagen für 2OH5C5 bis zu 4.5 Tagen für 2OH1C3.
Die ermittelten Daten in Tabelle 1.6 zeigen deutlich, dass der Abbau der Hydroxyalkylnitrate durch OH-Radikale als eine der Hauptaustragsquellen anzusehen ist.

Tabelle 1.6: Übersicht der ermittelten Abbauraten von Hydroxyalkylnitraten mit Cl-Atomen und OH-Radikalen, sowie die daraus ermittelte Lebensdauer [Treves 2003]

$HORONO_2$	**$k_{OH}x10^{-11}$ (gemessen) [cm3Molekül^{-1}s^{-1}]**	**τ_{OH} [Tage]**	**$k_{Cl}x10^{-10}$ (gemessen) [cm3Molekül^{-1}s^{-1}]**	**τ_{Cl} [Tage]**
1OH2C3	0.67	34	0.42	275.6
2OH1C3	0.51	4.5	0.45	257.2
1OH2C4	0.74	3.1	0.98	118.1
2OH1C4	0.70	3.3	0.87	133.0
1OH3C4	1.19	1.9	1.39	83.3
2OH4C4	1.04	2.2	1.40	82.7
1OH4C4	1.26	1.8	1.82	63.6
1OH4C4-2-en	2.20	1.0	-	-
2OH1C4-3-en	3.62	0.6	-	-
2OH1C5	0.98	2.4	1.25	92.6
1OH4C5	2.86	0.8	1.56	74.2
2OH5C5	3.21	0.7	2.05	56.5
1OH6C6	3.09	0.8	2.44	47.4

Austrag durch Deposition

Unter Deposition versteht man den Austrag aus der Atmosphäre in Abhängigkeit von den physiko-chemischen Eigenschaften der Moleküle. Die nasse Deposition spielt hierbei eine entscheidende Rolle für Hydroxyalkylnitrate.
Hydroxyalkylnitrate haben auf Grund der polaren Hydroxygruppe eine relative hohe Wasserlöslichkeit [Fischer 1999, Weber 1999] und können sich hierdurch effektiv in Wasser

verteilen. Ein Austrag durch Löslichkeit im atmosphärischen Kondenswasser ist somit sehr wahrscheinlich. Die Verteilungskonstanten von Organonitraten im System Oktanol/Wasser sowie die Henry Law-Konstanten einer Reihen von Alkylmono-, Alkyldi-, Carbonylalkyl- und nicht zuletzt Hydroxyalklnitraten wurden im eigenen Arbeitskreis Ballschmiter bestimmt [Fischer 1999, Weber1999].

Für einen späteren Vergleich der Austragswege werden an dieser Stelle jedoch Werte aus Treves 2000 und Treves 2003 verwendet.

Basierend auf gemessenen Henry-Law-Konstanten [Treves 2000] können „wet deposition rates“ analog zu k_{Cl} and k_{OH} errechnet werden. Hieraus kann eine Lebensdauer hinsichtlich der nassen Deposition abgeschätzt werden. Im Gegensatz zu Monoalkylnitraten muss für Hydroxyalkylnitrate von einer Hauptaustragsquelle durch nasse Deposition ausgegangen werden. Die ermittelte Lebensdauer liegt zwischen 2 und 7 Tagen.

Tabelle 1.7: Übersicht der ermittelten Abbauraten von Hydroxyalkylnitraten durch nasse Deposition, sowie die daraus ermittelte Lebensdauer [Treves 2003]

$HORONO_2$	**$K_{WD}x10^{-6}$ $[s^{-1}]$**	**τ_{WD} [Tage]**
1OH2C4	1.70	6.8
2OH1C4	1.70	6.8
1OH3C4	2.40	4.8
2OH4C4	2.40	4.8
1OH4C4	4.00	2.9
1OH4C5	3.20	3.6
2OH5C5	4.50	2.6

Betrachtet man alle in Frage kommenden Austragsmechanismen für Hydroxyalkylnitrate ergibt sich eine durchschnittliche Lebensdauer von wenigen Stunden bis hin zu wenigen Tagen. Es wird vermutet, dass die Verteilung in atmosphärische Wassertröpfchen sowie in organische Aerosole einen signifikanten Einfluss auf den Austrag von Hydroxalkylnitraten hat. Messungen hierzu konnten jedoch nicht gefunden werden.

Die Lebensdauer der untersuchten Verbindungen in Tabelle 1.7 wird im Folgenden nochmals als Überblick mit den Lebensdauern aus dem radikalischen OH-Abbau und der Umsetzung mit Cl-Atomen gegenübergestellt.

Tabelle 1.8: Übersicht der abgeschätzten Lebensdauer von Hydroxyalkylnitraten, bezogen auf den jeweiligen Austragsweg sowie die daraus resultierende Gesamtlebensdauer, übernommen aus [Treves 2003]

$HORONO_2$	**τ_{OH} [Tage]**	**τ_{Cl} [Tage]**	**τ_{WD} [Tage]**	**τ_{Total} [Tage]**
1OH2C4	3.1	118.1	6.8	1.1
2OH1C4	3.3	133.0	6.8	1.1
1OH3C4	1.9	83.3	4.8	1.1
2OH4C4	2.2	82.7	4.8	1.1
1OH4C4	1.8	63.6	2.9	1.2
1OH4C5	0.8	74.2	3.6	0.6
2OH5C5	0.7	56.5	2.6	0.6

Die Gesamtlebensdauer der Hydroxyalkylnitrate in der Troposphäre wurde auf der nachfolgende Gleichung basierend berechnet:

$$\tau_{total} = (k_{WD} + k_{Cl}[Cl] + k_{OH}[OH])^{-1} \qquad \text{(G 1.22)}$$

mit $[Cl] \sim 10^3$ Atome/cm^3

$[OH] = 5 \times 10^5$ Radikale/cm^{-3}

Die physiko-chemischen Eigenschaften der Hydroxyalkylnitratmoleküle lassen vermuten, dass ein Austrag aus der Atmosphäre deutlich schneller und effektiver als für Monoalkylnitrate abläuft. Hierdurch wird ihre Bedeutung als Transportmoleküle im Vergleich zu den anderen Vertretern der Organonitrate deutlich in den Hintergrund gedrängt. Für Kurzzeitmessungen, vor allem im städtischen Raum, wird auf Grund der starken Präsenz der Vorläufermoleküle dennoch mit hohen Konzentrationen der Verbindungen gerechnet.

2 Das Umweltkompartiment Luft als analytisches Untersuchungsobjekt

Das Analysenresultat einer Untersuchung wird von vielen Faktoren beeinflusst. Unabhängig von instrumentellen Betrachtungen steht die direkte Abhängigkeit der Ergebnisse von der eingesetzten Probe außer Frage. Doch diese Beziehung alleine reicht nicht aus, um Sachverhalte aufzuklären. Ohne eine klar definierte Fragestellung was eine Analyse abklären soll, kann keine zielgerichtete Beantwortung erfolgen.
Die fundamentale Frage der Analytischen Chemie im Umweltbereich lautet [Ballschmiter 1985, Cammann 2001]:

Was kommt **w**o in **w**elcher Menge vor und **w**arum?

Die Beantwortung dieser vier W-Fragen des Ulmer Modells [Ballschmiter 1985] stellt auch für die vorliegende Arbeit den „roten Faden“ bei der Bearbeitung der analytischen Fragestellungen dar. Die fundamentale Erkenntnisfrage wurde hierfür folgendermaßen aufgegliedert:

1: WAS sind vicinale **Hydroxyalkylnitrat**e?

2: WO kommen vicinale Hydroxyalkylnitrate in der unteren **Troposphäre** vor?

3: WELCHE Mengen finden sich im **relativen Vergleich** der Proben?

4: WARUM kommt es zu den **unterschiedliche**n **Belastung**smustern der Proben?

Antworten auf Frage 1 können durch die Synthese von Referenzverbindungen sowie deren eindeutige Identifizierung durch Strukturaufklärung erhalten werden (siehe Kapitel 3 und 4). Hierdurch werden ebenfalls die Vorraussetzungen für die instrumentelle Gehaltsbestimmung einzelner Analyten erfüllt, was zur Aufklärung von Frage 3 führt.
Die Fragen nach dem wo erfordert eine genauere Betrachtung der Proben. Fest steht, dass nur für repräsentative, eindeutig definierte Untersuchungsobjekte entsprechende Antworten gefunden werden können. Kein noch so gutes und geeignetes analytisches Messinstrument ist in der Lage, repräsentative Werte zu liefern, wenn zuvor Fehler bezüglich der Repräsentanz der Probe gemacht wurden.

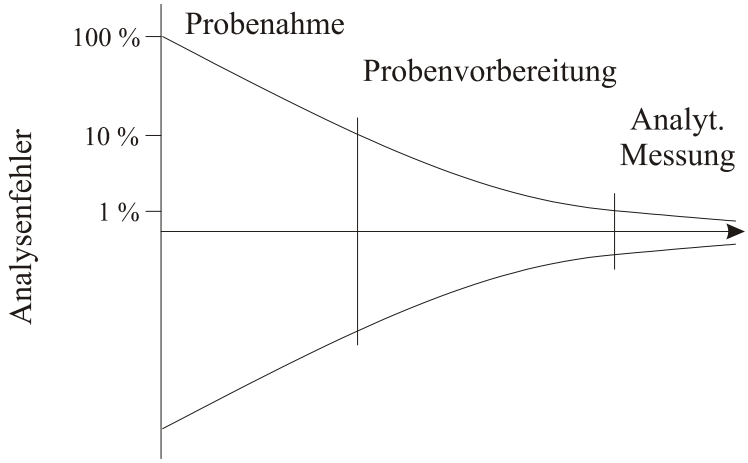
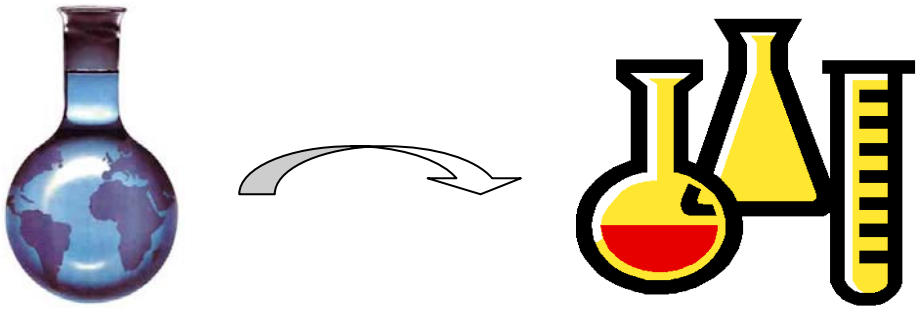


Abbildung 2.1: Fehlerabschätzung für einzelne Bereiche des analytischen Prozesses [in Anlehnung an http://www.ak-Hoffmann.chemie.uni-mainz.de]

Doch welches Vorgehen ist nötig, um eine geeignete Probe „atmosphärische Organonitrate“ zu erhalten?

Vor der erfolgreichen Durchführung einer Probenahme muss eine genaue Planung des „wo“ und „wie“ erfolgen. Hierzu sind zum einen ausreichend Kenntnisse über das Probenmedium sowie zum anderen selektive Sammelmethoden für die zu untersuchenden Analyten notwendig.

Die regionale bis globale Ausbreitung der Atmosphäre erfordert für eine Eingrenzung des „wo“ der Probenahme eine Einteilung in unterschiedliche Luftmassen. Diese erfolgt ebenso wie die Festlegung des „wie“ der Probenahme im folgenden Kapitel. Hierdurch wird es möglich, ausgewählte Teile des „Reaktionskolben Erde“ auf einen analytischen Labormaßstab zu reduzieren und zu untersuchen.



2.1 Verwendete Geräte und Methoden

2.1.1 Gaschromatographie

GC-FID

Gaschromatograph CP3800 mit on-column-Injektor	(Fa.Varian)
Automatischer Probengeber CombiPal	(Fa. CTC Analytics)
Flammenionisationsdetektor	(Fa. Varian)
Steuerungs-/ Auswertesoftware:	
Star GC Workstation Version 5.31 für Windows98	(Fa. Varian)
Trägergas: Wasserstoff 5.0	(MTI)
Brenngas: Stickstoff 5.0	(MIT)
Synthetische Luft	(MTI)

GC-ECD

Gaschromatograph HP6890 Series mit on-column-Injektor	(Fa. Hewlett-Packard)
Automatischer Probengeber HP6890 Series	(Fa. Hewlett-Packard)
Thermodesorptionseinheit basierend auf CP-4020 TCT	(Fa. Chrompack)
^{63}Ni-µ-ECD	(Fa. Hewlett-Packard)
Steuerungs-/ Auswertesoftware: HP Chemstation A.04.01	(Fa. Hewlett-Packard)
Trägergas: Helium 4.6	(MTI)
Make-up Gas: Argon/Methan 90/10	(MTI)

GC-MSD

Gaschromatograph HP6890 Series mit on-column-Injektor	(Fa. Hewlett-Packard)
Automatischer Probengeber HP6890 Series	(Fa. Hewlett-Packard)
Quadrupol-Massenspektrometer HP 5970	(Fa. Hewlett-Packard)
Steuerungs-/ Auswertesoftware: HP MSD Chemstation C.03.02	(Fa. Hewlett-Packard)
Trägergas: Helium 4.6	(MTI)
Make-up Gas (ENCI): Methan 4.6	(MTI)

Verwendete Kapillarsäulen in der Gaschromatographie (Stationäre Phase)

Chrompack CP Sil5 CB L: 50 m, ID: 0.32 mm, Filmdicke: 1.2 µm, 2 m 0.53 µm Gap
Phase: 100% Dimethylpolysiloxan

Supelco Vocol L: 60 m, ID: 0.32 mm, Filmdicke: 1.8 µm, 2 m 0.53 µm Gap
Phase: 80% Dimethyl-20% diphenylpolysiloxan

J&W Scientific DB 1701 L: 60 m, ID: 0.32 mm, Filmdicke: 1.0 µm, 2 m 0.53 µm Gap
Phase: 14% Cyanopropylphenyl -86% methylpolysiloxan

Varian VF-1 MS L: 30 m, ID: 0.25 mm, Filmdicke: 0.25 µm, 2 m 0.32 µm Gap
Phase: 100% Dimethylpolysiloxan

Varian VF-1 MS L: 30 m, ID: 0.32 mm, Filmdicke: 1.0 µm, 2 m 0.53 µm Gap
Phase: 100% Dimethylpolysiloxan

Varian VF-1701 MS L: 30 m, ID: 0.32 mm, Filmdicke: 0.25 µm, 2 m 0.32 µm Gap
Phase: 14% Cyanopropylphenyl-86% methylpolysiloxan

Varian VF-23 MS L: 30 m, ID: 0.32 mm, Filmdicke: 0.25 µm, 2 m 0.32 µm Gap
Phase: 90% Biscyanopropyl-10% cyanopropylphenyl polysiloxan

Verwendete Methoden in der Gaschromatographie

GC-FID:	Stationäre Phase:	Chrompack CP Sil5 CB (50 m x 0.32 mm, d_f: 1.2 µm)
	Temp.-programm:	40°(3')/2°/250°(5')
	FID:	260°C, H_2 (30 ml/ min), synth. Luft (300 ml/ min)
	Make-up-Gas:	Stickstoff (30 ml/ min)
GC-ECD1:	Temp.-programm:	40°(3')/2°/140°(1')/5°/250°(9')
	ECD:	260°C
	Make-up-Gas:	Argon/Methan (90/ 10) (40 ml/ min)
GC-ECD2:	Temp.-programm:	40°(0')/3.5°/250°(20')
	ECD:	240°C
	Make-up-Gas:	Argon/Methan (90/ 10) (40 ml/ min)
GC-MSD1:	Temp.-programm:	40°(3')/1,5°/250°(7')
	Detektionsmodus:	ECNI (ΣSIM), Scanbereich 30-300 amu
	Solvent Delay:	6.5 Minuten
	MS-Temp. (ECNI):	Quelle: 150 °C,Quadropol: 150 °C
GC-MSD2:	Temp.-programm:	40°(3')/1,5°/250°(7')
	Detektionsmodus:	ECNI (Scan), Scanbereich 30-300 amu
	Solvent Delay:	6.5 Minuten
	MS-Temp. (ECNI):	Quelle: 150 °C,Quadropol: 150 °C

2.1.2 Flüssigchromatographie

HPLC zur Synthesen- Aufreinigung

Gynkotek High Precision Pump Model 480	(Fa. Gynkotek)
Gynkotek Degasys DG-1310	(Fa. Gynkotek)
Manuelles 6-Wege-Injektionsventil 7125	(Fa. Rheodyne)
50 µl-Injektionsschleife	(Fa. Knauer)
Gynkotek SP6-AV UV-Detektor	(Fa. Gynkotek)
Shimazu C-R3A Integrator Chromatopac	(Fa. Shimazu)
HP 3394A Integrator	(Fa. Hewlett Packard)

Selbstgepackte SiO_2 Trennsäule (150 x 4.0 mm), Partikelgröße 5µm, 120 Å

Hexan, Methyl-tert-butyl-ether (MTBE)	(Merck)

2.1.3 Geräte zur Luftprobenahme

High Volume Sampler EM 101	(Fa. Ströhlein)
Edelstahlsieb (Ø:10 cm, H: 5 cm, Maschenweite: 100 µm)	(Fa. Retsch)
Glasfaserfilter (Ø:10 cm)	(Fa. Schleicher & Schuell)
Personal Air Sampler Modell 222-3	(Fa. SKC)
Blasenzähler	(Chrompack)
Wetterstation (Thermometer, Barometer, Hygrometer)	(TCM)
Adsorbentien: HayesepD (20-50 Mesh)	(Fa. Hayes Separations Inc.)
Tenax TA (60-80 Mesh)	(Fa. Chrompack)

Adsorptionsröhrchen und Glasrohre zum kontaminationsfreien Transport wurden in der Glasbläserei der Universität Ulm nach eigenen Vorgaben angefertigt.

2.2 Wie bekommt man eine „repräsentative Atmosphäre“ ins Analytiklabor?

Beim Probenmedium Atmosphäre handelt es sich lokal oder selbst regional betrachtet nicht um ein abgeschlossenes, sondern um ein offenes, dynamisches System, welches sich zudem im ständigen Austausch mit der Hydrosphäre, Lithosphäre und Biosphäre befindet.
Durch das Zusammenspiel von Sonneneinstrahlung, Erddrehung und Bodenreibung kommt es zu vielfältigen atmosphärischen Strömungen, welche unter dem Oberbegriff „Winde“ zusammengefasst werden. Die Windströmungen folgen Kreisläufen mit unterschiedlichster Ausdehnung. Zu den kleineren Windkreisläufen zählt zum Beispiel der tägliche Wechsel zwischen Land- und Seewinden an der Küste, welcher in Kapitel 9 am Beispiel Madeiras näher erläutert wird. Abbildung 2.2 zeigt den erdumspannenden Ausgleich zwischen Kaltluftmassen der polaren Gebiete und der äquatorialer Warmluft durch das planetarische Zirkulationssystem [Sönning 1990, Graedel 1994].

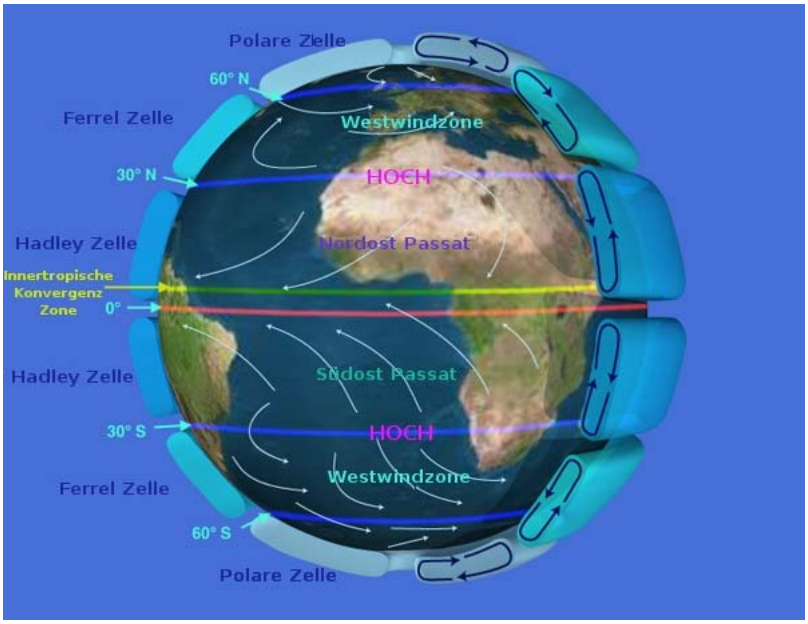


Abbildung. 2.2: Die atmosphärische Zirkulation
[http://sealevel.jpl.nasa.gov/overview/climate-climatic.html]

Unter dem Gesichtspunkt der repräsentativen Probenahme sind besonders die zeitlichen Maßstäbe für den Transport der in der Luft befindlichen Verbindungen, im vorliegenden Fall der Organonitrate, von Interesse. Während für den Austausch zwischen den Hemisphären 10-14 Monate benötigt werden, erfolgt die West-Ost-Umrundung des Globus durch Gase in lediglich 3-5 Wochen [Ballschmiter 1992a, Ballschmiter 1992b]. Diese globalen Transportvorgänge sorgen für eine kontinuierliche Durchmischungen innerhalb einer

Hemisphäre, welche letzten Endes durch Eintrag oder Verdünnung die Zusammensetzung lokaler Belastungsmuster mitbestimmen.
Durch die Probenahme an einem bestimmten Ort können lokale IST-Zustände abgebildet werden. Eine umfangreiche Protokollierung weiterer Parameter wie Wind- und Wetterdaten, nicht nur während der Probenahme, sondern auch in den Tagen zuvor führt zu wichtigen Informationen über die Herkunft der beprobten Luftpakete sowie mögliche lokale Ein- und Austragsquellen. Die Kombination dieser Information mit den lokalen IST-Werten führt zu regionalen Belastungssituationen, welche schließlich im globalen Rahmen diskutiert werden können [Wiedmann 1994].

Der zweite Einflußfaktor für den Erhalt einer repräsentativen Probe ist der Prozess der Probenahme an sich. Es muss sichergestellt sein, dass durch das angewandte Verfahren alle zu untersuchenden Analyten in ausreichender Menge ohne selektive Diskriminierung analysiert werden können. Weit verbreitet sind direkte Messungen mittels lasergestützten Fernmessungen (LIDAR). Hierdurch können Probleme durch eine separate Probenahme beispielsweise für Ozon, Tetrachlorkohlenstoff und Perchlorethylen umgangen werden und es kommt zu einer raschen Verfügbarkeit der Messergebnisse vor Ort. Auf Grund ihrer geringen Gehalte im unteren pptv-Bereich scheidet dieses Probenahmeverfahren ebenso wie eine Probenahme in Behältern ohne Anreicherung für Organonitrate aus.
Sammeltechniken mit Anreicherungsverfahren können in zwei weitere Kategorien unterteilt werden, die sogenannte aktive und passive Probenahme. Neben den unterschiedlichen Formen von Adsorbensmaterialien kommen für die passive Probenahme semipermeable Membran [Ockenden 2001] und speziell entwickelten Folien [Tollbäck 2006] zum Einsatz. Der große Nachteil der passiven Probenahme liegt in den fehlenden Kontrollmöglichkeiten der Sammeleffizienz. Hierdurch können die ermittelten Analytengehalte der Probe nicht ohne weiteres auf ein definiertes Probenvolumen zurückgeführt werden. Für die Analyse des Verhaltens und der Verteilung von Hydroxyalkylnitraten in der unteren Troposphäre ist dies daher eher ungeeignet. Somit beschränken sich die Möglichkeiten der repräsentativen Probenahme im vorliegenden Fall auf die unterschiedlichen Techniken der aktiven, adsorptiven Probenahme. Doch auch hier gibt es wieder eine Reihe unterschiedlicher Durchführungsarten, deren Für und Wider im vorliegenden Fall vorsichtig gegeneinander abgewogen werden sollte.
Eine zentrale Frage, die es für diese Sammeltechnik zu klären gilt, ist die nach dem passenden Adsorbens. Die Anforderungen lassen sich auf einige wesentliche Punkte reduzieren.

Zu allererst sollte das spezifische Retentionsverhalten für die ausgewählten Analyten möglichst optimal sein. Dies bedeutet, dass bei maximaler Anreicherung der zu untersuchenden Verbindungen nur minimale Teile der unbekannten Matrix angereichert werden. Zugleich muss jedoch die verlustfreie Desorption der Analyten gewährleistet sein. Hinzu kommen Fragen nach spezifischen Eigenschaften der Anfälligkeit, wie der Artefaktbildung bzw. Einschränkungen in Bezug auch Luftfeuchtigkeit, Temperatur oder Lichtempfindlichkeit.
Auf Grund ihrer großen Oberfläche erfreuen sich Kieselgel und Aktivkohle großer Beliebtheit als universell einsetzbare Sammelmedien. Für spezifischere Bedingungen, wie sie beispielsweise für die Anreicherung von sehr leichtflüchtigen oder polaren Verbindungen erforderlich sind, werden häufig chemisch modifizierte, poröse Polymere eingesetzt.

Tabelle 2.1: Auswahl poröser Polymere, welche in dieser Arbeit als Adsorbentien in der Luftanalytik eingesetzt wurden

Bezeichnung	**Polymer**	**Oberfläche** [m^2g^{-1}]	**Temp. Limit** [°C]
Tenax TA	2,6-Diphenyl-p-phenyloxid	35	300
HayeSep D	Divinylbenzol Copolymer	795	290

Die zwei im Arbeitskreis Ballschmiter seit Jahren erfolgreich angewandten, adsorptiven Sammelverfahren für die Analyse von Organonitraten sind das „High volume sampling“ (HVS) sowie das „Low volume sampling“ (LVS) [Kastler 1999b, Fischer 1999, Schoop 2001, Urhahn 2003].

Die Vorgaben für den Erhalt einer möglichst repräsentativen Luftprobe wurden eingehend beschrieben. Bei der praktischen Durchführung der Probenahme sowie den nachfolgenden Aufreinigungsschritten muss zum Erhalt der Aussagekraft eine Probenverfälschung durch Kontamination, Verluste oder Diskriminierung unbedingt vermieden werden.

Die Einzelheiten der durchgeführten Probenahmeverfahren, sowie der Weg zur gaschromatographischen Endbestimmung werden in den folgenden beiden Kapiteln beschrieben.

2.3 Low Volume Sampling (LVS)

Die Methode des Low Volume Sampling (LVS) wird im Bereich der Luftschadstoffanalytik häufig für die Analytik von leichtflüchtigen, halogenierten Kohlenwasserstoffen eingesetzt [Urhahn 2003]. Auch auf dem Gebiet der Organonitrate wurde mit dieser Technik wichtige Forschungsarbeit geleistet [Fischer 1999]. Die Sammelvolumina sind in erster Linie von der Analytenkonzentration sowie von den Eigenschaften des verwendeten Adsorbens abhängig und liegen im Allgemeinen zwischen 0,5 bis 100 Litern Luft.

Neben porösen Polymeren wie HayeSep D und Tenax TA finden eine Vielzahl von graphitisierten Kohlenstoffen und kohlenstoffhaltigen Molekularsieben bei der Herstellung der Adsorbentienröhrchen Verwendung. Durch Kombination mehrerer Materialien werden sogenannte Multi-Bett-Röhrchen erhalten. Für die Adsorbensauswahl müssen eine Reihe von Kriterien berücksichtigt werden. Entscheidend sind die Durchbruchcharakteristika und Desorbierbarkeit der Analyten sowie die Tendenz des Adsorbens zu unerwünschten Anreicherungen und Artefaktbildungen.

Die Aufarbeitung der LVS-Proben kann durch Mikro-Lösemittelextraktion erfolgen, jedoch ist dies nur in Ausnahmefällen sinnvoll. In erster Linie wird das Verfahren der LVS-Probenahme in Verbindung mit der Adsorptions-Thermodesorption-Technik (ATD) angewandt.

In dieser Arbeit wurden für die Überprüfung und Optimierung einer Desorptionseinheit sowohl Tenax TA wie auch HayeSepD eingesetzt. Die Probenvorbereitung und Probenahme von LVS-Proben sowie die Probenanalytik mittels ATD-Technik wird an Hand der hierfür durchgeführten Schritte vorgestellt.

2.3.1 Probenvorbereitung

Um den Eintrag von Blindwerten zu minimieren sowie das Auftreten von Störsignalen durch vorhandene Artefakte zu verhindern, müssen die ausgewählten Trägermaterialien vor dem ersten Einsatz einer zeitintensiven Reinigungsprozedur wie folgt unterzogen werden:

1) Soxhlett-Extraktion mit Aceton über 24 Stunden, wobei das Lösemittel mehrfach erneuert werden sollte
2) Soxhlett-Extraktion mit Hexan über 24 Stunden
3) Soxhlett-Extraktion mit Pentan über 8 Stunden
4) Vollständiges Entfernen der Lösemittel durch Ausheizen bei 200 °C im Stickstoffstrom

Die LVS-Proben waren für Messungen mit einem Chrompack TCT 4020 Thermodesorber bestimmt, sodass Glasröhrchen mit folgenden Abmessungen für einen verlustfreien Einbau ins System erforderlich sind (Länge x Außendurchmesser x Innendurchmesser):

160 mm x 6 mm x 4 mm

Bei der Überprüfung des Außendurchmessers wurde festgestellt, dass schon geringe Abweichungen zu großen Problemen bei der Analyse mit dem TCT 4020 führen. Weniger kritisch ist hingegen die Angabe des Innendurchmessers zu sehen, geringe Abweichung können toleriert werden, da sie lediglich zu variierenden Füllhöhen des Röhrchens führen.
Die zum Packen erforderliche einseitige Verjüngung muss sich in einem Abstand von mindestens 50 mm zum Ende des Glasrohres befinden. Dieser Abstand gewährleistet bei einer spätere Analyse mit dem Chrompack TCT 4020 die vollständige Erhitzung der Probe ohne Schwankungen im Übergangsbereich zwischen Probenrohr und Feststellschraube.

Für das Packen der Probenröhrchen mit Tenax TA wurde das Verfahren von Fischer übernommen [Fischer 1999], für HayeSep D wurde die Adsorbensmenge um 50 % verringert.

1) Einbringen von Glaswolle in die Verjüngung des Glasrohres
2) Ansaugen von 100 mg Tenax TA über eine Wasserstrahlpumpe
3) Verdichten des Packungsbettes durch Klopfen
4) Abschluss des Packungsbettes durch Glaswolle
5) Durchsaugen von 10 ml Aceton durch das gepackte Adsorbensröhrchen
6) Durchsaugen von 10 ml Pentan durch das gepackte Adsorbensröhrchen
7) 8 Stunden Ausheizen bei 250 °C im Stickstoffstrom (~ 40 ml/min)

Bei der Verwendung von geglühter Glaswolle können Probleme durch feinen Abrieb des Materials hervorgerufen werden. Es empfiehlt sich die Verwendung von Glaswolle, welche bei einer geringeren Temperatur ausgeheizt wurde.
Zur Überprüfung der Reinheit wird das Probenröhrchen in der Desorptionseinheit desorbiert. Können keine Störsignale im Chromatogramm beobachtet werden, wird das Probenröhrchen in einem Glasrohr mit 8 mm Innendurchmesser eingeschmolzen. Eine Fixierung durch Glaswolle im Inneren des Transportröhrchens empfiehlt sich. Als Lichtschutz werden die Proben in Alufolie eingewickelt, dies stellt zugleich einen guten Stossschutz für den Transport der Proben dar.

2.3.2 Probenahme

Man kann bei den LVS-Proben weiter in „normale“ LVS-Proben (LVS) und in „very“ LVS-Proben (VLVS) unterscheiden. Die Volumengrenze variiert hierbei mit der Analytenkonzentration, dem Adsorbens sowie den äußeren Einflüssen. Für VLVS-Proben werden im Allgemeinen bis zu 5 Liter Luft unter zu Hilfenahme einer Handpumpe beprobt, die Probenahme für „normale“ LVS-Proben (5-100 Liter Luft) erfolgt üblicherweise mit Hilfe von kleinen Batterie betriebenen Pumpen, den sogenannten „Personal Air Samplern“ (PAS).
In Abbildung 2.3 ist die Probenahme mit einer Handpumpe sowie mit einem PAS dargestellt.



Abbildung. 2.3: Apperativer Aufbau des „Low volume samplings“
Links: VLVS-Probenahme mit einer Handpumpe
(Pico do Arieiro/Madeira)
Rechts: LVS-Probenahme mit einem PAS
(Helideck/ Polarstern)

Die gepackten Proberöhrchen werden direkt vor Beginn der Probenahme mit der Verjüngung zum Sammler verbunden. Bei Messungen mit zusätzlichem Durchbruchröhrchen erfolgt eine Verbindung der Glasröhrchen über eine Teflonhülse. Um Einflüsse durch direkte Sonneneinstrahlung zu vermeiden, werden Edelstahlhülsen über die Probenröhrchen geschoben. In Abbildung 2.3 wurde diese kurzzeitig entfernt, um das gepackte Probenröhrchen auf dem Photo sichtbar zu machen.
Die Kalibrierung des Sammelvolumens bei Verwendung einer Handpumpe ist denkbar einfach: Ein Hub entspricht 100 ml. Für die Kalibrierung des Batterie betriebenen PAS ist etwas mehr Aufwand erforderlich. Unter Zuhilfenahme einer Stoppuhr wird zu Anfang und am Ende der Probenahme die Zählrate (counts/min) bestimmt. Durch Verwendung eines Blasenzählers wird zeitgleich der Fluss ermittelt (ml/min). Die Kombination der Durchschnittswerte mit der Sammelzeit führt zum beprobten Volumen der Probe.
Ein praktischer Vorteil der LVS-Probenahme gegenüber der in dieser Arbeit für Realproben angewandten HVS-Technik liegt im geringen materiellen Aufwand während der Probenahme. Die benötigten Geräte können problemlos an abgelegene Orte transportiert werden. Die Möglichkeit des Batteriebetriebs für „Personal Air Sampler“ befreit von der Notwendigkeit eines Stromanschlusses bzw. der Verwendung eines Generators. Die großen Nachteile dieser Methode zeigen sich vor allem in der nicht ganz einfachen Probenanalyse, welche im Folgenden vorgestellt wird.

2.3.3 Probenanalytik

Die Messung von LVS-Luftproben erfolgt im Allgemeinen durch Kopplung einer Thermodesorptionseinheit mit einem hochauflösenden Gaschromatographen. Idealerweise wird ein Massenspektrometer zur Detektion der sehr komplexen Luftgemische eingesetzt. In dieser Arbeit wurde eine umgebaute Chrompack TCT 4020-Desoptionseinheit mit einem HP 5890 Gaschromatographen gekoppelt, der mit einem µ-ECD ausgestattet ist. Die Apparatur sowie der schematische Aufbau werden in Abbildung 2.4 vorgestellt.
Die einzelnen Phasen der Probenaufgabe durch Thermodesorption sowie die verwendeten Parameter können wie folgt zusammengefasst werden:

1) Vorkühlen: 5 min/-170°C
2) Desorbieren: 10 min/220 °C/15ml/min
3) Injektion (ballistisch auf 250 °C)
4) Backflush (8 min/250°C/20 ml/min)

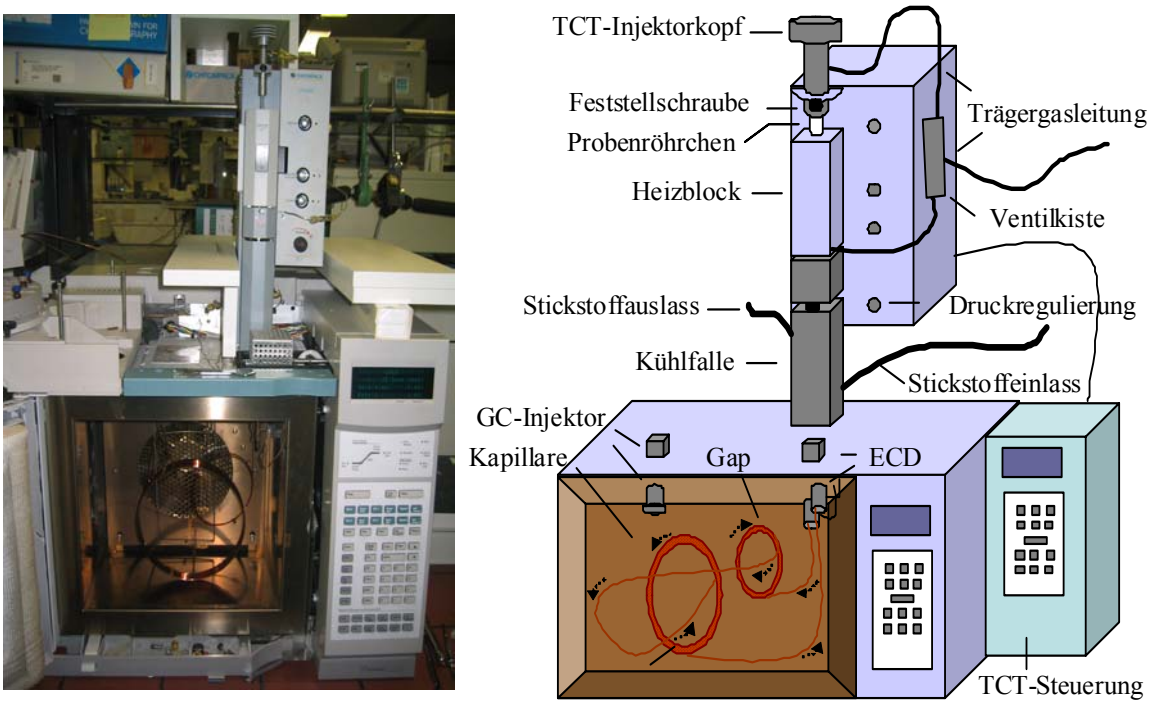


Abb. 2.4: Apparativer Aufbau des verwendeten TCT-HRGC-ECD- Systems
Auf dem Photo links in Abbildung 2.4 nichtt zu sehen ist die separate Steuereinheit der Thermodesorptionseinheit

Die Programmierung der unterschiedlichen Trägergaszuleitungen erfolgt über die TCT-Steuereinheit, welche 4 gekoppelte Ventile ansteuert. So kann das Trägergas während der Vorkühlphase direkt über die Kühlfalle auf das gaschromatographische Trennsystem geleitet werden. Für die Desorptionsphase erfolgt die Zuleitung über einen Einlass am TCT-Injektorkopf, bevor für die Injektion wieder auf direkte Zufuhr über die Kühlfalle umgeschaltet wird.

Der relativ hohe Fluß von 15 ml/min während der Desorptionsphase führt bei der Verwendung von 0.32mm-Kapillaren häufig zu Dichtigkeitsproblemen an Übergängen. Durch Einbau einer unbelegten 0.53 mm-fused-silica-Kapillare vor der eigentlichen Trennsäule kann dies verhindert werden. Die Verwendung eines solchen „Retentionsgaps“ dient zusätzlich zur Reinhaltung der kostspieligen GC-Kapillare. Vor allem bei häufiger Desorption von HayeSep D-Proben musste feinster Materialabtrieb sowohl in der Kühlfalle wie auch auf dem Retentionsgap beobachtet werden. Trotz Einbau eines Retentionsgaps wurde für zunehmendes Tailing von Hydroxyalkylnitratsignalen auf einer ansonsten sehr geeigneten VF1-MS-Dickfilmkapillare ebenfalls die Anreicherung feinster Adsorbenspartikel verantwortlich

gemacht. Trotz mehrfachem Spülen und Ausheizen konnten die Trenneigenschaften der Kapillarsäule nicht mehr auf ihre ursprüngliche Kapazität zurückgeführt werden.
Beim verwendeten Desorptionssystem mussten deutliche Schwachpunkte im Einbaubereich der Probenröhrchen festgestellt werden. Besonders im Übergang von Probenröhrchen zur Kühlkapillare kommt es durch die geringen Entfernungen von Heizblock und Kühlfalle zu einer besonders hohen thermischen Beanspruchung der Abdichtung. Es wurden unterschiedliche Materialien getestet, wobei keines überzeugte.
Undichte Stellen durch den Einbau des zu analysierenden Probenröhrchens konnten erst nach Auswertung des HRGC-ECD-Chromatogramms festgestellt werden. Hier kommt einer der großen Nachteile der ATD-Technik zum Vorschein. Die Proben können lediglich einmal desorbiert werden, für weitere Messungen müssen parallel beprobte Röhrchen zur Verfügung stehen. Vor allem bei längeren Forschungsreisen bedeutet eine Mehrfachprobenahme zur Absicherung der Ergebnisse auf Grund eingeschränkter PAS-Kapazitäten häufig eine logistische Meisterleistung.
Da den Messungen von LVS-Proben im weiteren Verlauf der Arbeit keine tragende Rolle zukommt, wird auf eine detaillierte Ausführung von Messergebnissen verzichtet. Weiterführende Einzelheiten zur Thermodesorptionstechnik sowie deren Verwendung für die Analytik von Organonitraten sind in verschiedenen Veröffentlichungen des Arbeitskreises Ballschmiter dokumentiert [Fischer 1999, Urhahn 2003].

Abschließend sollen weitere Vorteile der Probenahme durch die LVS-Methode nicht unerwähnt bleiben. Der große Pluspunkt der handlichen Probenahmegerätschaft wird durch die direkte Injektion des gesamten Probenvolumens auf das HRGC-System ergänzt. Hierdurch kann eine Verdünnung der Probe, welche immer mit der Gefahr des Blindwerteintrags verbunden ist, verhindert werden. Zudem werden besonders die leichtflüchtigen Verbindungen nicht selten vom Lösemittelsignal überlagert. Für Messungen mit massenspektrometrischer Detektion bedeutet dies einen Informationsverlust von bis zu sieben Minuten im Retentionsfenster. Auch Verluste durch aufwendige Extraktions- bzw. Volumenreduktionsschritte können mit dieser Technik außer Acht gelassen werden.
Für die Analytik von sehr komplexen Gemischen müssen all diese Vorteile vorsichtig gegen einen nicht zu unterschätzenden Nachteil abgewogen werden. So erlaubt die ATD-Technik keine weitere Probenselektion durch Gruppenvortrennung, wie sie für HVS-Proben zur Reduzierung der vielfältigen Analytensignale eingesetzt wird. Eine Vorstellung der Probenahme durch HVS und der damit verbunden Aufarbeitung findet in Kapitel 2.4 statt.

2.4 High Volume Sampling (HVS)

Bei der aktiven Probenahme von Organonitraten durch „High volume sampling“ (HVS) werden in Abhängigkeit vom verwendeten Adsorbens und den Witterungseinflüssen 50 – 500 m³ Luft gesammelt. Der hierfür erforderliche Apparateaufbau ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

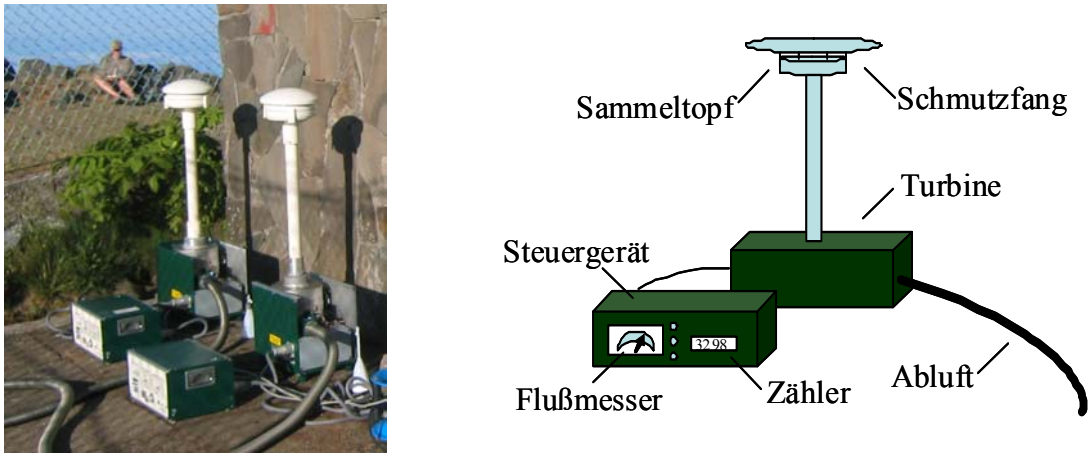


Abbildung 2.5: Apperativer Aufbau des „High volume sampling“

Die Pumpe wird durch ein Steuergerät reguliert, welches durch Flussmessung absolute Sammelvolumen registriert. Hierdurch kann die Reproduzierbarkeit der beprobten Luftaliquote auch bei einer schwankenden Pumpleistung gewährleistet werden. Als durchschnittliche Pumpleistung werden 20–25 m³ pro Stunde angestrebt, bei höheren Durchflussraten ist eine vollständige Adsorption der Analyten nicht mehr zu gewährleisten. Durch einen weitreichenden Abluftschlauch wird sicher gestellt, dass bereits gefilterte Luft abtransportiert wird und nicht umgehend wieder von der Turbine über den Sammeltopf angesaugt wird. Die Abdeckung des Adsorbens durch den sogenannten Schmutzfang dient als vorbeugende Maßnahme gegen Verunreinigungen durch größere Störpartikeln wie beispielsweise Blätter oder Insekten.

In Tabelle 2.1 ist ein Überblick über Polymere gegeben, welche für die adosorptive Probenahme dieser Arbeit zum Einsatz gekommen sind. Seit 2004 wird im Arbeitskreis Ballschmiter ausschließlich HayeSep D für die HVS-Probenahme verwendet [Woidich 2011, Eberhardt 2007]. Durch die hohe spezifische Oberfläche von 795 $m^2\ g^{-1}$ werden lediglich 40-50 g Adsorbensmaterial für Luftproben benötigt. Zum Vergleich hierzu sei angemerkt, dass bei der Verwendung von Tenax, welches in früheren Jahren als Adsorbens im Arbeitskreis eingesetzt wurde, die doppelte Menge für gleiche Probenvolumen benötigt wurde.

2.4.1 Probenvorbereitung

Um eine Blindwertbelastung der Proben durch Hayesep D zu vermeiden, wird das Trägermaterial wie folgt vorbehandelt:

1) Je 8 Stunden mit Aceton, Hexan und Pentan in einer Glasfaserhülse im Soxhlett-Verfahren extrahieren
2) Trocknen des Adsorbens im Stickstoffstrom bei ca. 100 °C
3) Abwiegen der Aliquote in ausgeheizte Probengefäße, welche im Anschluss luftdicht abgeschmolzen werden

2.4.2 Probenahme

Das Befüllen des Sammeltopfes vor Beginn der Probenahme erfolgt nach einem Sandwichverfahren. Hierfür werden 10 g HayeSep D auf das mit Aceton gereinigte Probensieb gleichmäßig aufgegeben. Ein zuvor ausgeglühter Glasfaserfilter dient als Trennmedium zwischen dieser „Durchbruchschicht“ und der darauf folgenden „Probenschicht“ aus 40 g HayeSep D. Ein weiterer Glasfilter wird abschließend zum Schutz der Adsorbensoberfläche aufgelegt und mit einem dünnen Metallring beschwert. Das befüllte Probensieb kann nun in den Sammeltopf eingesetzt werden. Durch einen Gummiring am unteren Ende des Siebs ist eine vollständige Abdichtung beim Ansaugen durch die Pumpe gewährleistet. Nach dem Einschalten der Pumpe muss die richtige Platzierung des Probensiebes überprüft werden, bevor der Schmutzfang als Abdeckung aufgesetzt wird.
Nach Beendigung des aktiven Sammelprozesses sollte die Probe umgehend in den Probenbehälter umgefüllt und abgeschmolzen werden. Somit kann ein weiterer Eintrag durch passives Sammeln sowie Kontamination während des Probentransportes vermieden werden.

Für die Probenserie „Madeira 2005“ wurde das Beprobungsverfahren geringfügig abgeändert. Durch hohe Temperaturen und direkte Sonneinstrahlung kam es mehrfach zu einer Überhitzung der Turbinen. Durch Entfernen des Pumpengehäuses konnte eine Besserung erzielt werden. Um Probenahmen ohne Unterbrechung durchzuführen wurde bereits nach wenigen Probenahmen auf die „Durchbruchschicht“ verzichtet. Hierdurch konnte der Pumpwiderstand entscheidend verringert werden und es mussten nur noch vereinzelt Ausfälle auf Grund von Turbinenüberhitzung beobachtet werden.

Die Durchbruchraten von Alkylmononitraten auf HayeSep D wurden von Eberhardt untersucht [Eberhardt 2007], Untersuchungen für weitere Vertreter der Organonitratfamilie wurden von Woidich durchgeführt [Woidich 2011]. Die hochreinen Referenzverbindungen aus dieser Arbeit standen zum Zeitpunkt der HVS-Probenahme noch nicht zur Verfügung. Exakte Angaben zum Durchbruchvolumen für Hydroxyalkylnitrate liegen somit nicht vor. Da die quantitative Analyse der HVS-Proben kein Bestandteil der vorliegenden Arbeit ist, kann dieser Faktor im Folgenden vernachlässigt werden. Dennoch wird eine genauere Untersuchung dieser nicht unwesentlichen Verlustmöglichkeit vor der quantitativen Bestimmung von Hydroxyalkylnitraten dringend angeraten.

2.4.3 Probenanalytik

Bei HVS-Proben erfolgt die Abtrennung der Analyten vom Adsorbens durch Extraktion mit einem geeigneten Lösemittel. Für die Familie der Organonitrate bedeutet dies den Einsatz eines azeotropen Pentan/Aceton-Gemisches mit einem Gewichtsverhältnis von 4:1 (Sdp. 32 °C). Für die Soxhlett-Extraktion einer 40 g-Probe werden 300 ml dieses Lösemittelgemisches eingesetzt. Über den gesamten Extraktionszeitraum von acht Stunden ist lediglich eine geringe Wärmezufuhr notwendig. Hierdurch kann die vollständige Abtrennung der unpolaren, leichtflüchtigen Alkylmononitrate sowie die der eher polaren Hydroxyalkylnitraten gewährleistet werden. Der geringe Siedepunkt des Lösemittelgemisches von 32 °C ermöglicht zudem den Einsatz von sehr schonenden Bedingungen im Prozess der Volumenreduktion, was im Hinblick auf die Verlustraten der kurzkettigen Alkylmononitrate von Bedeutung ist.
Für den sich anschließenden Schritt der flüssigchromatographischen Vortrennung werden die Proben im Rotationsverdampfer auf ein Volumen von 50 µl eingeengt. Die Vorlage eines Keepers (50 µl iso-Oktan) verringert die Wahrscheinlichkeit eventueller Verluste [Schoop 2001]. Nicht näher untersucht wurde die Austragswahrscheinlichkeit von Hydroxyalkylnitraten durch Adsorption an der Gefäßwand.

Die aus der vorliegenden Dissertation resultierenden Referenzverbindungen erlauben in der Zukunft auf Grund ihrer hohen Konzentration und Reinheit eine exakte Bestimmung der Wiederfindungsraten von einzelnen Hydroxyalkylnitraten.
Hierbei können nun auch Abhängigkeiten von Verlustfaktoren von der Größe des Molekülgerüstes bestimmt werden.

Es wird an dieser Stelle davon ausgegangen, dass durch die Probenextraktion und Volumenreduktion keine selektive Veränderung des Belastungsmusters der Hydroxyalkylnitrate hervorgerufen wird. Für eine absolute Gehaltsbestimmung in Luftproben ist eine detaillierte Untersuchung der absoluten Wiederfindungen unumgänglich.

Flüssigchromatographische Vortrennung

Vor allem durch die Wahl des Adsorbens sowie die Art der Durchführung wird die Anreicherung von Organonitraten für die nachfolgende Spurenanalyse optimiert. Die unspezifischen Bedingungen führen jedoch auch zu einer Anreicherung einer Reihe weiterer Verbindungen. Auf Grund der zu erwartenden Analytenanzahl und den damit verbundenen Schwierigkeiten durch Koelutionen und Matrixeffekte bei der gaschromatographischen Analyse ist ein weiterer Vortrennungsschritt der Proben notwendig. Auf die Komplexität der Detektorsignale von Luftproben ohne weitere Vortrennung soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden. Beispiele hierzu wurden bereits mehrfach dargestellt und diskutiert und können an anderer Stelle nachgelesen werden [Kastler 1999b, Grünert 2001, Soor 2007, Eberhardt 2007].

Durch Funktionalisierung einer Polyolphase mit Nitrooxygruppen gelang Kastler erstmals die flüssigchromatographische Trennung der Organonitrate in 3 Untergruppen [Kastler 1998a]. In einer kürzlich fertig gestellten Dissertation im Arbeitskreis Ballschmiter wurde eine neue HPLC-Methode vorgestellt, welche eine Vortrennung der Organonitrate in die 4 Untergruppen Alkylmononitrate, Alkyldinitrate, Carbonylalkylnitrate und Hydroxy-alkylnitrate ermöglicht [Soor 2007]. Die Methodenentwicklung erfolgte zeitgleich zur vorliegenden Arbeit. Dies erklärt, wieso lediglich zwei der zitierten Luftproben (Kapitel 9) mit dieser optimierten Trennung aufgearbeitet wurden.

Für die Gruppentrennung der Referenzluftproben wurden insgesamt 3 unterschiedliche HPLC-Systeme bzw. 4 unterschiedliche Trennbedingungen eingesetzt. Da die Wahl der eingesetzten Elutionsmittel sich nachhaltig auf Gehalte und Muster von Hydroxyalkylnitraten auswirken kann, werden die eingesetzten Trennsysteme im Folgenden tabellarisch zusammengefasst. Eine Diskussion im Hinblick auf mögliche Abweichungen im Verhalten der Hydroxyalkylnitrate durch Unterschiede in der Gruppenvortrennung erfolgt bei der Vorstellung der Referenzluftproben in Kapitel 9.

Weitere Einzelheiten zur HPLC-Methodenentwicklung sowie Einzelheiten bezüglich der Trenneigenschaften der gekoppelten Systeme finden sich in der Arbeit von Soor [Soor 2007].

Tabelle 2.2: HPLC-Säulen, welche für die Trennung der Referenzluftproben dieser Arbeit zum Einsatz kamen [Soor 2007]

Bezeichnung	Name	Dimension	Hersteller
S1	Allure Silica	250 x 4.6 mm (5 µm), 60 Å	Restek
S2	Ultra C1	250 x 4.6 mm (5µm), 100 Å	Restek
S3	Maxsil RP2	250 x 4.0 mm (5µm), 60 Å	Restek
S4	Perfluoro C8	C8 150 x 4.6 mm(5µm)	Fluorous Technologies, Inc

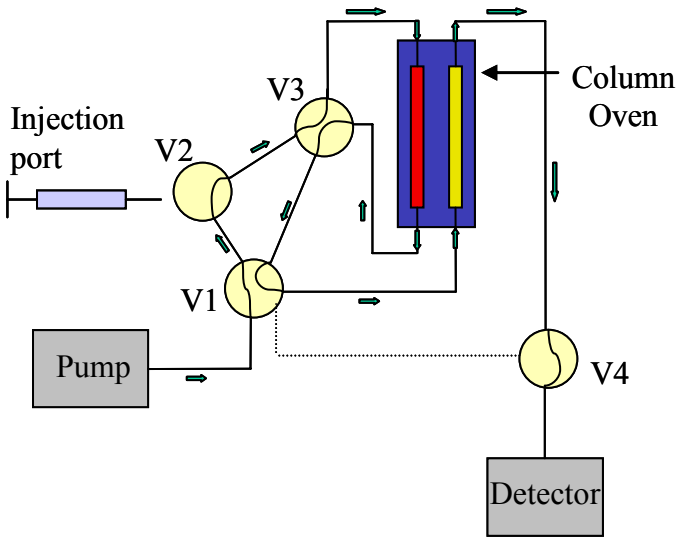
Die Kurzbezeichnung „S1-4“ wird für eine vereinfachte Darstellung in Tabelle 2.3 eingeführt. Dort werden die HPLC-Trennbedingungen zusammengefasst, welche für die Aufarbeitung der in dieser Arbeit analysierten Referenzluftproben zum Einsatz kamen.

Tabelle 2.3: HPLC-Trennbedingungen der Referenzluftproben (Kapitel 9)

Trennbedingung	Säulenkombination	Laufmittel	Fraktionen
L1	S2 + S1	n-Hexan Backflush: MTBE	F1 (Mononitrat) F2 (Dinitrat + C=O) F3 (Hydroxynitrat)
L2	S2 + S1	n-Hexan Backflush: CH_2Cl_2	F1 (Mononitrat) F2 (Dinitrat + C=O) F3 (Hydroxynitrat)
L3	S3 + S1	n- Pentan Backflush: CH_2Cl_2	F1 (Mononitrat) F2 (Dinitrat+ C=O) F3 (Hydroxynitrat)
L4	S4 + S1 + S3	n- Pentan Backflush: CH_2Cl_2	F1 (Mononitrat) F2 (C=O) F3 (Hydroxynitrat) F4 (Dinitrat)

Das Prinzip der Trennung in die einzelnen Fraktionen wird am System L3 erläutert. Änderungen, welche durch den Einbau der dritten Säule S4 hervorgerufen werden, betreffen

lediglich die Auftrennung von Alkyldinitraten und Carbonylalkylnitraten und haben keinen Einfluss auf die Separierung der Hydroxyalkylnitrate. Für ein Verständnis der Elutionsvorgänge in System L1 bzw. L2 wird lediglich S3 durch S2 ausgetauscht.



Schritt 1: Isolation der Hydroxynitrate auf S3 (rot)

Schritt 2: Trennung der Mononitrate von Di- und Carbonylnitraten auf S1 (gelb)

Schritt 3: Elution der Hydroxynitrate durch Backflush mit CH_2Cl_2 auf S3 (rot)

Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau eines 2-Säulen-3-Fraktion-HPLC-Systems mit Elutionsweg in vorwärts Richtung [Soor 2007]

Im Anschluss an die flüssigchromatographische Vortrennung erfolgt eine Volumenreduktion der einzelnen Fraktionen auf 50 µl iso-Oktan (Keeper). Hierbei sollten die Bedingungen im Hinblick auf Verluste der leichterflüchtigen Verbindungen gewählt werden. Für Hydroxyalkylnitrate stellt sich an dieser Stelle der Aufarbeitung erneut die Frage nach Verlustraten durch Adsorptionsprozesse der Verbindungen an der Gefäßwand. Eine Untersuchung dieses Phänomens sollte für die Durchführung von quantitativen Analysen unbedingt durchgeführt werden. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Entwicklung einfacher, effizienter Methoden zu Herstellung, Aufarbeitung und Identifizierung von Referenzlösungen der Hydroxyalkylnitrate. Hierdurch werden die entscheidenden Vorraussetzungen für eine Offenlegung der fraglichen Verlustquellen während des Aufarbeitungsprozesses gegeben.

3 Referenzverbindungen der Organonitrate

Um fundierte Aussagen über Spurenstoffe in den unterschiedlichen Umweltkompartimenten machen zu können, ist es am Anfang aller Überlegungen essentiell zu definieren, was analysiert werden soll. Erst nachdem ein charakteristisches Profil der zu untersuchenden Komponenten erstellt wurde, kann eine erfolgreiche Methodenentwicklung erfolgen.

Für eine Reihe von atmosphärischen Spurenstoffen sind quantitative Referenzlösungen kommerziell erhältlich. Diese ermöglichen eine umfangreiche Charakterisierung unter Laborbedingungen. Im Bereich der Organonitrate sind jedoch lediglich zwei Alkylmononitrate als Standards im Handel erhältlich. Hierdurch wird die Herstellung von Referenzlösungen durch organische Synthesen zur Ausgangsbedingung für die weitere Forschungsarbeit.

Im folgenden Kapitel wird die Darstellung von Organonitraten vorgestellt. Für vicinale Hydroxyalkylnitrate, dem Themenfeld dieser Dissertation, wurde neben bewährten Ansätzen ein neues Verfahren entwickelt. Dieses ermöglicht die Synthese der gewünschten Verbindungen ohne Bildung von irreführenden Nebenprodukten und groben Verunreinigungen.

Des Weiteren wird das Verhalten der Organonitratfamilie auf unterschiedlichen stationären Phasen in der Gaschromatographie untersucht. Während in der klassischen Chromatographie die Auflösung der einzelnen Komponenten im Vordergrund steht, bedeutet die Optimierung im vorliegenden Fall in erster Linie eine Auftrennung nach gruppenspezifischen Eigenschaften. Auch hierbei lag der Schwerpunkt auf der Abtrennung des Retentionsbereichs der Hydroxyalkylnitrate von denen der anderen Organonitratgruppen.

Aus den Messungen lassen sich zudem Retentionsindices ermitteln, welche eine breite Basis für weiterführende Untersuchungen darstellen. Anhand von Inkrementen, den stoffspezifischen Beiträgen funktioneller Gruppen, kann das Retentionsverhalten von Komponenten abgeschätzt werden, welche nicht als Substanz vorliegen.

Abschließend wird ein Einblick in die Strukturabhängigkeit einiger grundlegenden physiko-chemischen Eigenschaften der Hydroxyalkylnitrate gegeben. Für die Bestimmung des Dampfdruckes aus chromatographischen Messdaten wurde ein Korrelationsverfahren angewandt, dessen Fehler durch die Auswahl dreier unterschiedlicher Bezugssysteme ermittelt werden konnte. Somit konnten die exakten Werte für 40 Verbindungen bestimmt werden.

3.1 Synthese der Referenzverbindungen

Für die Weiterentwicklung einer optimalen Trennmethode für Organonitrate und deren qualitativen und quantitativen Betrachtungen ist das Vorliegen von Standardlösungen unabdingbar. Lediglich zwei Alkylmononitrate, 2-Nitrooxy-propan (2C3) und 2-Methyl-1-nitrooxy-propan (2M1C3), sind kommerziell erhältlich. Weitere Referenzverbindungen müssen durch möglichst einfache Synthesen im Labor hergestellt werden. Tabelle 3.1 fasst die gängigsten Darstellungsmethoden für die unterschiedlich funktionellen Organonitrate zusammen.

Tabelle 3.1: Tabellarische Übersicht der gängigsten Synthesemethoden (1-9) für die Darstellung der Referenzverbindungen. Eine ausführliche Darstellung der Synthesewege für Hydroxyalkylnitrate erfolgt in Kapitel 6

Umsetzung (Synthesemethode)	**Edukt**	**Produkt**
Veresterung mit Salpetersäure (1)	Alkohol Diol	Alkylmononitrat Alkyldinitrat
Nitratisierung duch Silbernitrat (2)	Halogeniertes Alkan Halogenierter Alkohol	Alkylmononitrat Hydroxyalkylnitrat
Radikalische Nitrierung (3)	Alkan	Alkylmononitrat
$Tl(NO_3)_3(H_2O)_3$ als Nitratisierungsreagenz (4)	Keton Alken	Carbonylalkylnitrat Alkylmononitrat
Oxidation durch Pyridiniumdichromat (5)	Hydroxyalkylnitrat	Carbonylalkylnitrat
Bromierung mit anschließender Nitratisierung durch Silbernitrat (6)	Ungesättigtes Keton	Carbonylalkylnitrat
Teilhalogenierung mit anschließender Nitratisierung durch Silbernitrat (7)	Diol	Hydroxyalkylnitrat
Katalytische Epoxidierung mit anschließender Nitratisierung durch Salpetersäure (8/9)	Alken	Hydroxyalkylnitrat

Die Synthesewege zur Herstellung der Alkylmononitrate haben sich seit Jahren im Arbeitskreis bewährt und wurden für die vorliegende Arbeit ohne Änderung übernommen [Luxenhofer 1994c, Kastler 1999b, Fischer 2000]. Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die eingesetzten Synthesewege und die daraus resultierenden Standards.
Die Gruppe der Hydroxyalkylnitrate wird im Anschluss separat behandelt, da die OH-Gruppe im Molekül bei der Herstellung einige Änderungen im Syntheseweg bedingt. Zudem konnte hier nicht das übliche Aufreinigungsverfahren für die Standardlösungen eingesetzt werden, sodass die Entwicklung einer flüssigchromatographischen Methode notwendig wurde. Auf diesem Weg konnten somit erstmals hochreine Referenzlösungen der Hydroxyalkylnitrate dargestellt werden, welche eine detaillierte Betrachtung des massenspektrometrischen Verhaltens erlauben.

3.1.1 Allgemeine Darstellung von Organonitraten

In Abhängigkeit von der eingesetzten Ausgangssubstanz, können für die Darstellung von unterschiedlich funktionellen Organonitraten die gleichen Synthesewege eingesetzt werden.
Hierdurch erklärt sich, wieso auf die sonst übliche Unterteilung nach gruppenspezifischen Synthesewegen verzichtet wurde. Eine Auflistung, welcher Syntheseweg für die einzelnen Referenzverbindungen im Speziellen verwendet wurde, findet sich am Ende des Kapitels. Ein Großteil der hergestellten Verbindungen wurde lediglich für qualitative und nicht für quantitative Fragestellungen eingesetzt, somit konnte auf die Herstellung von Reinsubstanzen verzichtet werden.

Die Quantifizierung von Lösungen mit mehreren Standards, welche für die Quantifizierung von Luftproben verwendet wurden [Woidich 2011], erfolgte ausschließlich aus verdünnten Lösungen.

Die Konzentrationen der qualitativen Standardlösungen liegen im µg/µl-Bereich. Sie können nach entsprechender Verdünnung ohne weitere Aufarbeitung in der Gaschromatographie eingesetzt werden. Ausgenommen hiervon sind Standardlösungen von Hydroxyalkylnitraten, deren weitere Aufarbeitung in Kapitel 4 ausführlich vorgestellt wird.

Veresterung von Alkoholen mit Salpetersäure (1)

Da Alkylnitrate Ester der Salpetersäure sind, ist die Umsetzung eines Alkohols bzw. eines Diols mit Salpetersäure die naheliegenste Möglichkeit zur Synthese von Alkylmononitraten und Alkyldinitraten. Im Vergleich zum Umsatz mit reiner Salpetersäure kann die NO_2^+ Konzentration für die Veresterung durch Zusatz einer equivalenten Menge Schwefelsäure deutlich erhöht werden [Cowley 1933]. Das aus der Nitriersäure resultierende Nitroniumion greift den Sauerstoff des Alkohols unter Erhalt der Konfiguration an, somit bleibt die Chiralität des Alkohols erhalten [Olah 1989]. Die mitunter beobachtete Präsenz von Carbonylverbindungen kann durch Oxidation der Alkohole erklärt werden und stellt kein Problem dar, da eine einfache Abtrennung als Dinitrophenylhydrazone erfolgen kann.

Allgemeine Synthesevorschrift (1)

2 ml Dichlormethan werden mit 400 µl des reinem Alkohols bzw. 200 µl des reinen Diols überschichtet. Im Eisbad werden unter ständigem Schütteln langsam 2 ml Nitriersäure zugegeben. Die Reaktionslösung wird mindestens 2 Stunden im Abzug belassen. 25 µl der organischen Phase werden mit 2,5 ml Hexan verdünnt und anschließend mit 10 %-iger $NaHCO_3$-Lösung neutralisiert. Abschließend wird mehrfach mit demineralisiertem Wasser gewaschen und über einer Natriumsulfat-Mikrosäule getrocknet.

Umsatz bromierter/iodierter Kohlenwasserstoffe mit Silbernitrat (2)

Eine gängige Methode zur Synthese unterschiedlich funktioneller Organonitrate ist die Umsetzung von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit Silbernitrat [Ferris 1953].
Die höchste Reaktivität findet sich beim Umsatz von iodierten Verbindungen in Kombination mit einem deutlichen Überschuss an Silbernitrat und gegebenenfalls etwas Wärmezufuhr.

Allgemeine Synthesevorschrift (homogener Ansatz) (2)

0,35 mmol $AgNO_3$ werden in 2 ml Acetonitril gelöst und anschließend mit 0,1 mmol des halogenierten Kohlenwasserstoffs versetzt. Nach mehrstündigem Schütteln wird der Ansatz im Minimum 12 Stunden im Dunkeln stehengelassen. Das ausgefallene Silberhalogenid wird abgetrennt und die Nitratlösung 3 x mit 1,5 ml Hexan ausgeschüttelt. Anschließend wird über eine Natriumsulfat-Mikrosäule getrocknet.

Bedingt durch seine einfache und sichere Durchführung wird dieser homogene Syntheseansatz im Arbeitskreis zur Synthese der kurzkettigen Alkylnitrate bevorzugt verwendet. Es wurde festgestellt, dass es beim Umsatz von längerkettigen Kohlenwasserstoffen (C>6), welche in alpha- und gamma-Position halogeniert sind, zu einer starken Abnahme der Reaktivität kommt. Schwierig ist die Anwendung dieser Methode für Hydroxyalkylnitrate, da diese bei der Extraktion mit Hexan zum Großteil in der polaren Acetonitrilphase verbleiben. Eine vollständige Abtrennung des Silbernitrats, welches im chromatographischen Trennsystem irreversible Schäden anrichtet, ist auf diesem Weg kaum möglich. Eine Alternative zur homogenen Durchführung stellt der heterogene Ansatz dar, welcher auch den Umsatz von halogenierten Alkoholen ermöglicht. Dieser wird im Kapitel 6.4 bei der Umsetzung von Benzinkomponenten zu Hydroxyalkylnitraten näher beschrieben.

Radikalische Nitrierung von Alkanen (3)

Die radikalische Nitrierung von Alkanen wird mittels Oxidation von Kupferspänen durch Salpetersäure eingeleitet [Titov 1963]. Das hierbei entstehende NO steht im Gleichgewicht mit der Salpetersäure:

$$NO + 2\ HNO_3 \rightleftharpoons 3\ NO_2 + H_2O \qquad \text{(R 3.1)}$$

Durch den unspezifischen Angriff der radikalen Stickoxide am Kohlenwasserstoffgerüst entstehen neben den gewünschten Organonitraten zudem eine Vielzahl von Nebenprodukten, wie zum Beispiel Nitroalkane und Alkylnitrite [Kastler 1999b]. Die Reaktionsmechanismen konnten bisher noch nicht vollständig geklärt werden. Luxenhofer konnte jedoch durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffgemischen zeigen, dass das Verhalten der Moleküle im Reagenzglas dem im Atmosphärennetz entspricht. Neben den charakteristischen Verhältnissen von sekundären Nitraten und der geringen Ausbeute an primären und tertiären Nitraten konnte er beim Vergleich von Simulationslösungen und Luftproben eine hohe Übereinstimmung bezüglich des Musters der Alkylmononitrate beobachten [Luxenhofer 1994c, Eberhardt 2007].

Allgemeine Synthesevorschrift (3)

In einem Zentrifugenglas werden zu 2 ml HNO_3 (12 %-ig) einige Kupferspäne gegeben. Wenn die Blasenbildung (NO) nach einiger Zeit nachlässt, muss mäßig erwärmt werden. Die Säure wird vorsichtig mit 2 ml eines Kohlenwasserstoffs überschichtet und das geschlossene Reaktionsgefäß wird für 1-24 Stunden bei Raumtemperatur im Abzug belassen. Die organische Phase wird mit 2 ml $NaHCO_3$-Lösung (10 %-ig) gewaschen und über eine Natriumsulfat-Mikrosäule getrocknet.

Diese Synthese eignet sich auf Grund der Nebenreaktionen hervorragend zur Simulation bzw. Umsetzung komplexer Kohlenwasserstoffgemische. Für die Synthese von Referenzstandards kam diese Methode lediglich für längerkettige Alkylmononitrate (C>10) zum Einsatz, da etwaige Nebenprodukte an dieser Stelle unerwünscht sind. Ein Zeit- und Kostenvorteil ist die Bildung aller sekundären Alkylmononitrate aus einem Edukt, so konnten beispielsweise aus n-Dekan alle 4 sekundären Nitrate in einer Synthese erhalten werden. Separat musste das primäre Nitrat durch Umsatz von 1-Brom-dekan synthetisiert werden.

$Tl(NO_3)_3(H_2O)_3$ als Nitratisierungsreagenz (4)

Speziell für die Synthese von vicinalen Carbonylalkylnitraten eignet sich die Umsetzung mit $Tl(NO_3)_3$ [McKillop 1978]. Enolisierbare Ketone, welche als Ausgangssubstanz benötigt werden, stehen im Gegensatz zu den entsprechenden Carbonylhalogeniden reichlich zur Verfügung. Verwendet man als Ausgangsprodukt ein Olefin, kann die Synthese auch zur Herstellung von Alkyldinitraten angewendet werden, wobei in einer Nebenreaktion Hydroxyalkylnitrate gebildet werden können (siehe hierzu Kapitel 6.5).

$$RC(O)CHR_2 + Tl(NO_3)_3 \longrightarrow RC(O)C(ONO_2)R_2 + Tl(NO_3) + HNO_3 \qquad \text{(R 3.2)}$$

Allgemeine Synthesevorschrift (4)

0,2 mmol eines Ketons werden in 3 ml Acetonitril gelöst und mit 0,2 mmol $Tl(NO_3)_3$ versetzt. Bei ca. 70 °C wird der Reaktionsansatz für 12 Stunden gerührt (Rückflusskühler), wobei sich die farblosen $Tl(NO_3)_3$-Kristalle in weißes, amorphes $Tl(NO_3)$ umwandeln. Der Niederschlag wird abgetrennt und die Lösung mehrfach mit Hexan ausgeschüttelt. Die vereinten Hexanphasen werden abschließend über eine Natriumsulfat-Mikrosäule getrocknet.

Oxidation von Hydroxyalkylnitraten durch Pyridiniumdichromat (5)

Um den Überblick über die gängigsten Synthesewege zur Herstellung unterschiedlichster Mono- und Carbonylalkylnitrate sowie von Alkyldinitraten abzuschließen, sei noch eine Darstellung von nicht-vicinalen Carbonylalkylnitraten angeführt.
Die folgende Methode (5) wurde in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet, jedoch ermöglichte sie in unserem Arbeitskreis erstmals die Darstellung von Isopren-nitrooxy-aldehyden [Werner 1998] und soll der Vollständigkeit halber an dieser Stelle erwähnt sein.
Im Anschluss wird eine alternative 2-Stufen-Synthese vorgestellt, über welche die nicht-vicinalen Carbonylalkylnitrate hergestellt wurden, welche nicht als entsprechendes Halogenketon für Synthesemethode (2) vorlagen. Somit konnte die Referenzverbindungen im Bereich C3-C8 vollständig hergestellt werden.

Als Ausgangsprodukt wird das entsprechende nicht- vicinale Hydroxyalkylnitrat benötigt, welches durch Pyridiniumdichromat oxidiert wird [Corey 1979]. Da das Ausgangsprodukt nicht käuflich zu erwerben ist und die Herstellung von Hydroxyalkylnitraten im Allgemeinen nicht unkritisch zu sehen ist, wurden die nicht-vicinalen Carbonylalkylnitrate über eine alternative 2-Stufen-Synthese hergestellt. Weitere Einzelheiten finden sich in der Arbeit von Woidich [Woidich 2011].

2-Stufen-Synthese für nicht vicinale Carbonylalkylnitrate (6)

Letztendlich findet auch hier wieder die Substitution eines Halogenatoms durch Einsatz von Silbernitrat statt. Dies wurde bereits als Syntheseweg (2) beschriebe. Nicht alle halogenierten Ketone, welche als Ausgangsverbindungen für den Umsatz zu nicht vicinalen Carbonylalkylnitraten benötigt werden, waren verfügbar. Deshalb wurde für den Umsatz mit Silbernitrat eine Synthesestufe zur Halogenierung, in diesem Fall Bromierung, ungesättigter Ketone vorangestellt.

Bromierung von ungesättigten Ketonen (6)

400 µl des ungesättigten Ketons werden in 4 ml Dichlormethan gelöst. Langsam werden unter Schütteln 4 ml konzentrierte HBr (62 %-ig) zugegeben. Nach 12–48 Stunden wird die organische Phase mit einer $NaHCO_3$-Lösung (10 %-ig) neutralisiert und gewaschen und anschließend über eine Natriumsulfat-Mikrosäule getrocknet. Die weitere Umsetzung des Bromids kann nun über Syntheseweg (2) zum Carbonylalkylnitrat erfolgen.

3.1.2 Übersicht der synthestisierten Alkylmono-, Alkyldi- und Carbonylalkylnitrate

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden 53 Alkylmononitrate, 19 Alkyldinitrate und 37 Carbonylalkylnitrate synthetisiert. 12 verzweigte Alkylmononitrate wurden nicht selber hergestellt. Diese wurden im Rahmen der Dissertation von Eberhardt synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Die Synthesen erfolgten über den hier vorgestellten Synthesenwege (1) [Eberhardt 2007]. Eine Erläuterung zur verwendeten Nomenklatur der Kurzschreibweise findet sich in Kapitel 1 bei der allgemeinen Vorstellung der Organonitrate.

Tabelle 3.2: Synthetisierte Alkylmononitrate mit Verzweigung

C_n	Name	Kurznomenklatur	Syntheseweg
5	2-Methyl-1-nitrooxy-propan	2M1C4	1
	2-Methyl-3-nitrooxy-propan	2M3C4	1
	2-Methyl-4-nitrooxy-propan	2M4C4	1
	2,2-Methyl-1-nitrooxy-propan	2,2M1C3	1
6	2-Methyl-1-nitrooxy-pentan	2M1C5	1
	2-Methyl-3-nitrooxy-pentan	2M3C5	1
	2-Methyl-4-nitrooxy-pentan	2M4C5	1
	2-Methyl-5-nitrooxy-pentan	2M5C5	1
	3-Methyl-1-nitrooxy-pentan	3M1C5	1
7	2-Methyl-3-nitrooxy-hexan	2M3C6	1
	2-Methyl-5-nitrooxy-hexan	2M5C6	1
	3-Methyl-2-nitrooxy-hexan	3M2C6	1

Tabelle 3.3: Synthetisierte aromatische Alkylmononitrate
(Nomenklatur siehe Woidich 1999)

C_n	Name	Kurznomenklatur	Syntheseweg
7	Benzylnitrat	Ph1C1	2
8	1-Phenylethyl-nitrat	1Ph1C2	2
	2-Phenylethyl-nitrat	1Ph2C2	2
	o-Methylbenzyl-nitrat	o-(M)PhC1	2
	m-Methylbenzyl-nitrat	m-(M)PhC1	2
	p-Methylbenzyl-nitrat	p-(M)PhC1	2
9	1-Phenylproyl-1-nitrat	1Ph1C3	Eberhardt 2007
	1-Phenylproyl-2-nitrat	1Ph2C3	2
	2-Phenylproyl-1-nitrat	2Ph1C3	2
	1-Phenylproyl-3-nitrat	1Ph3C3	2
	3,5-Dimethylbenzyl-nitrat	(3,5M)PhC1	3
	2,3-Dimethylbenzyl-nitrat	(2,3M)PhC1	3
	2,6-Dimethylbenzyl-nitrat	(2,6M)PhC1	3
	3,4-Dimethylbenzyl-nitrat	(3,4M)PhC1	3
	2,4-Dimethylbenzyl-nitrat	(2,4M)PhC1	3
	2,5-Dimethylbenzyl-nitrat	(2,5M)PhC1	3

Tabelle 3.4: Synthetisierte Alkyldinitrate

C_n	Name	Kurznomenklatur	Syntheseweg
2	1,2-Dinitrooxy-ethan	1,2C2	1
3	1,2-Dinitrooxy-propan	1,2C3	1
	1,3-Dinitrooxy-propan	1,3C3	2
4	1,2-Dinitrooxy-butan	1,2C4	1
	1,4-Dinitrooxy-butan	1,4C4	2
	2,3-Dinitrooxy-butan	2,3C4	1

Fortsetzung Tabelle 3.4: Synthetisierte Alkyldinitrate

C_n	Name	Kurznomenklatur	Syntheseweg
5	1,2-Dinitrooxy-pentan	1,2C5	1
	1,4-Dinitrooxy-pentan	1,4C5	2
	2,4-Dinitrooxy-pentan I	2,4C5 I*	1
	2,4-Dinitrooxy-pentan II	2,4C5 II*	1
	1,5-Dinitrooxy-pentan	1,5C5	2
6	1,2-Dinitrooxy-hexan	1,2C6	1
	1,5-Dinitrooxy-hexan	1,5C6	1
	2,5-Dinitrooxy-hexan I	2,5C6 I*	1
	2,5-Dinirooxy-hexan II	2,5C6 II*	1
	1,6-Dinitrooxy-hexan	1,6C6	2
	1,2-Dinitrooxy-hexan	1,2C6	1
	1,5-Dinitrooxy-hexan	1,5C6	1
	2,5-Dinitrooxy-hexan I	2,5C6 I*	1
	2,5-Dinirooxy-hexan II	2,5C6 II*	1
	1,6-Dinitrooxy-hexan	1,6C6	2
7	1,7-Dinitrooxy-heptan	1,7C7	2
8	1,2-Dinitrooxy-oktan	1,2C8	1
	1,8-Dinitrooxy-oktan	1,8C8	1

* I/II sind Diastereomere

Tabelle 3.5: Synthetisierte Alkylmononitrate

C_n	Name	Kurznomenklatur	Syntheseweg
1	1-Nitrooxy-methan	C1	2
2	1-Nitrooxy-ethan	C2	2
3	1-Nitrooxy-propan	1C3	2
	2-Nitrooxy-propan	2C3	2
4	1-Nitrooxy-butan	1C4	2
	2-Nitrooxy-butan	2C4	2

Fortsetzung Tabelle 3.5: Synthetisierte Alkylmononitrate

C_n	Name	Kurznomenklatur	Syntheseweg
5	1-Nitrooxy-pentan	1C5	2
	2-Nitrooxy-pentan	2C5	2
	3-Nitrooxy-pentan	3C5	2
6	1-Nitrooxy-hexan	1C6	2
	2-Nitrooxy-hexan	2C6	2
	3-Nitrooxy-hexan	3C6	2
7	1-Nitrooxy-heptan	1C7	2
	2-Nitrooxy-heptan	2C7	2
	3-Nitrooxy-heptan	3C7	2
	4-Nitrooxy-heptan	4C7	2
8	1-Nitrooxy-oktan	1C8	2
	2-Nitrooxy-oktan	2C8	3
	3-Nitrooxy-oktan	3C8	3
	4-Nitrooxy-oktan	4C8	3
9	1-Nitrooxy-nonan	1C9	2
	2-Nitrooxy-nonan	2C9	3
10	1-Nitrooxy-dekan	1C10	2
	2-Nitrooxy-dekan	2C10	3
	3-Nitrooxy-dekan	3C10	3
	4-Nitrooxy-dekan	4C10	3
	5-Nitrooxy-dekan	5C10	3
11	1-Nitrooxy-undekan	2C11	3
	2-Nitrooxy-undekan	3C11	3
	3-Nitrooxy-undekan	4C11	3
	4-Nitrooxy-undekan	5C11	3
	5-Nitrooxy-undekan	6C11	3

Fortsetzung Tabelle 3.5: Synthetisierte Alkylmononitrate

C_n	Name	Kurznomenklatur	Syntheseweg
12	2-Nitrooxy-dodekan	2C12	3
	3-Nitrooxy-dodekan	3C12	3
	4-Nitrooxy-dodekan	4C12	3
	5-Nitrooxy-dodekan	5C12	3
	6-Nitrooxy-dodekan	6C12	3

Tabelle 3.6: Synthetisierte Carbonylalkylnitrate in Kooperation mit Woidich [Woidich 2011]

C_n	Name	Kurznomenklatur	Syntheseweg
3	1-Nitrooxy-2-propanon	2O1C3	3/4
4	2-Nitrooxy-3-butanon	3O2C4	3/4
	1-Nitrooxy-2-butanon	2O1C4	3/4
5	3-Nitrooxy-2-pentanon	2O3C5	2/3/4
	1-Nitrooxy-2-pentanon	2O1C5	3/4
	2-Nitrooxy-4-pentanon	4O2C5	2/3/5
	1-Nitrooxy-4-pentanon	4O1C5	2/3
	2-Nitrooxy-3-pentanon	3O2C5	2/4
	1-Nitrooxy-3-pentanon	3O1C5	2/3
6	1-Nitrooxy-2-hexanon	2O1C6	3/4
	3-Nitrooxy-2-hexanon	2O3C6	3/4
	3-Nitrooxy-5-hexanon	5O3C6	3
	2-Nitrooxy-5-hexanon	5O2C6	2/3
	1-Nitrooxy-5-hexanon	5O1C6	2/3
	3-Nitrooxy-4-hexanon	4O3C6	3/4
	2-Nitrooxy-3-hexanon	3O2C6	3/4

Fortsetzung Tabelle 3.6: Synthetisierte Carbonylalkylnitrate in Kooperation mit Woidich [Woidich 2011]

C_n	Name	Kurznomenklatur	Syntheseweg
6	2-Nitrooxy-4-hexanon	4O2C6	3
	1-Nitrooxy-3-hexanon	3O1C6	3
	1-Nitrooxy-4-hexanon	4O1C6	3
7	3-Nitrooxy-4-heptanon	4O3C7	3/4
	2-Nitrooxy-4-heptanon	4O2C7	3
	1-Nitrooxy-4-heptanon	4O1C7	3
	2-Nitrooxy-3-heptanon	3O2C7	3/4
	4-Nitrooxy-3-heptanon	3O4C7	3/4
	3-Nitrooxy-5-heptanon	5O3C7	3
	2-Nitrooxy-5-heptanon	5O2C7	3
	1-Nitrooxy-3-heptanon	3O1C7	3
	1-Nitrooxy-5-heptanon	5O1C7	3
	1-Nitrooxy-2-heptanon	2O1C7	3/4
	3-Nitrooxy-2-heptanon	2O3C7	3/4
	4-Nitrooxy-2-heptanon	2O4C7	3
	3-Nitrooxy-6-heptanon	6O3C7	3
	2-Nitrooxy-6-heptanon	6O2C7	3
8	1-Nitrooxy-6-oktanon	6O1C8	3
	3-Nitrooxy-2-oktanon	2O3C8	3/4
	4-Nitrooxy-2-oktanon	2O4C8	3
	3-Nitrooxy-7-oktanon	7O3C8	3
	2-Nitrooxy-7-oktanon	7O2C8	3
	1-Nitrooxy-7-oktanon	7O1C8	3

3.1.3 Synthese der Hydroxyalkylnitrate

Hydroxyalkylnitrate (Nitrooxyalkanole) nehmen durch das Vorliegen einer zweiten funktionellen Gruppe im Molekül eine gesonderte Stellung in der Familie der Organonitratverbindungen ein. Zwar liegen auch bei den Di- und Carbonylalkylnitraten zwei funktionelle Gruppen im Molekül vor, jedoch ist deren Auswirkung auf das Syntheseverhalten der Verbindungen weniger prägnant als bei Hydroxyalkylnitraten, die auch als Nitrooxy-alkohole betrachtet werden können.
Die Bedingungen zur Herstellung und Aufreinigung von Hydroxyalkylnitraten unterscheiden sich durch das Vorliegen der polaren OH-Gruppe deutlich von dem der anderen Vertreter der Organonitrate.

Bei der Synthese von Referenzverbindungen ist das Auftreten von unbekannten Nebenprodukten und Umlagerungen unerwünscht, da dies die eindeutige Zuordnung der gewünschten Reaktionsprodukte erschwert. Zudem sollten die Lösungen frei von Störmatrix vorliegen und das Lösemittel sollte so variabel sein, dass es in der folgenden chromatographischen Anwendung keine Probleme erzeugt. Somit werden an dieser Stelle lediglich die Synthesewege aufgezeigt, welche es ermöglichten, eine umfangreiche Sammlung definierter Einzelstandards der Hydroxyalkylnitrate mit einem Molekülgerüst von 2 bis 10 Kohlenstoffatomen herzustellen.
Eine vollständige Auflistung der möglichen Synthesemethoden für Hydroxyalkylnitrate findet sich in Teil II, Kapitel 6.1. Dort werden die unterschiedlichen Reaktionswege ausführlich hinsichtlich ihres Mechanismus, der Selektivität, der möglichen Nebenprodukte und der Umlagerungsreaktionen diskutiert.

Teilhalogenierung von Diolen mit anschließender Nitratisierung durch Silbernitrat (7)

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Umsetzung von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit Silbernitrat wurde im Arbeitskreis auch für die Synthese von Hydroxyalkylnitraten angewandt. Sind die halogenierten Alkohole zur Umsetzung nicht verfügbar, kann der Nitratisierung eine einfache Teiliodierung von Diolen vorangestellt werden (siehe hierzu auch Teil II, Kapitel 6.3)[Castedo 1992].

Allgemeine Synthesevorschrift (7)

195 mg Triphenylphosphin, 58 mg Imidazol und 0,2225 mmol des Diols werden in einem Gemisch aus 1 ml Diethylether und 0,6 ml Acetonitril gelöst. Die Lösung wir im Eisbad gekühlt, nach der Zugabe von 201 mg Iod wird 2 Stunden gerührt. Bei Raumtemperatur werden anschließend 324 mg $AgNO_3$ zugesetzt, man belässt das in Alufolie eingewickelte Reagenzglas über Nacht im Abzug. Die rötlich braune Lösung wird über eine Mikro-Glaswollpipette vom Niederschlag abgetrennt und solange mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen, bis keine Niederschlagsbildung (AgCl) mehr zu beobachten ist. Nachdem je eine Spatelspitze festes Natriumsulfit und Ammoniumchlorid zugegeben wurde, wird die abgetrennte Lösung über eine Natriumsulfat-Mikrosäule getrocknet und im Stickstoffstrom auf ein Minimum reduziert, bevor man in 0,5 ml iso-Oktan aufnimmt.

Die Aufreinigung kann nicht analog zur Synthese von Alkylmono- und Alkyldinitraten durch Extraktion mit Hexan erfolgen. Durch die hohe Polarität der Hydroxyalkylnitrate, die als α-Nitrooxy-alkohole zu betrachten sind, verbleibt hierbei ein Großteil des Reaktionsproduktes in der polaren Acetonitrilphase.
Als Lösungsweg erschien das Verdünnen eines Aliquots der Reaktionslösung mit Hexan bzw. iso-Oktan als geeignet. Diese Vereinfachung der Aufarbeitung wurde im Arbeitskreis über Jahre angewandt und führte zu keinen Auffälligkeiten.
Jedoch musste in der vorliegenden Dissertation auf Grund intensiver Untersuchung der Verbindungsklasse festgestellt werden, dass die Synthese ohne weitere Aufarbeitung der Reaktionsprodukte auf die Dauer zu extremen Schädigungen der Messsysteme durch Silbernitratablagerungen führt.

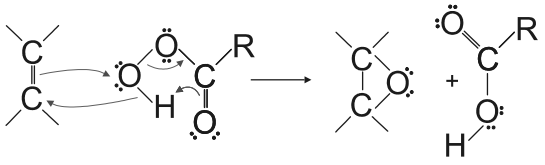
Durch das mehrmalige Waschen mit Ammoniumchloridlösung und durch extremes Einengen der Lösung im Stickstoffstrom konnte ein beachtlicher Aufreinigungseffekt erzielt werden. Da eine Kontamination der Messsysteme mit Silbernitrat nicht ganz ausgeschlossen werden konnte, wurde soweit möglich auf den Einsatz der Methode Teiljodierung/Silbernitrat verzichtet. Lediglich für wenige kurzkettige Verbindungen lagen als Ausgangsverbindungen ausschließlich Diole vor, sodass die Umsetzung der entsprechenden Hydroxyalkylnitrate weiterhin über die Teilhalogenierung und anschließende Nitratisierung mit Silbernitrat erfolgen musste.

Die Herstellung der Hydroxyalkylnitrate mit einem Molekülgerüst von mindestens 5 Kohlenstoffatomen konnte erfolgreich über einen alternativen Syntheseweg erfolgen, welcher im Folgenden vorgestellt wird. Er zeichnet sich durch sehr gute Ausbeuten, einfache Handhabung und auffällige Reinheit der Reaktionsprodukte aus.

Katalytische Epoxidierung von Olefinen (8)

Für die Darstellung der Hydroxyalkylnitrate wurde erfolgreich eine 2-Stufen-Synthese unter Bildung von Epoxiden aus Alkenen entwickelt. 32 der insgesamt 45 Hydroxyalkylnitrat-Referenzverbindungen konnten auf diesem Weg hergestellt, separiert und mittels Massenspektroskopie charakterisiert werden.

Die Umsetzung von Olefinen mit Monoperphthalsäure zu Epoxiden hat sich bereits in früheren Arbeiten im Arbeitskreis bewährt [Kastler 1998b, Fischer1999].
Der klassische Ablauf der Reaktion lässt sich wie folgt in Reaktion 3.3 darstellen. Eine nähere Betrachtung der einzelnen Reaktionsschritte hinsichtlich der Reaktivität und Selektivität erfolgt in Kapitel 6.2.



(R 3.3)

Die hohe Reaktivität der Alkene und die einfache Weiterumsetzung der Epoxide mittels HNO_3 zu Hydroxyalkylnitraten bieten gute Ausgangsbedingungen für die Einführung als Referenzmethode.
Jedoch ist die Umsetzung zum Epoxid sehr zeitaufwendig. Bei zunehmender Kettenlänge des Kohlenstoffgerüsts dauert es mehrere Tage, bis eine langsame Umsetzung einsetzt. Für verzweigte Olefine konnte auch nach einer Woche kaum Umsatz beobachtet werden.
Dubois berichtet von der Entwicklung eines µ-oxo-Eisen(III)-Komplexes, welcher in Verbindung mit Peressigsäure als Oxidierungsreagenz eine effiziente Epoxidierung von terminalen und trans-ständigen Alkenen ermöglicht [Dubois 2003]. Geringe Katalysatormengen, welche aus gängigen Chemikalien hergestellt werden können, sehr schnelle Reaktionszeiten (<5 Minuten bei 0 °C) und hohe Ausgangskonzentrationen der Edukte prädestinieren diesen Syntheseweg zur Herstellung der benötigten Epoxide. Aus

diesen können in einem zweiten Schritt durch Umsetzung mit HNO_3 die Referenzverbindungen gewonnen werden.

Im Folgenden sind die Herstellung des eingesetzten Eisenkatalysators, der benötigten Peressigsäure und die Versuchsdurchführung zur Epoxidierung von Alkenen beschrieben. Weitere Einzelheiten zur Selektivität der Reaktion, Alternativen zur Nitratisierung der Epoxide und Optimierung der Umsetzung finden sich in Teil II, Kapitel 6.2.

Herstellung des Katalysators [((phen)2(H2O)FeIII)2(µ-O)](ClO4)4 (KAT 1)

0.197 g $Fe^{III}(ClO_4)_3$hydrat (0.56 mmol) werden in einem 20 ml Kolben in 0.5 ml demineralisiertem Wasser vorgelegt. 0.2 g Phenanthrolein (1.1 mmol) werden in 4.5 ml Acetonitril gelöst und zur wässrigen Lösung im Kolben zugegeben. Die grün-braune Lösung wird 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt bevor man in ein dicht verschließbares 50 ml PE Gefäß umfüllt. Die Stammlösung (0.055 M) kann bei Lagerung im Gefrierschrank (-20 °C) mehrere Monate verwendet werden, ohne dass eine Zersetzung des Katalysators beobachtet werden konnte.

Herstellung der Peressigsäure (24%-ig)

In einem 250 ml Erlenmeyerkolben wird unter Rühren eine Lösung aus 50 g Eisessig (0.83 mol) und 1 g Schwefelsäure (0.01 mol) hergestellt. 28,5 g einer 50%-igen Wasserstoffperoxidlösung (0,42 mol) wird vorsichtig zugegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und in einem dichten PE-Gefäß im Gefrierschrank (-20 °C) aufbewahrt. Die Lösung wurde über einen Zeitraum von einem Monat verwendet ohne dass Zersetzungserscheinungen oder eine Abnahme der Reaktivität beobachtet wurden.

Allgemeine Synthesevorschrift (8)

Bei 0 °C werden in einen 10 ml Kolben 0,2 ml Acetonitril vorgelegt. Unter Rühren werden 0,33 mmol reines Alken und 7,5 µl Katalysatorlösung (KAT1) zugegeben. In einem Reagenzglas werden 0,1 ml Acetonitril mit 0,1 ml 24%-ige Peressigsäure gemischt und zur Reaktionslösung zugegeben. Nach 5 Minuten Rühren im Eisbad werden 3 ml Ether zugegeben und die Lösung über eine basische Aluminiumoxid- Mikrosäule gereinigt. Das klare Eluat wird im Stickstoffstrom auf 500 µl reduziert.

Für den oben vorgestellten Syntheseweg werden Alkene als Ausgangssubstanzen eingesetzt. 3-Methyl-1-buten, welches bedingt durch den Siedepunkt nur in einer Gaskartusche erhältlich ist, konnte analog den flüssigen Ausgangsverbindungen umgesetzt werden. Hierfür wurde das Gas langsam mittels einer 0,53 mm-Kapillare in die Reaktionslösung eingeleitet.
Um Zersetzung der synthetisierten Epoxide zu verhindern wurden die Lösungen umgehend mit HNO_3 weiter zu Hydroxyalkylnitraten umgesetzt.

Nitratisierung von Epoxiden unter Verwendung von Salpetersäure (9)

Die Bedingungen der Nitratisierung mit HNO_3 wurden so gewählt, dass ein möglichst vollständiger Umsatz der Epoxide erfolgt. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass die Bedingungen so mild gewählt werden, dass keine Weiterumsetzung zum Alkyldinitrat erfolgt.

Nitratisierung von Epoxiden mit Salpetersäure (9)
1 ml HNO_3 (gesättigt mit NH_4NO_4) wird in einem 50 ml Kolben im Eisbad vorgelegt 500 µl frisch synthetisierte Epoxidlösung wird mit 4,5 ml Dichlormethan verdünnt und langsam unter ständigem Rühren zur gekühlten Salpetersäure zugegeben. Nach vollständiger Zugabe entfernt man das Eisbad und rührt noch einige Minuten bei RT. Die organische Phase wird abgezogen und vorsichtig mit festem $NaHCO_3$ neutralisiert. Alternativ kann mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung ausgeschüttelt werden. Nach dem Trocknen über einer Natriumsulfat-Mikrosäule reduziert man im Stickstoffstrom auf 1,5 ml iso-Oktan, welches im Reagenzglas vorgelegt wird.

Die auf diese Weise hergestellten Standardverbindungen zeichnen sich durch ihre hohe Konzentration und Reinheit aus.

Alle Syntheselösungen der Hydroxyalkylnitrate wurden abschließend einer NP-flüssigchromatographischen Aufreinigung unterzogen. Somit konnten unerwünschte Verunreinigungen vollständig abgetrennt und Produktgemische in ihre Einzelkomponenten separiert werden (siehe Kapitel 4).

3.1.4 Aufreinigung der synthetisierten Hydroxyalkylnitrate über DC

Eine kostengünstige und zudem effiziente Methode zur Abtrennung von Substanzen stellt die planare Dünnschichtchromatographie dar. Diese Methode eignet sich hervorragend zur Beseitigung von groben Verunreinigungen, wobei Kontaminationen der nachfolgenden Proben durch einmalige Verwendung des Trennsystems vermieden werden. Verschiedene stationäre Phasen wurden mit einer Reihe von Laufmittelgemischen hinsichtlich ihrer Eignung für die Aufreinigung der Hydroxyalkylnitratstandards untersucht.

Tabelle 3.7: Eigenschaften der eingesetzten Dünnschichtplatten

	Platte A	**Platte B**	**Platte C**
Trägermaterial	Alufolie	Glas	Glas
Stationäre Phase	Kieselgel 60 (F_{254nm})	Kieselgel 60 (F_{254nm})	Aluminiumoxid 60 (F_{254nm}) Typ E
Schichtdicke	o.A.	0,25 mm	0,25 mm
Größe	variabel	10 cm x 20 cm	5 cm x 20 cm
Konzentrierungszone	ohne	2,5 cm x 10 cm	ohne
Hersteller	Merck	Merck	Merck

Basierend auf Erkenntnissen früherer Experimente wurde als mobile Phase ein Laufmittel aus Methanol, Dichlormethan und Hexan gewählt. Durch Variation des Mischungsverhältnisses konnte die Polarität auf das Trennproblem angepasst werden.

Im Vergleich zu den mit Kieselgel belegten Dünnschichtplatten konnte auf der Dünnschichtplatte mit Aluminiumoxid als stationäre Phase keine zufriedenstellende Trennung erzeugt werden. Da die Konzentrierungszone auf den mit Kieselgel belegten Glasplatten für die Aufreinigung keinen erkennbaren Vorteil aufwies, wurden in der weiteren Optimierung lediglich Kieselgelplatten mit Alufolie als Trägermaterial verwendet. Im Gegensatz zum Glasträger können hier die benötigten Plattendimensionen durch Zuschnitt optimiert werden.

Als Testsubstanzen wurden jeweils die Halohydrine und die mit Silbernitrat umgesetzten und mit NH_4Cl-Lösung gewaschenen Reaktionsgemische von 1-Penten und 1-Hexen eingesetzt. Bei einer Laufmittelzusammensetzung aus CH_2Cl_2/MeOH/Hexan im Gewichtsverhältnis 65/5/30 konnte eine gute Auftrennung in 3 Bereiche festgestellt werden. Während die

Bromhydrine stark retardiert werden, können 1OH2C6/2OH1C6 bzw. 1OH2C5/2OH1C5 deutlich aufgetrennt werden.

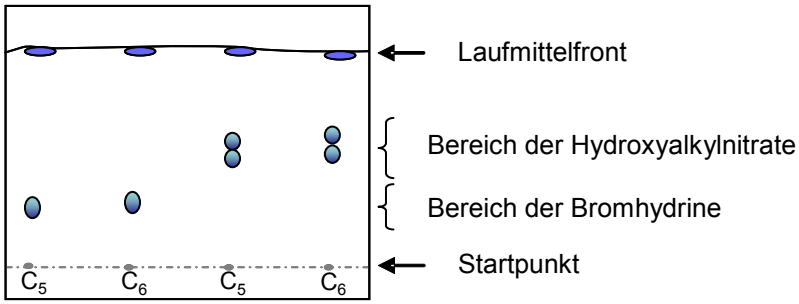


Abbildung 3.1: Schematisches Resultat einer entwickelte Kieselgelplatte
Laufmittel: CH_2Cl_2/MeOH/Hexan im Gewichtsverhältnis 65/5/30

Zur Identifizierung und Isolierung der Einzelstandards wurden die unter der UV-Lampe markierten Flecken einzeln mit einem Skalpell abgekratzt und in Pasteurpipetten gefüllt, welche vorher an der Verjüngung abgeschmolzen wurden. Durch Zugabe von 150 µl eines Pentan-Aceton-Gemisches (1/4 Gew.%) wurden die Hydroxyalkylnitrate vom Kieselgel extrahiert. Über eine Mikropipette wurde die Lösung abgetrennt und in ein Probengefäß gefüllt, in dem 50 µl iso-Oktan vorgelegt wurden. Im Stickstoffstrom wurden die Lösungen auf 50 µl iso-Oktan reduziert. Die Lösungen wurden gaschromatographisch über Retentionszeitvergleich identifiziert.

Eine weitere spezifische Detektionsmethode für die dünnschichtchromatographische Abtrennung von Nitratverbindungen wurde bereits 1967 von Barnes vorgestellt [Barnes 1967]. Die Trennung findet auf Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Ethylacetat und Hexan im Verhältnis 3/2 statt. Nach der Trennung lässt man das Lösemittel verdampfen und behandelt die DC-Platte mit einem Sprühreagenz, welches aus einem Diphenyl-Aceton-Alkohol-Gemisch besteht. Nach einigen Minuten Bestrahlung mit der UV-Lampe werden die Esterverbindungen als grünlich-blaue Flecken sichtbar. Da es sich hierbei um eine allgemeine Detektion für Nitratverbindungen handelt, ist dieser Nachweis für die Abtrennung der Hydroxyalkylnitrate von Nebenprodukten nur bedingt nützlich.

Für die Aufreinigung der Hydroxyalkylnitrate aus den Umsetzungen in der Matrix Benzin (Teil II, Kapitel 6) konnte keines dieser DC-Systeme zufriedenstellend optimiert werden.

Um im Aufreinigungsprozess der komplexen Gemische eventuelle Diskriminierungen zu erkennen und eine standardisiertes Verfahren zu entwickeln, ist eine einheitliche Aufreinigung von Referenzverbindungen und komplexen Simulationsgemischen

wünschenswert. Die praktische Umsetzung erfolgte durch den Übergang von der planaren Dünnschichtchromatographie zur schnellen Säulenchromatographie, der Hochleistungs-flüssigchromatographie (NP-HPLC).
Für die Aufreinigung der Referenzsubstanzen konnten keine Nachteile gegenüber der Dünnschichtchromatographie festgestellt werden, somit wurden alle Verbindungen der einheitlichen NP-HPLC-Trennung unterzogen.
Die gesammelten HPLC-Fraktionen wurden im Stickstoffstrom auf 150 µl iso-Oktan eingeengt und zeichnen sich sowohl in der massenspektrometrischen Detektion wie auch in der Darstellung über NMR durch extreme Reinheit aus.
Einzelheiten zur HPLC-Trennung sind in Kapitel 4 zusammengefasst, dort wird das flüssigchromatographische Verhalten der Hydroxyalkylnitrate in Hinblick auf die Zuordnung der Einzelkomponenten im Detail diskutiert.

3.1.5 Übersicht der synthetisierten Hydroxyalkylnitrate

Es wurden 40 Hydroxyalkylnitrate (α-Nitrooxyalkanole) synthetisiert, welche durch flüssigchromatographische Vortrennung isoliert und durch massenspektrometrische Untersuchung eindeutig als solche identifiziert werden konnten. Die Referenzstandards wurden zur gaschromatographischen Bestimmung in Luftproben eingesetzt. Der dominierende Bildungsweg der Hydroxyalkylnitrate in der Atmosphäre läuft über den direkten Umsatz von Alkenen. Aus diesem Grund sind in Tabelle 3.8 nur vicinale Verbindungen aufgeführt.

Durch Umlagerungsreaktionen kann es vereinzelt zur Bildung von nicht-vicinalen Hydroxyalkylnitraten kommen. Die gezielte Synthese dieser Verbindungen gestaltet sich als schwierig, da die definierte Umsetzung einer Doppelbindung zum Epoxid nicht angewandt werden kann. Kommerziell sind einige nicht-vicinale Bromhydrine erhält, jedoch ist der Umsatz mit Silbernitrat nicht zufriedenstellend. Eine eindeutige Zuordnung der Produkte mittels HRGC-MSD (ECNI) ist schwierig. Mittels Teilhalogenierung von nicht-vicinalen Diolen mit anschließender Nitratisierung durch Silbernitrat wurden letztendlich 4 nicht-vicinale Verbindungen (Tabelle 3.9) isoliert. Über HRGC- MSD (ECNI) konnte die erwartete Identität bekräftigt werden.

Tabelle 3.8: Übersicht der synthetisierten und eindeutig identifizierten Hydroxyalkylnitrate

C_n	Hydroxyalkylnitrat	Kurznomenklatur	Syntheseweg
2	1-Nitrooxy-ethanol	2OH1C2	7
3	2-Nitrooxy-1-propanol	2OH1C3	9
	1-Nitrooxy-2-propanol	1OH2C3	9
4	RR/SS-2Nitrooxy-3-butanol	RR/SS-3OH2C4	7
	RS/SR-2Nitrooxy-3-butanol	RS/SR-3OH2C4	7
	1-Nitrooxy-2-butanol	2OH1C4	7
	2-Nitrooxy-1-butanol	1OH2C4	7
5	2-Nitrooxy-3-pentanol	3OH2C5 I/II*	8/9
	3-Nitrooxy-2-pentanol	2OH3C5 I/II*	8/9
	1-Nitrooxy-2-pentanol	2OH1C5	8/9
	2-Nitrooxy-1-pentanol	1OH2C5	8/9
	4-Methyl-2-nitrooxy-3-butanol	2M3OH4C4	8/9
	4-Methyl-3-nitrooxy-2-butanol	2M4OH3C4	8/9
	2-Methyl-3-nitrooxy-2-butanol	2M2OH3C4	8/9
	2-Methyl-2-nitrooxy-3-butanol	2M3OH2C4	8/9
	2-Methyl-1-nitrooxy-2-butanol	2M2OH1C4	8/9
	2-Methyl-2-nitrooxy-1-butanol	2M1OH2C4	8/9
5	2-Methyl-1-nitrooxy-2-cyclopentanol	2M2OH1Cycl5	8/9
	1-Nitrooxy-2-cyclopentanol	2OH1Cycl5	9
6	t-4-Nitrooxy-3-hexanol	4OH3C6 I*	8/9
	2-Nitrooxy-3-hexanol	3OH2C6 I/II*	8/9
	3-Nitrooxy-2-hexanol	2OH3C6 I/II*	8/9
	1-Nitrooxy-2-hexanol	2OH1C6	8/9
	2-Nitrooxy-1-hexanol	1OH2C6	8/9
	4-Methyl-1-nitrooxy-2-pentanol	2M4OH5C5	8/9
	4-Methyl-2-nitrooxy-1-pentanol	2M5OH4C5	8/9
	4-Methyl-2-nitrooxy-3-pentanol	2M3OH4C5	8/9
	4-Methyl-3-nitrooxy-2-pentanol	2M4OH3C5	8/9

* I/II sind Diastereomere

Fortsetzung Tabelle 3.8: Übersicht der synthetisierten und eindeutig identifizierten Hydroxyalkylnitrate

C_n	Hydroxyalkylnitrat	Kurznomenklatur	Syntheseweg
6	1-Nitrooxy-2-cyclohexanol	2OH1Cycl6	8/9
7	4-Nitrooxy-3-heptanol I/II	4OH3C7 I/II*	8/9
	c-2-Nitrooxy-3-heptanol I/II	3OH2C7 I*	8/9
	c-3-Nitrooxy-2-heptanol I/II	2OH3C7 I*	8/9
	1-Nitrooxy-2-heptanol	2OH1C7	8/9
	2-Nitrooxy-1-heptanol	1OH2C7	8/9
8	1-Nitrooxy-2-oktanol	2OH1C8	8/9
	2-Nitrooxy-1-oktanol	1OH2C8	8/9
9	1-Nitrooxy-2-nonanol	2OH1C9	8/9
	2-Nitrooxy-1-nonanol	1OH2C9	8/9
10	1-Nitrooxy-2-dekanol	2OH1C10	8/9
	2-Nitrooxy-1-dekanol	2OH2C10	8/9

* I/II sind Diastereomere

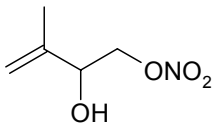
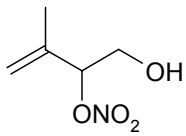
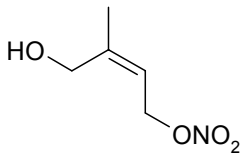
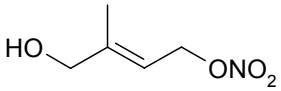
Tabelle 3.9: Übersicht der identifizierten nicht-vicinalen Hydroxyalkylnitrate

C_n	Hydroxyalkylnitrat	Kurznomenklatur	Syntheseweg
3	3-Nitrooxy-1-propanol	3OH1C3	Teiliodierung/2
4	2-Methyl-3-nitrooxy-1-propanol	2M3OH1C3	2
	4-Nitrooxy-2-butanol	3OH1C4	Teiliodierung/2
5	4-Nitrooxy-2-pentanol	4OH2C5	Teiliodierung/2

3.1.6 Synthese von vicinalen Hydroxynitraten aus Isopren und Monoterpenen

Aufgrund der hervorragenden Resultate bei der eingesetzten katalytischen Umsetzung von Olefinen zu Epoxiden [Dubois 2003] und der problemlosen Weiterumsetzung zu den entsprechenden Hydroxyalkylnitraten unter Verwendung von Salpetersäure wurden weitere ungesättigte Verbindungen dieser Synthese unterzogen. Durch Erstellen eines „Retentionsprofils“ auf Basis von Retentionsinkrementen (siehe Kapitel 3.2.3), durch die Ermittlung von typischen Fragmentierungsreaktionen im MSD(ECNI) (siehe Kapitel 4.2) und dem eindeutigen Syntheseweg trat eine weitere „Hydroxyalkylnitrat-Klasse“ ins Blickfeld, welche bisher auf Grund von synthetischen Schwierigkeiten nur eingeschränkt untersucht werden konnten, die Isoprenhydroxynitrate und Hydroxyterpennitrate.
Die katalytische Umsetzung des Isoprens erfolgte analog der Synthesebeschreibung in Kapitel 3.1.3, lediglich beim stöchiometrischen Ansatz muss die Eduktmenge halbiert werden, da 2 Doppelbindungen im Isopren vorliegen. Es wurden die folgenden ungesättigten Hydroxyalkylnitrate in guter Ausbeute gewonnen und identifiziert [Woidich 2011]:

Tabelle 3.10: Synthetisierte ungesättigte Hydroxyalkylnitrate des Isopren

IUPAC Nomenklatur	Kurznomenklatur	Struktur
3-Methyl-1-nitrooxy-3-buten-2-ol	2M3OH4C4en1	
3-Methyl-2-nitrooxy-3-buten-1-ol	2M4OH3C4en1	
(Z)-2-Methyl-4-nitrooxy-2-buten-1-ol	(Z)-2M1OH4C4en2	
(E)-2-Methyl-4-nitrooxy-2-buten-1-ol	(E)-2M1OH4C4en2	

Auf Grund der zweiten Doppelbindung im Molekül kann es zu weiteren Rektionen kommen, es ist mit der Bildung von gesättigten, multifunktionellen Hydroxyalkylnitraten zu rechnen.
In Abbildung 3.2 ist am Beispiel von 3-Methyl-1-nitrooxy-3-buten-2-ol (2M3OH4C4en1) schematisch dargestellt, welche Produkte bei Reaktion der zweiten Doppelbindung zu erwarten sind.

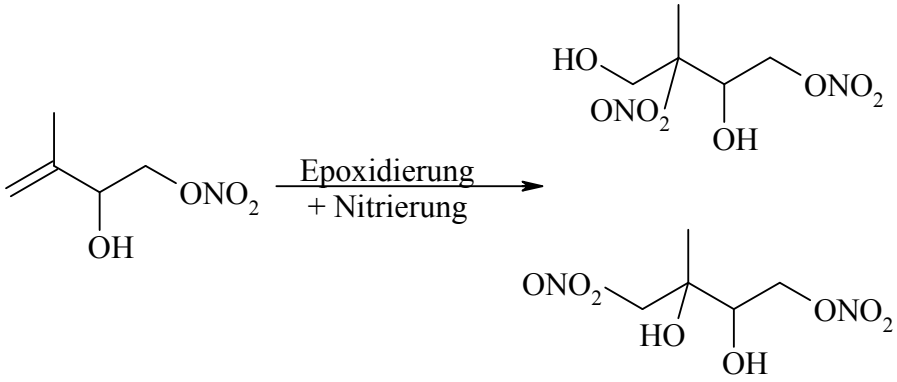


Abbildung 3.2: Mögliche Reaktion von 2M3OH4C4en1 zu gesättigten Isoprenhydroxyalkylnitraten

Einen vollständigen Überblick über multifunktionelle Isoprenhydroxyalkylnitrate, welche durch die Umsetzung von olefinischen Hydroxyisoprennitraten gebildet werden können, findet sich in Kapitel 1.2.2 (Abbildung 1.9).

Eine zu Isopren analoge Umsetzung erfolgte mit (+)-2-Caren und (+)-3-Caren. Für die Umsetzung von Pinen und Limonen konnten die im Handel erhältlichen Epoxide (+)-Pinenoxid und (+)-Limonenoxid verwendet werden. Hier erfolgte lediglich eine Umsetzung mit Salpetersäure zur entsprechenden Hydroxynitrat-Verbindung. Durch Umsetzung mit Nitriersäure konnten erfolgreich Pinendinitrate synthetisiert werden. Die Identifizierung und Zuordnung in Luftproben erfolgte durch Woidich [Woidich 2011].

Zu Schwierigkeiten kam es bei der Identifizierung der Verbindungen über HRGC-MSD (ECNI). Alle zur Verfügung stehenden Kapillarsäulen, welche in Kombination mit der im Gerät eingebauten „easy-no-vent“ Transferline verwendet werden konnten, wiesen eine Länge von 50 Metern bei unterschiedlichen Durchmessern und Filmdicken auf. Durch die lange Verweilzeit der Hydroxyterpennitrate auf der Trennsäule kam es bei allen getesteten Systemen zu thermischen Zersetzungserscheinungen der Substanzen, die als Nitrooxy-

dekanole einzuordnen sind. Eine eindeutige Identifizierung war somit nicht möglich. Bei allen Verbindungen fanden sich im entsprechenden Retentionsfenster Signale, welche auf Grund ihres Fragmentmusters mit großer Wahrscheinlichkeit als Hydroxyalkylnitrate identifiziert werden können. Durch Wahl einer unpolaren Kurzsäule steht auch hier einer weiteren Aufklärung nichts im Weg.

Tabelle 3.11: Übersicht der umgesetzten Terpene und Isopren

C_n	**Edukt Hydroxyalkylnitrat**	**Syntheseweg**
5	Isopren	8/9
10	(+)-2-Caren	8/9
10	(+)-3-Caren	8/9
10	(+)-Pinenoxid	9
10	(+)-Limonenoxid	9

3.2 Gaschromatographische Trennung der Referenzverbindungen

Die Weiterentwicklung und Optimierung im Bereich der Synthesechemie der Organonitrate führt zu einer stetig ansteigenden Zahl von Referenzstandards. Große Polaritätsunterschiede innerhalb einer Untergruppe werden durch unterschiedliche Kettenlängen mit und ohne Verzweigungen sowie die Position der funktionellen Gruppe im Molekül hervorgerufen. Kommt eine zweite funktionelle Gruppe hinzu, muss zudem die Stellung der funktionellen Gruppen untereinander bedacht werden. Dies führt für insgesamt über 100 Referenzverbindungen aus allen 4 Untergruppen der Organonitratfamilie zu einer zunehmenden Herausforderung an die Trenntechnik.
Durch eine gruppenspezifische HPLC-Trennung, die der gaschromatographischen Untersuchung vorangestellt werden kann, wird die Trennanforderung dieser komplexen Mischungen an die hochauflösende Gaschromatographie reduziert. In Verbindung mit selektiven Detektoren wie dem μ-ECD (Electron Capture Detector) und dem MSD (Mass Spectrometric Detector) kann eine zusätzliche Selektivität erreicht werden.
In der Durchführung dieser Doktorarbeit blieb die Anforderung an ein universell für alle Mitglieder der Alkylnitratfamilie einsetzbares Trennsystem ohne vorherige Gruppentrennung bestehen. Für die Spurenanalyse von Luftproben, insbesondere von Hydroxyalkylnitraten, stand ein GC-MSD-System zur Verfügung, welches allerdings von allen Doktoranden des Arbeitskreises mit Forschungsschwerpunkt Organonitrate genutzt wurde.

Somit wurde bei der Auswahl der stationären Phase nach einem Kompromiss gesucht, womit einerseits leichtflüchtige Mononitrate deutlich getrennt werden können, ohne dass sich die schwerflüchtigen Nitratverbindungen aufgrund der langen Retentionszeiten auf der gleichen Säule zersetzen. Andererseits galt zu beachten, dass die gaschromatographische Trennung von Hydroxyalkylnitraten mit optimalen Peakverhalten in der Literatur als äußert schwierig beschrieben wird.
An das zu entwickelnde Trennsystem wurde zudem die Anforderung gestellt, für die GC-ECD-Analytik von niedervolumigen Realproben geeignet zu sein. Die Probenaufgabe erfolgt in diesem Fall ohne vorherige Auftrennung der Gruppen per Thermodesorption direkt ins System (siehe Kapitel 2.2). Somit musste neben dem Retentionsverhalten innerhalb einer Verbindungsklasse auch das Retentionsverhalten der einzelnen Gruppen untereinander berücksichtigt werden, da die Auflösung mit zunehmender Überlappung der Retentionsfenster deutlich abnimmt.

Die Auswahl des geeigneten Trennsystems erfolgte im ersten Abschnitt der Doktorarbeit. Derzeit stand lediglich eine beschränkte Anzahl an Referenzverbindungen zur Verfügung, da deren Synthese, Aufreinigung und Identifizierung einige Zeit in Anspruch nimmt. Im Arbeitskreis bereits vorhandene Standards wurden nicht verwendet, da deren Herstellung zu diesem Zeitpunkt bereits mehrere Jahre zurück lag und teilweise Zersetzung beobachtet wurde. Für die Abschätzung des Retentionsverhaltens von Referenzverbindungen, welche während der Messreihe noch nicht als Referenzlösungen vorlagen, bot sich die Einführung von Retentionsinkrementen an. Das bewährte Verfahren nach Kovats [Kovats 1958], welches auf einem Alkan-basierten Indicesystem aufbaut, konnte aufgrund des verwendeten Detektorsystems nicht angewendet werden. Durch Modifizierung der homologen Bezugsreihe (1-Brom- und 1-Nitrooxyalkane) wurde ein Inkrementsystem erstellt, welches auf die Messungen von Organonitraten mit ECD-Detektion abgestimmt wurde.
Aus dem chromatographischen Verhalten von Verbindungen können des Weiteren Rückschlüsse auf umweltrelevante Verteilungsparameter gezogen werden. Im Arbeitskreis Ballschmiter wurden bereits für eine Vielzahl von Organonitratverbindungen die Oktanol/Wasserkoeffizienten (k_{OW}) sowie die damit korrelierenden Wasserlöslichkeiten (S_{H_2O}) aus den experimentell ermittelten RP-HPLC-Retentionsdaten bestimmt [Fischer 1997, Fischer 1998, Fischer 1999, Weber 1999]. Aus gaschromatographischen Messungen kann unter anderem der Dampfdruck einer Verbindung ermittelt werden [Fischer 1992,Fischer 1998, Pfeifer 2001].
Nach der Optimierung des Syntheseprozesses, der erfolgreichen Entwicklung eines flüssigchromatographischen Verfahrens zur Aufreinigung sowie der eindeutigen Identifizierung durch HPLC, HRGC-MSD und NMR (siehe Kapitel 4) standen gegen Ende der Arbeit über 35 Referenzverbindungen aus der Gruppe der Hydroxyalkylnitrate für die Dampfdruckkorrelationen zur Verfügung.

Durch Auswahl unterschiedlicher Bezugssysteme wurde eine relative Fehlerabschätzung möglich. Die Dampfdrücke von 40 Hydroxyalkylnitraten wurden auf Basis der homologen Reihen von n-Alkanen, 1-Brom- und 1-Nitrooxyalkanen miteinander verglichen. In Kapitel 3.2.4 findet sich eine Übersicht der Dampfdrücke bei 298 °K zusammen mit den zugrunde liegenden Retentionsindices.

3.2.1 HRGC-Trennsysteme im Vergleich

Zur Untersuchung des gaschromatographischen Retentionsverhaltens wurden mehrere im Arbeitskreis vorhandene Kapillarsäulen getestet. Luxenhofer und Schneider haben bereits Mitte der 90er Jahre die Trennung für Alkylmononitrate mittels einer sehr unpolaren CP-Sil 2-Phase optimiert [Luxenhofer 1994c, Schneider 1996b]. Kastler erweiterte die Optimierung für einige multifunktionelle Organonitrate, wobei hier Säulen mit mittlerer Polarität wie DB 1701, PAG und CP-SIL 88 in den Vordergrund rückten [Kastler 1999b]. Durch Zusammenschluss von unterschiedlichen Phasen wurden die Trenneigenschaften auf die einzelnen Untergruppen angepasst. Ein genereller Nachteil von gekoppelten Kapillarsäulen liegt jedoch im vergleichsweise hohen finanziellen Aufwand, da für jedes Trennsystem zwei hochwertige Trennkapillaren benötigt werden. Die Anschaffungskosten verdoppeln sich somit. Für die standardisierte Messung realer Luftproben liegt dies jedoch im vertretbaren Kosten-Nutzen-Bereich. Für die Analyse neuer Referenzverbindungen und Simulationsansätze sowie zur Weiterentwicklung der vorangestellten Aufarbeitungsprozesse ist ein solches System eher ungeeignet, da die Trennkapillaren unter Reaktionsrückständen und der hohen Messfrequenz leiden. Die Lebensdauer der Chromatographiesäule wird durch diese Art der Analysen trotz sorgfältiger Vorbehandlung im Vergleich zu sauberen Realproben deutlich verringert sodass ein weniger kostenintensives System mit nur einer Trennkapillare bevorzugt wird. Die Untersuchungsergebnisse von Schneider, Luxenhofer, Kastler und nicht zuletzt von Fischer liefern wichtige Hinweise zur Abschätzung der dominierenden Einflussfaktoren für die Wahl der geeigneten Trennphase und wurden als Basis für die Vorauswahl genommen [Fischer 1999].

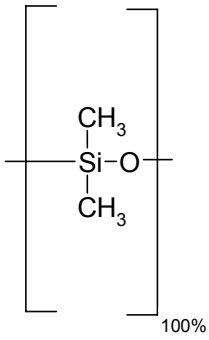
Allen verwendeten Säulen wurde mittels Universalverbinder ein Retentiongap vorangestellt (L= 2 m, d_c= 0,53 mm). Diese desaktivierte fused-silica-Vorsäule schützt die eigentliche Trennkapillare vor schwerflüchtigen Verunreinigungen, welche durch on-coulmn-Injektion direkt in das Kapillarsystem gelangen können. Zudem kommt es beim Einsatz von Kapillaren mit d_c= 0,32 mm zu Schwierigkeiten beim Druckausgleich im Übergang zum Thermodesorptionssystem. Der Einbau eines 0,53 mm Retentionsgap hilft, diese Schwachstelle einfach und effizient zu überbrücken.
Als Trägergas wurde ausschließlich Helium verwendet. Hierdurch wird der direkte Vergleich von ECD- und MSD-Ergebnissen ermöglicht, da die Komponenten theoretisch den gleichen chromatographischen Einflüssen unterliegen. Wie bei eigenen Messungen festgestellt werden

musste, trifft dies in der Praxis jedoch nur bedingt zu und die Normierung der Retentionszeiten wird ergänzend empfohlen.

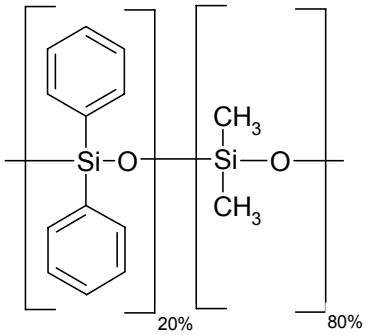
Abhängig von der Verfügbarkeit wurden in erster Linie Säulen mit Filmdicken von 1-1,8 µm untersucht. Durch Einsatz solcher Dickfilmkapillaren verlängert sich die Retentionszeit der leichtflüchtigen Verbindungen. Dies ist für die Messungen mit Thermodesorptionsaufgabe von entscheidender Bedeutung. Halogenierte Kohlenwasserstoffe mit Grundgerüsten im Bereich von 1 und 2 Kohlenstoffatomen eluieren somit nicht schon mit der Totzeit sondern werden länger auf dem Trennsystem zurückgehalten. Da sich die Verweilzeiten der nicht so flüchtigen Komponenten ebenfalls verlängern, ist die Auswahl des optimalen Phasenmaterials umso wichtiger.
Säulen mit sehr polarer Belegung, wie beispielsweise die PAG (Polyalkylenglykol)-Säule von Supelco konnten schon nach wenigen Testmessungen ausgeschlossen werden. Es kam zu ausgeprägten Wechselwirkungen der Hydroxyalkylnitrate mit dem Belegungsfilm. Dies führte bei moderaten Temperaturprogrammen zu extrem langen Verweilzeiten und damit verbunden zu Zersetzungserscheinungen der thermolabilen Verbindungen auf dem Trennsystem. Die Retentionszeiten können durch einen höheren Temperaturgradienten im Programm verringert werden, hierdurch wird jedoch eine Auftrennung der leichtflüchtigen Komponenten unmöglich.
Säulen, welche länger als 60 Meter sind, wurden ebenfalls nach wenigen Messungen vom weiteren Testverfahren ausgeschlossen. Der Grund hierfür ist weniger in den unzureichenden Trenneigenschaften als in der Ansteuerung für das Trägergas zu suchen. Durch den Einbau eines Chrompack Thermodesorptionssystems in ein GC-System von HP wurde ein externes Trägergas-Steuergerät notwenig. Dieses ermöglicht die Ansteuerung im constant-pressure-Modus, jedoch nicht mehr im constant-flow-Modus. Hierdurch ist die Optimierung der Signalform in Abhängigkeit von der Trägergasgeschwindigkeit erschwert und mit einem deutlich erhöhten Zeitaufwand verbunden. Unter gegebenen Bedingungen wurde das Trennverhalten ausgewählter Organonitrate, unabhängig vom verwendeten Phasensystem, durch eine Verlängerung der Trennstrecke verschlechtert, somit bestand kein Interesse an einer weiteren Untersuchung dieses Säulentyps.

Für die vergleichenden Messungen einer breiten Auswahl an Referenzverbindungen wurden letztendlich folgende Trennphasen/Kapillarsäulen ausgewählt:

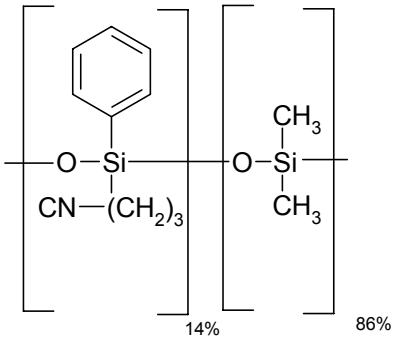
- Chrompack CP Sil 5CB (Länge: 50 m, ID: 0,32 mm, Filmdicke: 1,2 µm)
  Phase: 100% Dimethylpolysiloxan



- Supelco Vocol (Länge: 60 m, ID: 0,32 mm, Filmdicke: 1,8 µm)
  Phase: 80% Dimethyl-20% diphenylpolysiloxan



- J&W Scientific DB 1701 (Länge: 60 m, ID: 0,32 mm, Filmdicke: 1,0 µm)
  Phase: 14% Cyanopropylphenyl-86% methylpolysiloxan



Für den Vergleich von unterschiedlichen Trennphasen bietet sich die Einführung von relativen Retentionszeiten an. Als Bezug eignet sich eine bzw. mehrere Verbindungen, welche auch in komplexen Gemischen eindeutig zu identifizieren sind. Zudem sollten sich die Retentionsfenster des Standards und der zu analysierenden Komponenten entsprechen. Allgemein gilt:

$$RRT = \frac{tr(i)}{tr(IS)} \qquad \text{(G 3.1)}$$

RRT: Relative Retention

$t_r(i)$: Bruttoretentionszeit der Komponente i;
$t_r(IS)$: Bruttoretentionszeit des Standards

Für die relativen Retentionszeiten der Organonitrate auf den 3 Testphasen (Sil 5CB, Vocol und DB1701) wurde als Bezugsystem die Summe der Bruttoretentionszeiten von 1-Nitrooxypropan (1C3) und 1-Nitrooxyoktan (1C8) gewählt. Diese Verbindungen befinden sich auf den getesteten Säulen in der Mitte des vorderen bzw. des hinteren Drittels des gesamten Retentionsfensters. Für die weiteren Betrachtungen mit massenspektrometrischer Detektion ist diese Auswahl ungeeignet, da 1-Nitrooxypropan (1C3) durch Überlagerung mit dem Lösemittel nicht detektiert werden kann. Da die relativen Retentionszeiten in erster Linie zur Ermittlung der geeigneten Kapillarsäulenbelegung herangezogen wurden, war eine Umrechnung auf einen alternativen Standard nicht nötig.

Im weiteren Verlauf der Dissertation wurde für Realproben HCP (Heptachloropropan) als interner Standard verwendet, zur Charakterisierung der Hydroxyalkylnitrate erfolgt in Anlehnung an Kastler der Bezug auf die Retentionszeit von 2-Nitrooxy-1-pentanol (1OH2C5) [Kastler 1999b].
Um einen geeigneten Vergleich der Retentionszeiten zu erzielen, wurde ein Temperaturprogramm gewählt, welches auf allen verwendeten Phasen eine gute Trennung sowohl der leichterflüchtigen Komponenten sowie der Verbindungen mit längerer Verweilzeit auf der Säule gewährleistet. Für die Untersuchung des gruppenspezifischen Trennverhaltens der Organonitrate in der Gaschromatographie in Abhängigkeit des verwendeten Phasenmaterials standen 82 Referenzverbindungen zur Verfügung.

Die relativen Retentionen der untersuchten Alkylmono-, Alkyldi-, Carbonylalkyl- und Hydroxyalkylnitrate sowie den aromatischen Alkylnitraten, gemessen auf unterschiedlichen Trennsystemen, finden sich in tabellarischer Übersicht im Anhang (Tabelle 3.12 – Tabelle 3.16).

Das Verhalten der Vocol-Säule entspricht am wenigsten den gestellten Anforderungen. Es kommt nicht zur Ausbildung von gruppenspezifischen Wechselwirkungen für die multifunktionellen Organonitrate. Dies wird durch die graphische Darstellung der Retentionszeitfenster in Abbildung 3.3 veranschaulicht wird.

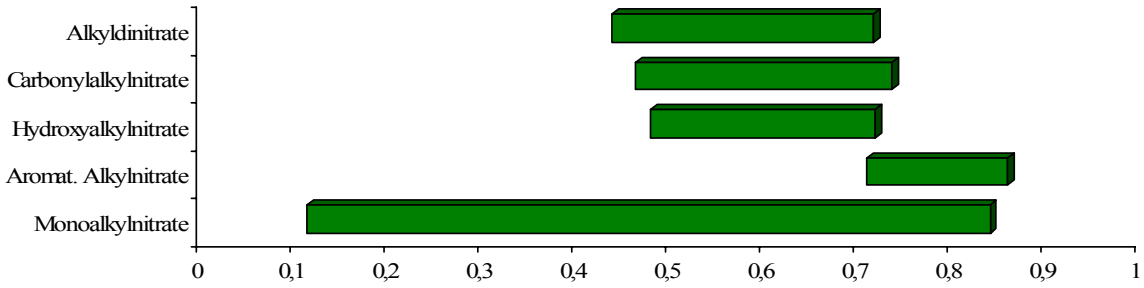


Abbildung 3.3: Relative Retentionsbereiche ausgewählter Organonitrate auf einer mittelpolaren Vocol-Säule von Supleco [RRT in Bezug auf $\Sigma(t_r(1C3)+t_r(1C8))$], Methode GC-ECD 1

In Abbildung 3.4 sind die entsprechenden Retentionsfenster für die DB1701-Säule aufgetragen. Hier zeigen sich deutliche Selektivitätsunterschiede für die multifunktionellen Nitrate. Für Carbonyl- und Hydroxyalkylnitrate kommt es zu einer deutlichen Aufspreizung des Retentionsbereiches, welche die Koelutionen innerhalb einer Gruppe verringern. Dennoch wäre gerade eine Trennung dieser beiden Gruppen wünschenswert, da die Unterscheidung der entsprechenden Verbindungen selbst mit massenspektrometrischer Detektion im verwendeten ECNI-Ionisierungsmodus kaum möglich ist.

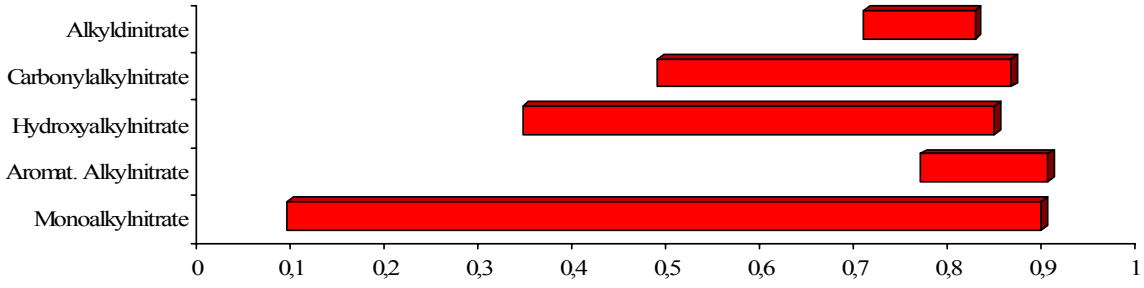


Abbildung 3.4: Relative Retentionsbereiche ausgewählter Organonitrate auf einer DB 1701 von J&W Scientific [RRT in Bezug auf $\Sigma(t_r(1C3)+t_r(1C8))$], Methode GC-ECD 1

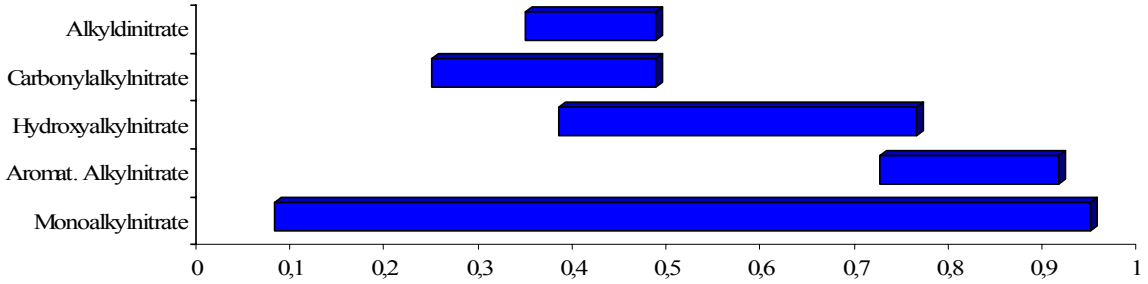


Abbildung 3.5: Relative Retentionsbereiche ausgewählter Organonitrate auf einer Sil 5CB Säule von Chrompack [RRT in Bezug auf $\Sigma(t_r(1C3)+t_r(1C8))$], Methode GC-ECD 1

In der geringen Überlappung von Carbonyl- und Hydroxyalkylnitraten liegt der Vorteil der unpolaren Sil5-Säule gegenüber der DB1701. Die Auftrennung der Verbindungen wird in erster Linie durch deren Dampfdrücke bestimmt, weshalb sich diese Säule sehr gut zur Bestimmung derselben eignet, wie es in Kapitel 3.2.3 näher beschrieben wird.
In der folgenden Abbildung 3.6 werden die Vor- und Nachteile der getesteten Säulen untereinander verglichen.

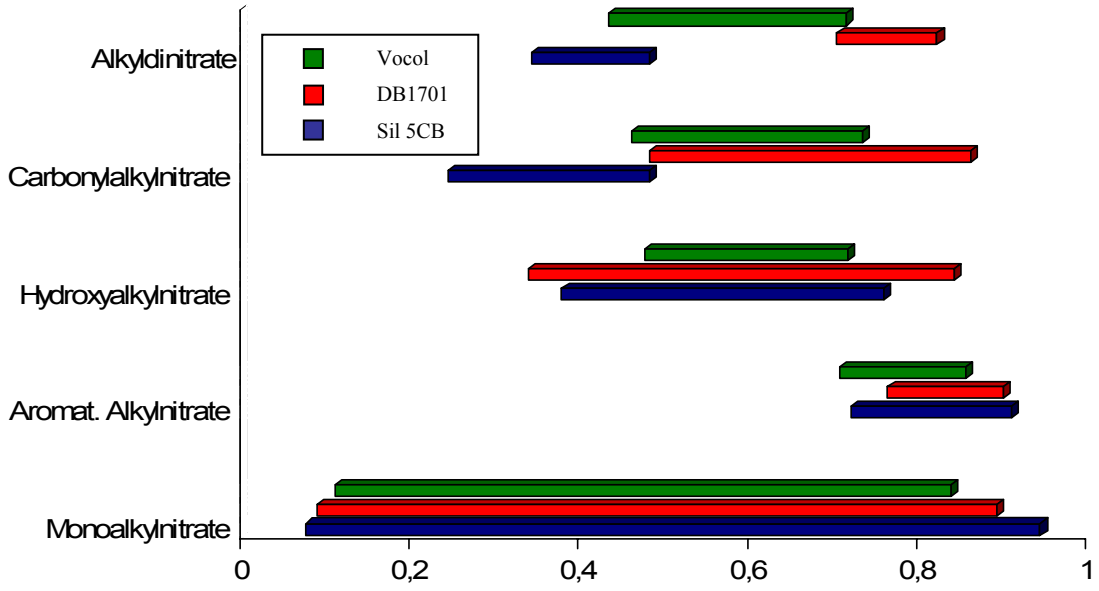


Abbildung 3.6: Relative Retentionsbereiche ausgewählter Organonitrate auf allen 3 Testsäulen im Vergleich [RRT in Bezug auf $\Sigma(t_r(1C3+t_r(1C8))$], Methode GC-ECD 1

Die Ergebnisse der Trennung von Alkylmononitraten stehen in gutem Einklang mit den Beobachtungen von Luxenhofer [Luxenhofer 1994c] und Schneider [Schneider 1996b]. Auf der unpolaren Säule kommt es zu einer maximalen Auftrennung der Komponenten in Abhängigkeit von ihrer Molekülgröße und Position der Nitratgruppe im Molekül.

Bei den beiden polareren Säulen kommt es zu Überlappungen. Auf der DB1701 koeluieren bereits 4-Nitrooxy-heptan (4C7) und 1-Nitrooxy-hexan (1C6), auf der Vocol-Säule 4-Nitrooxy-octan (4C8) und 1-Nitrooxy-heptan (1C7). Die aromatischen Alkylmononitrate zeigen kein hiervon abweichendes Verhalten und wurden somit nicht weiter betrachtet. Weiterführende Untersuchungen zum chromatographischen Verhalten von unverzweigten, verzweigten und aromatischen Alkylmononitraten finden sich in der Dissertation von Eberhardt [Eberhardt 2007]. Für die Analytik der polaren Alkyldinitrate scheint die Vocol-Säule durch ihre sehr breite Auftrennung der Komponenten geeignet. Da zum Zeitpunkt der Untersuchung nur 9 Verbindungen zur Verfügung standen, sind für konkrete Aussagen zur Art und Auswirkung der Wechselwirkungen weitere Messungen notwendig. Vertieft wurde das chromatographische Verhalten von Alkyldinitrate in der Dissertation von Woidich untersucht [Woidich 2011].

Auf der DB1701 ist die Auftrennung innerhalb einer funktionellen Gruppe sowohl für die Carbonyl- wie auch für die Hydroxyalkylnitrate am besten. Jedoch überlagern sich die beiden Retentionsbereiche, sodass eine Vortrennung dieser beiden Verbindungsklassen notwendig ist, um ein optimales Ergebnis zu erzielen. Zum Zeitpunkt der Messung wurden Luftproben nach einer NP-HPLC-Methode von Woidich vorgetrennt, bei der keine Auftrennung der Hydroxy- und der Carbonylalkylnitrate erfolgte [Woidich 2011]. Somit ist in diesem Fall das Trennverhalten der unpolaren Sil 5CB-Säule zu bevorzugen. Hier ist der jeweilige Retentionsbereich enger, dafür kommt es zwischen den beiden funktionellen Gruppen nur zu einer geringen Überlappung. Durch Anpassung des Temperaturprogramms können die jeweiligen Bereiche gespreizt werden. Wie zudem in späteren Untersuchungen festgestellt wurde, kommt es auf der Sil 5CB-Säule durch die geringere Auftrennung zu keinen nennenswerten Koelutionen, welche durch Verwendung einer DB1701 hätten vermieden werden können.

Um einerseits für die Analysen mit direkter Probenaufgabe durch Thermodesorption eine gute Gruppentrennung der multifunktionellen Organonitrate zu gewährleisten und andererseits eine maximale Auftrennung der Komponenten untereinander zu erzielen, stellt die Sil 5CB-Säule von Chrompack den besten Kompromiss dar.

Der Einsatz einer unpolaren Trennkapillare für die Untersuchung von Hydroxyalkylnitraten ist eher ungewöhnlich. Frühere Untersuchungen im Arbeitskreis Ballschmiter [Fischer 1999, Kastler 1999b] bestätigen die in der Literatur vertretene Meinung, dass die polaren Hydroxyalkylnitrate auf Grund von ausgeprägtem Tailing der gaschromatographischen Signale schwer zu analysieren sind. Dies gilt anscheinend ins Besondere für unpolaren Trennkapillaren. Im Folgenden ist der Ausschnitt eines HRGC-MSD(ECNI)-Chromatogramms der Hydroxyalkylnitrat-Fraktion einer Luftprobe dargestellt.
Die Trennung mit einem standardisierten Temperaturprogramm, welches nicht für Hydroxyalkylnitrate optimiert wurde, erfolgte auf einer unpolaren Trennkapillare (Varian VF1ms). Diese entspricht in ihrer Phasenzusammensetzung der Sil 5CB-Säule von Chrompack.

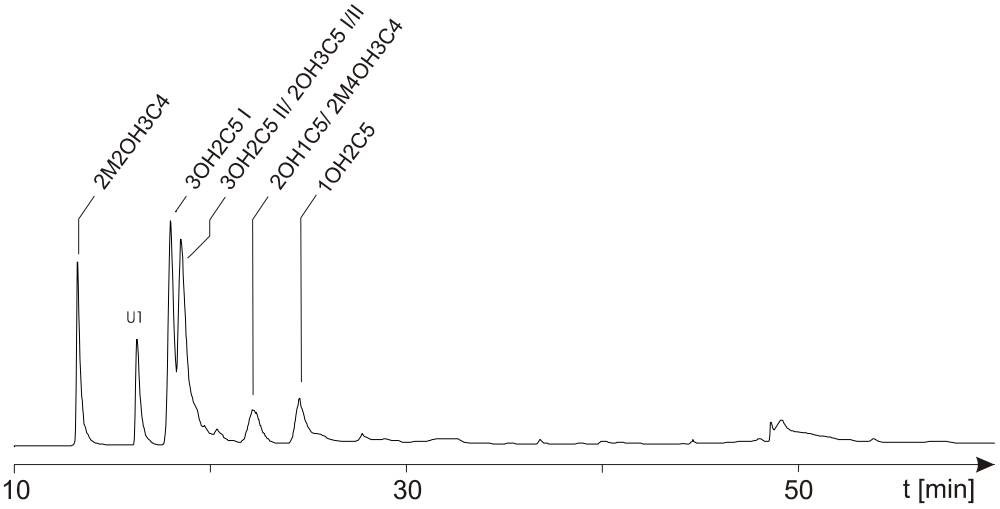


Abbildung 3.7: HRGC (VF1 MS)/MSD(ECNI)(SIM m/z 103)
Chromatogramm einer Hydroxyalkylnitrat-Fraktion auf einer VF1 MS-Dünnfilmkapillare, Methode MS VF1Dünnfilm

Die Signale liegen in einem auffällig frühen Retentionsfenster und zeigen wie erwartet ein ausgeprägtes Tailing, was eine qualitative Auswertung erschwert und eine quantitative Auswertung unmöglich macht. Die Chromatographie der Mono-, Di- und Carbonylalkylnitrate ist auf dieser Kapillarsäule unauffällig.

Abbildung 3.8 zeigt ein HRGC-(ECNI) MSD (SIM m/z 103) Chromatogramm derselben Probe auf einer VF1 MS-Dickfilmkapillare (Filmdicke 1,0 µm), welches bei gleichen Gerätebedingungen mit analogem Standardtemperaturprogramm aufgenommen wurde.
Die Signale sind trotz einem nicht optimierten Temperaturprogramm zufriedenstellend aufgelöst und zeichnen sich überwiegend durch einen unauffälligen Kurvenverlauf aus. Im direkten Vergleich zur Trennung auf einer VF1701 MS-Kapillare ist lediglich im hinteren Retentionsbereich leichtes Tailing der Signale zu beobachten, welches im vorliegenden Fall jedoch keine Beeinträchtigung der Trennung mit sich bringt. Vielmehr kommt es zur Antrennung von 2-Methyl-3-nitrooxy-4-butanol (2M4OH3C4) und 1-Nitrooxy-pentanol (2OH1C5), welche sich auf der VF1701 MS vollständig überlagern.

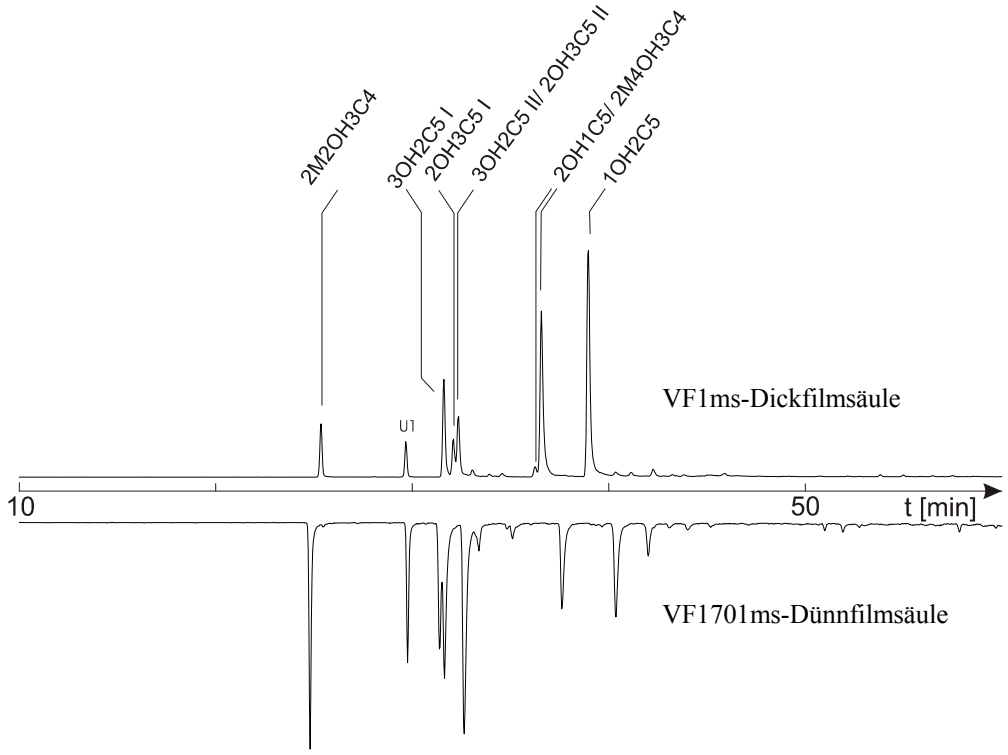


Abbildung 3.8: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 103):
Chromatogramme einer Hydroxyalkylnitrat-Fraktion
Nach oben aufgetragen ist die Trennung der Referenzlösung auf einer unpolaren Dickfilmkapillare (Methode MS VF1Dickfilm), die Trennung der gleichen Referenzlösung auf einer VF1701-Dünnfilmkapillare wurde zum Vergleich gespiegelt hierzu aufgetragen.

Es liegt die Vermutung nahe, dass die extremen Tailingerscheinungen von Hydoxyalkylnitraten nicht in erster Linie auf die Polarität der stationären Phase sondern auf deren Dicke zurückgeführt werden können. Bei einer zu geringen Beschichtung kann es zur

adsorptiven Reaktion der polaren Verbindungen mit der Kapillarinnenwand kommen und es resultiert ein verzögerter Austausch zwischen der mobilen Gasphase und dem stationären Flüssigkeitsfilm. Durch Einsatz von Dickfilmsäulen kann diese Art der Wechselwirkung mit der Kapillarwand vermieden werden.

Auf Grund des nicht zu unterschätzenden Einflusses auf quantitative Analysenergebnisse von Realproben sollte die Problematik der irreversiblen Adsorption erwähnt werden. Es wird vermutet, dass es an adsorptiven Stellen im chromatographischen System zu einer Absättigung durch polare Nitrate kommen kann [Muthuramu 1993]. Kastler belegt dies in seiner Arbeit durch Untersuchung zur Auswirkung des Ausheizeffekts auf die Peakflächen von Signalen der Hydroxyalkylnitrate [Kastler 1999b]. Während die adsorptiven Stellen bei Dünnfilmkapillaren zumeist auf der Injektorseite durch Beschädigung der Beschichtung vermutet werden, könnte ein irreversibler Adsorptionsprozess bedingt durch die unpolare Beschichtung bei Dickfilmsäulen über das gesamte Trennsystem auftreten. Ein mögliches Beispiel hierfür findet sich in Abbildung 3.8. Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass die untersuchten Komponenten zwar auf beiden Säulen vorhanden sind, die relativen Signalintensitäten jedoch unterschiedlich sind. Da zwischen den Messungen mehr als 6 Monate lagen kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich die Zusammensetzung der Probelösung durch Zersetzung oder Verflüchtigung verändert hat. Ein Einfluss durch irreversible Adsorption kann jedoch ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Nach Auswahl einer optimierten Trennsäule wäre dies der nächste Schritt für die Entwicklung eines Analytischen Verfahrens zur quantitativen Luftanalytik von Hydroxyalkylnitraten. Die hohe Wahrscheinlichkeit der Probenzersetzung während der Probenlagerung belegt einmal mehr die Notwenigkeit der zeitnahen Messung von Luftproben und die Komplexität des analytischen Prozesses. Zudem können Artefaktbildungen während des Analyseprozesses nicht ausgeschlossen werden.

3.2.2 Retentionsindex-Sytem für Organonitrate

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 angedeutet wurde, ist eine Übertragung von absoluten Retentionszeiten auf andere chromatographische Systeme nicht sinnvoll. Die Verwendung von relativen Retentionszeiten, welche sich auf eine Referenzsubstanz beziehen, ermöglicht den Vergleich zwischen chromatographischen Messungen, welche mit unterschiedlichen Trägergasflüssen und Säulenparametern aufgenommen wurden. Nicht möglich sind hiermit jedoch weiterhin Vergleiche zwischen Messungen, welche bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen wurden.
Kovats entwickelte 1958 ein System zur Vergleichbarkeit von Retentionsdaten durch Einführung der so genannten Retentionsindices RI. Als Bezugssystem für diese Normierung verwendete er die homologe Reihe der n-Paraffine, da sich diese unter isothermen Bedingungen durch den exponentiellen Anstieg der reduzierten Retentionszeiten auszeichnen. Diese Abhängigkeit verläuft streng linear und führt zu folgender Gleichung [Kovats 1958]:

$$RI_{SP}(T) = 100 \cdot n + \left[\frac{\log t_R'(x) - \log t_R'(n)}{\log t_R'(n+1) - \log t_R'(n)} \right] \qquad \text{(G 3.2)}$$

$RI_{SP}(T)$: Isothermer Retentionsindex für die stationäre Phase SP bei der Temperatur T
n: Zahl der C-Atome des n-Alkanes, welches vor der Substanz eluiert
n+1: Zahl der C-Atome des n-Alkanes, welches nach der Substanz eluiert

In späteren Untersuchungen wurde festgestellt, dass diese Linearität streng genommen nur für einen begrenzten Kohlenstoffbereich zutrifft und es im weiteren Verlauf zu einer leichten Krümmung der Kurve kommt [Castello 1999]. Dies kann jedoch für allgemeine Betrachtungen der Retentionsindices vernachlässigt werden.
Per Definition hat jedes n-Alkan unabhängig von der verwendeten stationären Phase und der Säulentemperatur einen Index von 100 x Kohlenstoffanzahl. Der breite Retentionsbereich der Referenzsubstanzen führt zu geringen Retentionsunterschieden zwischen der Analysensubstanz und einem Standard. Dies reduziert trotz der oben erwähnten linearen Annäherung den Fehler der normierten Retentionsgröße.
Das Problem der Vergleichbarkeit von temperaturprogrammierten Messungen blieb weiter bestehen. Dies wurde durch eine weiterentwickelte Gleichung von Van den Dool und Katz 1963 [Van den Dool 1963] behoben. Bei linearem Temperaturanstieg kann der Logarithmus

der Nettoretentionszeit durch die Brutttoretentionszeit ersetzt werden und es folgt in Anlehnung an die Kovats-Gleichung:

$$RI_{SP}(\Delta T = const) = 100 \cdot n + \left[\frac{t_R(x) - t_R(n)}{t_R(n+1) - t_R(n)} \right] \qquad \text{(G 3.3)}$$

1965, nur kurze Zeit nach Veröffentlichung des weltweit anerkannten Index Systems postulierte Kovats, dass jede homologe Reihe als Referenzreihe herangezogen werden kann, solange sich die RI-Werte der einzelnen Verbindungen im Alkanbasierten Indexsystem um genau 100 RI-Einheiten pro homologes Glied erhöhen und temperaturunabhängig sind [Kovats 1958]. Grund hierfür war nicht zuletzt die geringe Eignung der n-Alkane als Referenzreihe für Messungen mit selektiven Detektorsystemen. 1973 tauchten die ersten Veröffentlichungen über Retentionsindices auf Basis von n-Bromalkanen auf [Castello 1973]. Neben den von Kovats geforderten Ansprüchen an die homologe Referenzreihe sorgt der elektronenziehende Bromsubstituent für eine erweiterte Detektierbarkeit. Die Tatsache, dass der molare Response des ECD für n-Alkylbromide konstant ist, führt darüber hinaus zu Kombinationsmöglichkeiten mit weiteren Methoden zur Quantifizierung [Pacholec 1984].

In der vorliegenden Arbeit wurden die temperaturprogrammierten RI-Werte von 80 Organonitraten auf Basis der homologen Reihe der 1-Bromalkane bestimmt. Da die Trenneigenschaften der polaren Vocol-Kapillarsäule nicht den Anforderungen entsprachen (siehe Kapitel 3.2.1), wurde auf die Analyse dieser Retentionsdaten verzichtet. Eine Auflistung der Messdaten und der errechneten RI-Daten findet sich im Anhang (Tabelle 3.17-Tabelle 3.20).

Retentionsinkremente der Organonitrate

Im Vergleich zu n-Alkanen werden bei Verbindungen, die funktionelle Substituenten am Kohlenstoffgerüst aufweisen, Verschiebungen zu höheren Indexwerten beobachtet. Dies kann auf höherer Siedepunkte und stärkeren Wechselwirkungen mit der stationären Phase zurückgeführt werden. Bei der Differenz zwischen dem RI-Wert der Referenzsubstanz und dem ermittelten RI-Wert der zu charakterisierenden Verbindungen handelt es sich um stoffspezifische Beiträge. Diese Inkremente erlauben durch ihren additiven Charakter die Vorhersage von RI-Werten unbekannter Verbindungen auf der Basis bekannter

Strukturelemente. In Abbildung 3.9 sind die ermittelten Retentionsinkremente ΔRI (Referenz 1-Bromalkane) für Alkylmononitrate dargestellt (siehe auch Anhang Tabelle 3.17).

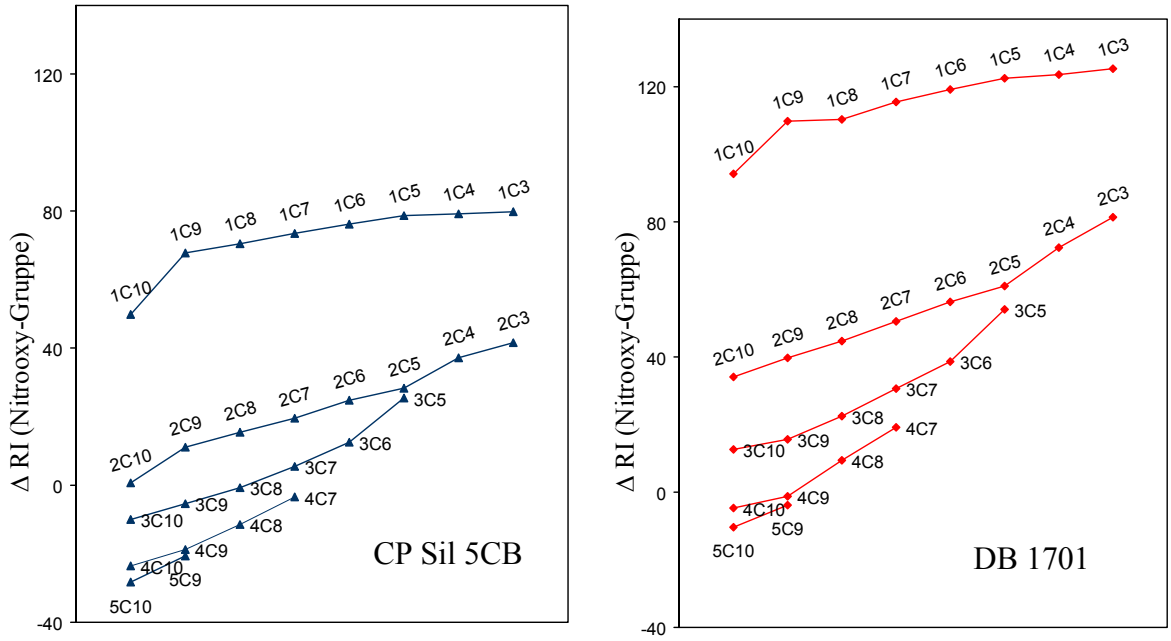


Abbildung 3.9: Graphische Darstellung der Retentionsindexinkremente von Alkylmononitraten auf Basis der 1-Bromalkane, ermittelt auf einer unpolaren CP Sil 5CB-Kapillarsäule und einer leicht polaren DB 1701, Methode GC-ECD1

Die Inkrementwerte weisen auf beiden Säulen eine große Spannbreite von 108 (CP Sil 5CB) bzw. 135 (DB 1701) Einheiten auf. Die Verschiebung des Inkrementbereiches hin zu größeren Werten und die stärkere Spreizung auf der etwas polareren Säule werden wie zu erwarten durch zusätzliche Wechselwirkungen der Moleküle mit der stationären Phase hervorgerufen. Ein „negatives Inkrement“, wie beispielsweise bei den 5CX-Verbindungen (X = 9-10) zu beobachten, erklärt sich durch die „Funktionalisierung“ des Bezugssystems. N-Alkane, welche standardmäßig der RI-Berechnung zugrunde liegen, weisen im Vergleich zu den substituierten Verbindungen die geringste Retention innerhalb einer Kohlenwasserstoffkette auf. Dies ist bei einem substituierten Bezugssystem, wie im vorliegenden Fall den 1-Bromalkanen nicht notwendigerweise der Fall. Weist ein Substituent ein geringeres Inkrement als Brom auf, kommt es zu einer „negativen“ Verschiebung des RI-Wertes.

Primäre Nitrate zeigen ΔRI-Werte von 74 ± 6 (CP Sil 5CB) bzw. 117 ± 15 (DB 1701). Diese nehmen mit Wanderung der Nitrooxygruppe hin zur Molekülmitte durch eine Abschirmung

der Nitrooxygruppe durch die benachbarten Alkyketten deutlich ab, bei 4CX-Verbindungen (X = 7-10) betragen sie lediglich noch -14 ± 10 (CP Sil 5CB) bzw. 12 ± 17 (DB 1701). Je zentraler sich der Substituent im Molekül befindet, desto größer wirkt sich der unpolare Molekülrest auf das Inkrement aus. Die Werte der primären Alkylnitrate mit Kohlenstoffgerüsten von 3-10 Atomen unterscheiden sich um ca. 10 %, während die Werte von 4C7 und 4C10 auf der DB 1701-Kapillare um mehr als den Faktor 2 auseinander liegen.

Ein analoger Trend lässt sich bei den Carbonylalkylnitraten in Abbildung 3.10 beobachten (siehe auch Anhang Tabelle 3.19). Je endständiger die Nitratgruppe im Molekül positioniert ist, desto größer ist der Retentionsindex. Für die 3 untersuchten Verbindungen 3O1C5, 4O1C5 und 5O1C6 wurden RI-Werte von 772 ± 60 (CP Sil 5CB) bzw. 942 ± 67 (DB 1701) ermittelt. Je weiter die beiden funktionellen Gruppen auseinander rücken und je innerständig sie positioniert sind, nehmen die RI-Werte deutlich ab.

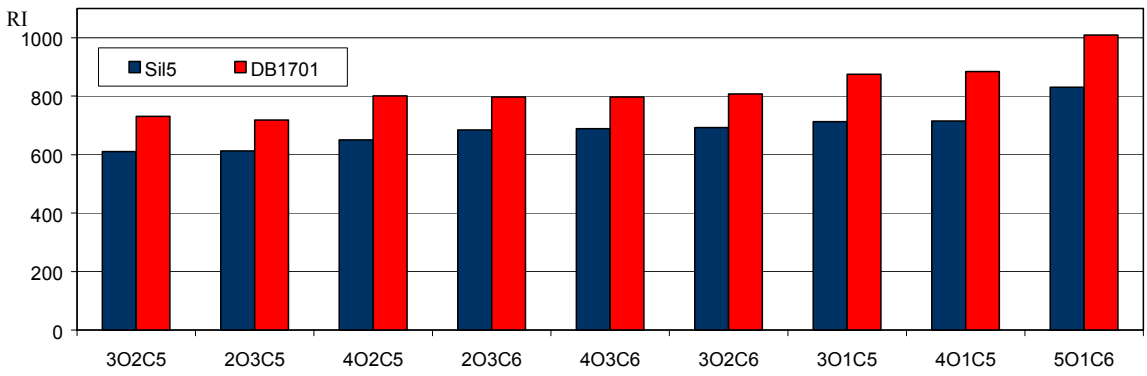


Abbildung 3.10: Graphische Darstellung der Retentionsindexinkremente von Carbonylalkylnitraten auf Basis der 1-Bromalkane, ermittelt auf einer unpolaren CP Sil 5CB-Kapillarsäule und einer leicht polaren DB 1701, Methode GC-ECD1

Bei den Verbindungen mit 2 Nitrooxygruppen, den Alkyldinitraten, kommt es erwartungsgemäß zu den größten Schwankungen. Da sich die Werte im Trend entsprechen und lediglich im Absolutwert unterscheiden, werden hier nur kurz die Ergebnisse diskutiert, welche mit der CP Sil 5CB-Kapillare ermittelt wurden (siehe auch Anhang Tabelle 3.18).

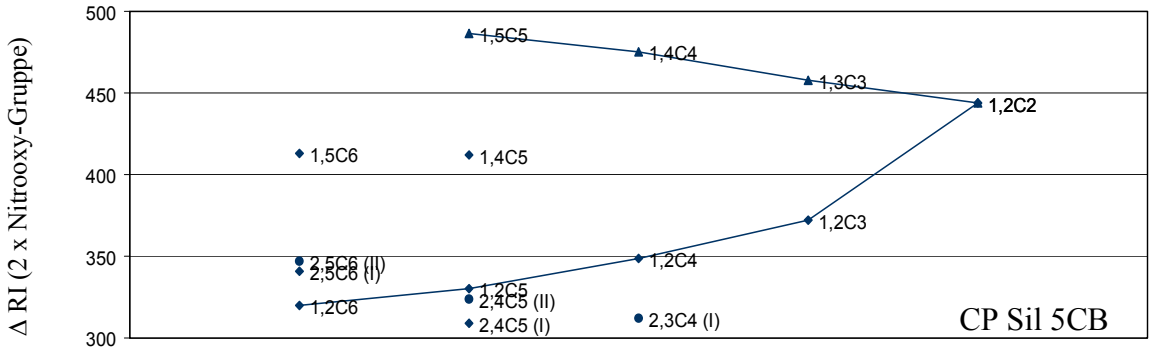


Abbildung 3.11: Graphische Darstellung der Retentionsindexinkremente von Alkyldinitraten auf Basis der 1-Bromalkane, ermittelt auf einer unpolaren CP Sil5-Kapillarsäule, Methode GC-ECD1

Dargestellt sind analog den Alkylmononitraten die Inkremente, die sich durch Subtraktion des RI-Wertes des zugrundeliegenden 1-Bromalkans vom ermittelten RI ergeben, beispielsweise für 1,2C5: $\Delta RI = RI(1,2C5) - RI(1\text{-Br-Pentan})$.

Diese Auftragung zeigt den gegenläufigen Trend von α,ω- und 1,2-Alkyldinitraten. Innerhalb einer Gruppe mit gleicher Kohlenstoffanzahl bestätigt sich, dass das Inkrement und damit die Wechselwirkung mit der stationären Phase umso größer wird, desto endständiger die Nitratgruppe im Molekül positioniert ist. Die gegenseitige Abschirmung der Nitrooxygruppen zeigt sich am Beispiel der C5-Alkyldinitrate. Wie zu erwarten hat die Verbindung mit 2 endständigen Nitratgruppen, 1,5C5, das größte Inkrement. Deutlich unterschiedlich verhalten sich die beiden Verbindungen 1,2C5 und 1,4C5 obwohl bei beiden Verbindungen je eine primär und eine sekundäre Nitrooxygruppe vorliegt.

Auf Grund ihrer zentralen Bedeutung in dieser Arbeit wurde das gaschromatographische Verhalten der Hydroxyalkylnitrate nach Vervollständigung der Standards zusätzlich in einer FID-Messreihe auf der unpolaren Sil 5CB-Kapillarsäule untersucht. Durch Korrelation und Extrapolation bekannter Bezugsparameter ist es möglich, anhand der ermittelten Retentionsindices Abschätzungen bezüglich physiko-chemischer Eigenschaften zu machen. Dies wird ausführlich im folgenden Kapitel 3.2.3 untersucht.

3.2.3 Retentionsindices der Hydroxyalkylnitrate

In den vorangegangenen Kapiteln stand das chromatographische Verhalten der Organonitrate als Substanzfamilie im Mittelpunkt. Nach Auswahl der geeigneten Säulenparameter (Art der stationären Phase, Länge, Filmdicke) erfolgte eine Abschätzung des Retentionsverhaltens durch Ermittlung der Retentionsindices mittels Elektroneneinfangdetektor. Als Standardreferenzreihe diente die homologe Reihe der 1-Bromalkane. Für einige Verbindungen wurden, stellvertretend für die gesamte Familie der Organonitrate, Retentionsinkremente bestimmt. Diese lassen Abschätzungen des Retentionsverhaltens nicht zugängiger Standards zu. Weiterführende Untersuchungen und die Bestimmungen von physiko-chemischen Parametern wurden im Arbeitskreis sowohl für Alkylmononitrate wie auch für Alkyldi- und Carbonylalkylnitrate durchgeführt [Fischer 1997, Fischer 1998, Fischer 1999, Kastler 1999b]. Nicht zuletzt wegen fehlender Standards und dem in vielen Aspekten von der Organonitratfamilie abweichenden Verhaltens wurden Hydroxyalkylnitrate hingegen bisher nur oberflächlich gestreift [Fischer 1999, Kastler 1999b].

Bei der Bestimmung von Retentionsindices auf einer unpolaren Säule, wie beispielsweise der verwendeten CP Sil 5CB-Kapillarsäule, bietet es sich an, die normierten Retentionsdaten zur Bestimmung weiterer Charakteristika der Verbindungen, wie beispielsweise dem Dampfdruck, zu nutzen. Dieser kann wiederum durch weitere Korrelationen zu Aussagen über den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten führen und darüber hinaus zur Bestimmung der Henry-Konstante [Fischer 1997, Fischer 1998, Pfeifer 2001, Hackenberg 2003, Ellinger 2003, Ballschmiter 2005].

Grundlage für die gaschromatographischen Bestimmung und die damit verbundenen Korrelationen sind exakt bestimmte Retentionsindices. Auch noch so geringe Abweichungen bringen bereits bei den direkt nachfolgenden Ermittlungen des Dampfdrucks exponentielle Schwankungen mit sich.

Zur Fehlerminimierung wurde für die Indices-Ermittlung der Hydroxyalkylnitrate eine separate Messreihe auf Basis von drei unterschiedlichen Standardreihen durchgeführt. Neben den in Kapitel 3.2.2 bereits verwendeten 1-Bromalkanen wurden auch 1-Nitrooxyalkane (1-Alkylnitrate) als RI-Marker eingesetzt. Die Wahl einer Referenzreihe, welche strukturelle Gemeinsamkeiten mit der zu untersuchenden Substanzklasse zeigt, findet sich vielfach in der Literatur [Castello 1999]. Für höher siedende Verbindungen ist ein entsprechender Retentionsbereich der Referenzreihe erforderlich, was durch strukturähnliche Verbindungen einfach zu realisieren ist. Ein weiterer Vorteil liegt im gleichartigen Verhalten gegenüber der

unpolaren, stationären Phase. Hintergrund dieser Überlegung ist die Herington-Gleichung (3.4), durch welche das chromatographische Retentionsverhalten zweier Verbindungen beschrieben werden kann [Herington 1957]:

$$\log\left(\frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}}\right) = \log\left(\frac{p_1^\circ}{p_2^\circ}\right) + \log\left(\frac{\gamma^\circ_{1,\,SP}}{\gamma^\circ_{2,\,SP}}\right) \qquad \text{(G 3.4)}$$

p° = Dampfdruck der reinen Komponente

γ° = Aktivitätskoeffizient der Komponenten in Anhängigkeit von der stationären Phase

Wird eine unpolare stationäre Phase verwendet, entfällt der Aktivitäts-Term und es resultiert eine Beziehung zwischen Retentionszeit und Dampfdruck, welche im folgenden Kapitel zur Bestimmung des Dampfdrucks der Hydroxyalkylnitrate herangezogen wird. Durch Adsorption von Komponenten oder passive Belegung der Kapillarsäule (siehe hierzu Kapitel 3.1.1. Synthese mit Silbernitrat) kann es im ungünstigen Fall auf einer ursprünglich unpolaren stationären Phase zu möglichen Wechselwirkungen kommen. Die Übereinstimmung der Aktivitätskoeffizienten von der zu untersuchenden Substanz und der Referenzreihe ist umso größer, je ähnlicher die Strukturen derer sind. Hierdurch wird zusätzlich sichergestellt, dass bei der gaschromatographischen Bestimmung des Dampfdruckes der hintere Term in Gleichung 3.4 keine Rolle spielt, da der Quotient der Aktivitätskoeffizienten somit im Zweifelsfall gegen 1 geht und der log(1) = 0 ist.

Für einen Vergleich der Retentionsindices mit bereits veröffentlichten Werten, bieten sich als dritte Bezugsreihe n-Alkane an. Diese homologe Reihe wird bevorzugt als Universalmarker eingesetzt, da hiermit stoffspezifische Beiträge zum Retentionsverhalten unabhängig von weiteren funktionellen Gruppen ermittelt werden können. Entscheidend für diese Wahl waren zudem deren gesicherte Dampfdrücke, welche die Grundbedingung für eine realistische Korrelation in Kapitel 3.2.4 darstellen.

Unsubstituierte Kohlenwasserstoffe werden im Gegensatz zu 1-Bromalkanen und 1-Nitrooxyalkanen nicht im Elektroneneinfangdetektor registriert. Hierdurch wurde der Wechsel auf ein GC-System mit geeignetem Detektorsystem notwendig. Da das HRGC-MSD-System nicht zur Verfügung stand, wurde ein Varian GC-System verwendet, das mit einem Flammenionisationsdetektor ausgestattet ist.

Für die gaschromatographischen Untersuchung von Organonitraten bringt die für n-Alkane geeignete, klassische Detektion mittels Flammenionisation eine Reihe Probleme mit sich. Standardlösungen von multifunktionellen Verbindungen mit 4 oder weniger

Kohlenstoffatomen müssen Konzentrationen im oberen Nanogrammbereich aufweisen um eindeutig zu identifizierende Signale zu erzeugen. Neben der zeitaufwendigen Synthese- und Aufreinigungsprozedur spricht das potentielle Explosionsverhalten dieser kurzkettigen Organonitrate gegen die Herstellung dieser konzentrierten Standardlösungen. Durch die geringe Nachweisstärke des FID wird ein weiteres Problem erzeugt. Während bei Verwendung eines ECD lediglich Elektronen einfangende Verbindungen, wie die Ester der Salpetersäure, registriert werden, werden mittels Flammenionisationsdetektor theoretisch alle Verbindungen angezeigt, die mindestens eine Kohlenwasserstoffbindungen im Molekül vorliegen haben. Da die Messreihe gegen Ende des experimentellen Abschnittes dieser Arbeit durchgeführt wurde, kam es besonders bei den Standards der leichterflüchtigen, verzweigten C5 Hydroxyalkylnitrate bereits zu Zersetzungserscheinungen, was die Identifizierung deutlich erschwerte. Es wurden lediglich die Messungen verwendet, bei denen die Identität der Signale zweifelsfrei festgestellt werden konnte. Aus diesem Grund wird auf eine Auswertung der Daten von 2M2OH1C4, 2M2OH1C5, 2M2OH3C4, 2M3OH4C4 und 2M4OH3C4 verzichtet.
Die Bestimmung der Indices erfolgte aus den Bruttoretentionszeiten der isokratischen Messungen am HRGC-FID unter Verwendung von Gleichung 3.3, welche in Kapitel 3.2.2 näher erläutert wurde. Für die jeweilige Bezugsreihe betragen die Indices definitionsgemäß 100 * Kohlenstoffanzahl.
Die definierten RI-Werte für n-Alkane, 1-Brom- und 1-Nitrooxyalkane (jeweils als Referenzreihe gewertet) sind in Abbildung 3.12 in Abhängigkeit von ihren Bruttoretentionszeiten aufgetragen.

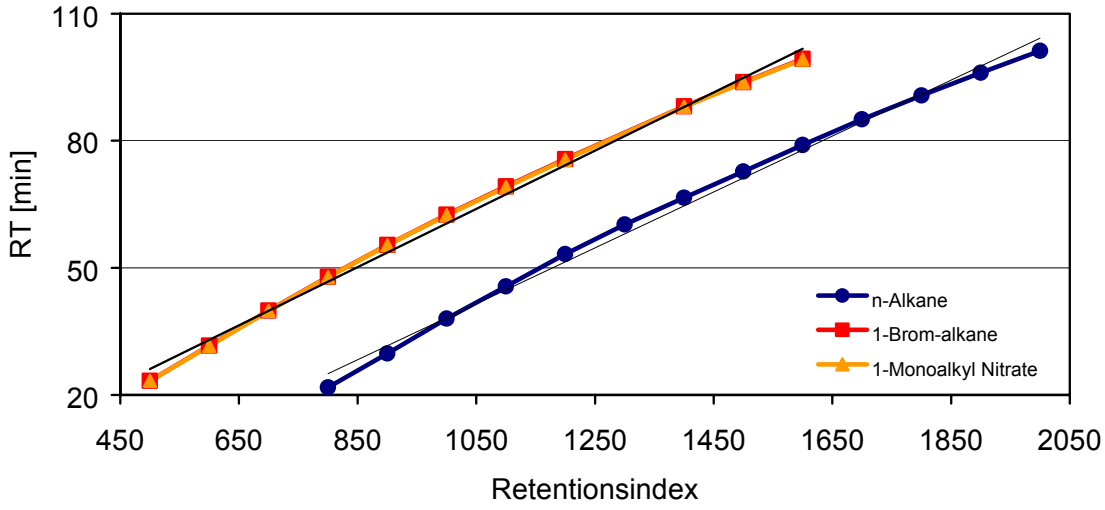


Abbildung 3.12: Abhängigkeit zwischen Retentionszeit und RI der drei als Marker ausgewählten homologen Reihen, Methode GC-FID

Die sehr gute Übereinstimmung der 1-Bromalkane mit den Werten der 1-Nitrooxyalkane wird im weiteren Verlauf durch die nahezu identischen Inkremente der 1-Brom- und der 1-Nitrooxygruppe auf einer unpolaren stationären Phase erklärt. Für die lineare Regression ergeben sich folgende Geradengleichungen:

$y = 0{,}066x - 27{,}811$	$R^2 = 0{,}9947$	für n-Alkane	(G 3.5)
$y = 0{,}0688x - 8{,}2004$	$R^2 = 0{,}9953$	für 1-Bromalkane	(G 3.6)
$y = 0{,}0687x - 8{,}2514$	$R^2 = 0{,}9953$	für 1-Nitrooxyalkane	(G 3.7)

Bei keiner der drei homologen Reihen ist eine absolute Linearität anzutreffen, vielmehr bestätigt sich die leichte Kurventendenz, welche bereits bei der Einführung der Kovats-Gleichung 3.2 erwähnt wurde. Der direkte Vergleich mit den n-Alkanen als Referenzreihe zeigt, dass sowohl die 1-Bromalkane wie auch die 1-Nitrooxyalkane den Vorrausetzungen für die Eignung als alternative Referenzreihen entsprechen. Die Berechnung der RI-Werte für Hydroxyalkylnitrate erfolgte ausschließlich durch Verwendung von Einzelwerten mit Gleichung 3.3, die Regressionsgleichungen wurden auf Grund der geringfügigen Abweichung vom Idealverhalten nicht angewendet.

Auf Darstellung der über 1-Bromalkane und 1-Nitrooxyalkane erhaltenen RI-Werten bzw.-Inkremente wird an dieser Stelle verzichtet, da sie im Großen und Ganzen in ihrer Interpretation den Ergebnissen entsprechen, welche über die n-Alkanen als Bezugsreihe ermittelt wurden. Eine Auflistung der Werte findet sich im folgenden Kapitel, wo sie für die Berechnung der Dampfdrücke herangezogen werden.

Für die Bestimmung von Inkremente wurde vom ermittelten RI-Wert einer Komponente der RI-Wert des Referenzstandards mit gleicher Kohlenwasserstoffanzahl abgezogen.

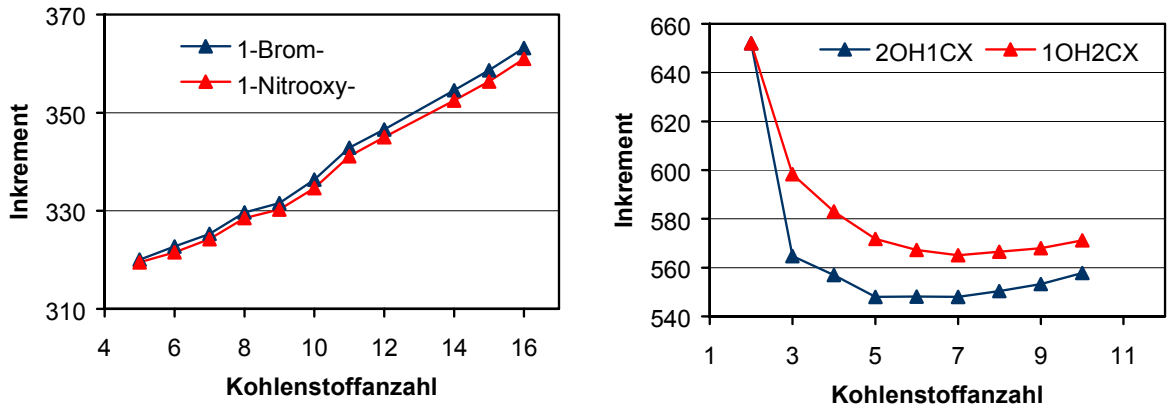


Abbildung 3.13: Graphische Darstellung der Retentionsinkremente unterschiedlicher Substituenten, Methode GC-FID

Abbildung 3.13 zeigt das Inkrementverhalten von 4 unterschiedlichen homologen Reihen in Abhängigkeit von der Kohlenstoffanzahl. Die Werte der 1-Brom- und 1-Nitrooxyinkremente weichen nur geringfügig von einander ab. Der Bereich für C5-C16-Verbindungen liegt zwischen 319 und 363 Einheiten, wobei eine Zunahme des Inkrements um ca. 4 Einheiten pro zusätzliche Kohlenwasserstoffeinheit beobachtet wird. Dies entsprich Literaturangaben, die eine Temperaturabhängigkeit der Indices um 2-6 Einheiten pro 10° Temperaturänderung angeben [Kaiser 1962]. Insgesamt liegen die Werte um 80 ± 10 Einheiten unter den Vergleichswerten [Fischer 1999, Schneider 1996b]. Da in diesen Arbeiten keine Angaben zu finden sind, ob die Berechnung über Lineare Regression oder Einzeltwertberechnung erfolgte, kann die Abweichung hierdurch nicht ausgeschlossen werden. Fischer beschreibt in seiner Arbeit, dass es „wahrscheinlich scheint, dass die hier verwendete Säule bereits polare Eigenschaften aufwies“. Dies würde eine Verschiebung der früheren Messungen zu höheren Indices zusätzlich erklären.

Das ebenfalls in Abbildung 3.13 dargestellte Inkrementverhalten der endständigen Hydroxyalkylnitrate weicht von den Beobachtungen für die einfach substituierten Brom- bzw. Nitrooxyverbindungen deutlich ab. Bis zu einer Kohlenstoffkettenlänge von 5 (2OH1CX) bzw. 7 Atomen (1OH2CX) fällt der spezifische Betrag deutlich ab, bevor es zu dem erwarteten, temperaturabhängigen Anstieg der Werte kommt. Dies wird auf den direkten Polaritätseinfluss der Substituenten auf den kurzen Molekülrest zurückgeführt und kann für 1-Brom- bzw. 1-Nitrooxy-substituierte Verbindungen nicht ausgeschlossen werden, da diese erst ab einer Kettenlänge von 5 Kohlenstoffatomen untersucht wurden.

Es fällt auf, dass die Verbindungen mit einer Nitrooxygruppe in 2-Position um ca. 20 Einheiten höhere Inkremente aufweisen als die Verbindungen mit endständiger Nitrooxygruppe. Die Identität der Verbindungen wurde stellvertretend für die Gruppe am Beispiel 2OH1C5/1OH2C5 untersucht (siehe Kapitel 4) und steht außer Zweifel. Für Mono-, Di- und Carbonylalkylnitrate wurde einheitlich festgestellt, dass eine Wanderung der Nitrooxygruppe im Molekül eine Abnahme des Inkrements mit sich bring, je weiter innenständig die Position ist. Diese Regel scheint für endständige Hydroxyalkylnitrate durch die Hydroxylgruppe in 1-Stellung außer Kraft gesetzt. Die Hydroxyalkylnitrate dieser Struktur, eine Hydroxylgruppe in 1-Stellung, interagieren wie 1-Alkanole.

Durch die direkte Nachbarschaft der Nitrooxy-Gruppe ist eine zusätzliche Stabilisierung des Moleküls bei Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen denkbar. Diese Wasserstoffbrückenbindungen können bevorzugt von endständigen Alkoholsubstituenten ausgebildet werden, was die erhöhten Inkremente der Hydroxyalkylnitrate der Form 1OH2CX

erklären könnte. Das Inkrementverhalten innerhalb einer Gruppe mit gleicher Kohlenstoffanzahl ist für die verfügbaren Verbindungen der C4-C7-Hydroxyalkylnitrate in folgender Abbildung als graphische Übersicht dargestellt.

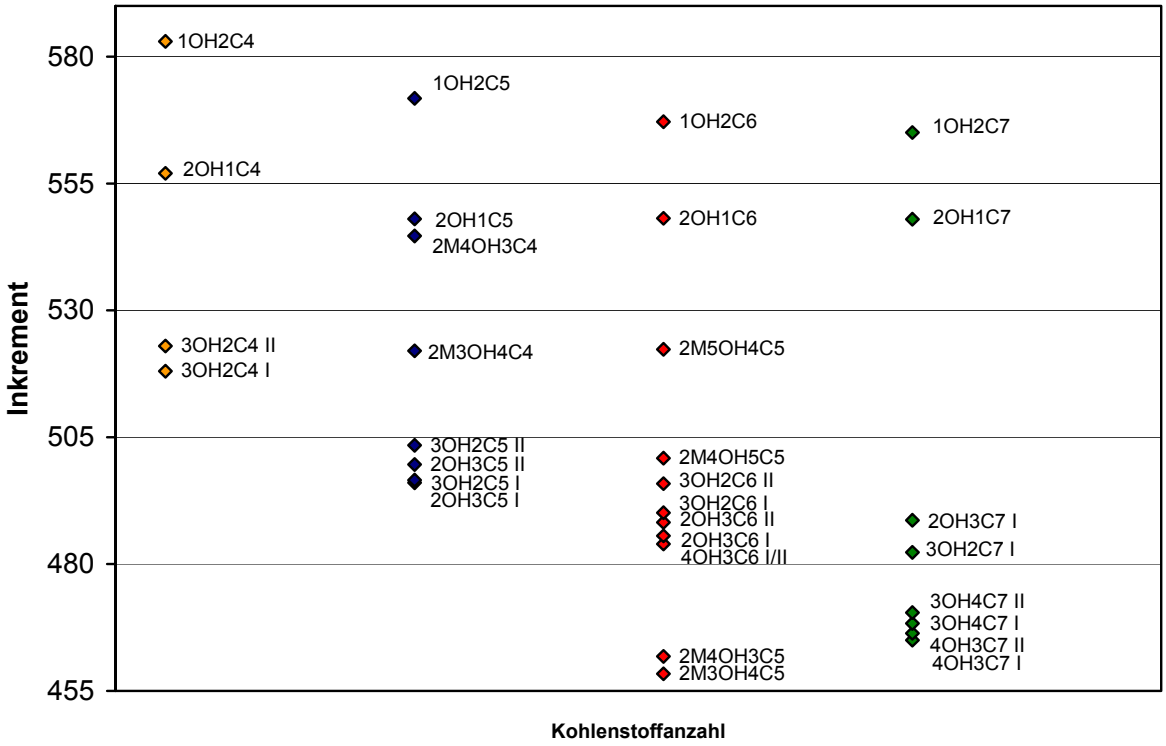


Abbildung 3.14: Graphische Darstellung der Retentionsinkremente von Hydroxy-Nitrooxy-Substituenten sortiert nach Größe des Kohlenstoffgerüsts, Methode GC-FID

In obiger Abbildung sind ausschließlich gesättigte, vicinale Hydroxynitrooxy-Verbindungen aufgetragen. Dies erleichtert die Inkrementanalyse, da die Einflüsse der Substituenten aufeinander in Abhängigkeit von der Position zueinander vorerst außer Acht gelassen werden können.

Generell zutreffend ist die Beobachtung, dass das Inkrement abnimmt, je weiter das HO-CHR-CHR-ONO_2-Fragment ins Molekülinnere wandert. Eine einheitliche Aussage über die Dominanz von Alkohol- bzw. Nitrooxy-Gruppe bei Verbindungen des Typs 2OH3CX/3OH2CX kann nicht getroffen werden. Dies wird am Beispiel von C5/C6 veranschaulicht.

Ein einheitliches Verhalten kann bei Verbindungen mit Verzweigungen beobachtet werden. Für die vorhandenen Werte trifft folgendes zu.
Das Inkrement einer verzweigten Verbindung errechnet sich aus dem Inkrement der entsprechenden, unverzweigten Verbindung abzüglich 35-40 Einheiten. Für jede CH_2-Gruppe, die zwischen der Verzweigung und dem substituierten Kohlenwasserstoff liegt, werden zusätzlich ~10 Einheiten abgezogen. Beispiel für 2M4OH5C5:

$$\text{Inkrement} = \text{Inkrement (2OH1C5)} - 40 \text{ (Verzweigung)} - 10 \text{ (1 x } CH_2) \qquad \text{(G 3.8)}$$

Des Weiteren kann anhand der beiden cyclischen Verbindungen 2OH1Cycl5 und 2OH1Cycl6 einheitlich festgestellt werden, dass die Cyclisierung der linearen Strukturen 1OH2C5 und 1OH2C6 eine Erhöhung des Inkrements um 27 Einheiten mit sich bringt.

Eine vollständige Auflistung der ermittelten Retentionsindices findet sich in Kapitel 3.2.4. Zur Berechnung der oben diskutierten Inkremente wurde vom ermittelten RI-Wert die Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome x 100 abgezogen. Durch Subtraktion des entsprechenden RI-Wertes einer 1-Nitrooxyverbindung vom RI-Wert der 2OH1CX-Verbindung, wurde ein durchschnittlicher Wert von 225 ± 4 Einheiten als Inkrement einer Alkoholgruppe in 2-Position eines vicinalen Hydroxyalkylnitrats berechnet. Mit den Werten für 3OH2CX-Verbindungen wurde hiermit ein Inkrement von 265 ± 4 Einheiten für die zugehörige Nitrooxy-Gruppe in 3-Position bestimmt. Dies liegt ca. 90 Einheiten unter dem Wert, der für die Nitrooxy-Gruppe in 1-Position beobachtet wurde. Jedoch muss beachtet werden, dass bei diesen Vergleichen der Einfluss der Substituenten untereinander nicht beachtet wurde. Die Bestimmung der 1-Nitrooxy-Gruppe erfolgte über die 1-Nitrooxyalkanreihe, welche keine Alkoholgruppe in vicinaler Position aufweisen. Somit können diese Werte lediglich als grobe Richtlinien gewertet werden.
Ähnliches gilt für die Inkremente, welche über 1-Brom- bzw. 1-Nitrooxyverbindungen bestimmt werden können. Bereits im definierten RI-Wert der Bezugsubstanz findet sich eine Abhängigkeit von der 1-Position, welches im weiteren Verlauf der Inkrementberechnungen zu einem veränderten Kurvenverlauf führt. Vergleiche vom Inkrementverhalten endständiger und nicht-endständiger Verbindungen in allen drei Bezugssystemen führen zu diesen Rückschlüssen, die an dieser Stelle jedoch keine Auswirkungen auf die weiteren Berechnungen haben, da die absoluten Retentionsindices und nicht die relativen Inkremente verwendet werden.

3.2.4 Abgeleitete Dampfdrücke von Hydroxyalkylnitraten

Eine Abschätzung des Umweltverhaltens von Verbindungen ist ohne Kenntnis über deren physiko-chemischen Parameter nur sehr eingeschränkt möglich (siehe Kapitel 1). Von zentraler Bedeutung für den Ein- und Austrag in die Atmosphäre ist der Dampfruck einer Verbindung, welcher definiert ist als der Druck eines Gases, welches sich bei einer bestimmten Temperatur mit seiner kondensierten Phase im Gleichgewicht befindet.
Der klassische Weg zur Bestimmung dieser physikalischen Größe ist die Gas-Sättigungsmethode. Hierbei wird die dynamische Gleichgewichtseinstellung einer Verbindung zwischen einem Adsorbens und einem Stickstoffstrom ausgenutzt. Ein großer Nachteil, besonders im Bereich der Umweltanalytik ist die Vorrausetzung einer relativ großen Menge an sauberen Einzelkomponenten. Hinzu kommt eine geringe Reproduzierbarkeit mit einem Schwankungsbereich der Ergebnisse von bis zu 50 % [Donovan 1996].
Die gaschromatographische Bestimmung des Dampfdrucks bietet für umweltrelevante Verbindungen, angefangen bei den polychlorierten Verbindungen wie beispielsweise Dioxinen, Furanen, PCBs und PCDEs [Wiedmann 1994, Swerev 1988, Hackenberg 2003, Ellinger 2003, Ballschmiter 2005], Biphenylen [Fischer 1992], Diphenylethern [Kurz 1999] und Anisolen [Pfeifer 2001] bis hin zur Gruppe der Organonitrate [Luxenhofer 1994c, Fischer 1997, Fischer 1998, Fischer 1999] eine Alternativmethode mit vielseitigen Vorteilen. Neben schnellen Analysenzeiten und einer hohen Toleranz hinsichtlich Verunreinigungen bietet sie die Möglichkeit, die Dampfdrücke mehrere Komponenten gleichzeitig zu bestimmen. Es können somit Substanzgemische eingesetzt werden.
Die Grundlage dieses Verfahrens liefert die Herington-Gleichung (3.4).

$$\log\left(\frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}}\right) = \log\left(\frac{p_1^\circ}{p_2^\circ}\right) + \log\left(\frac{\gamma^\circ_{1,\,SP}}{\gamma^\circ_{2,\,SP}}\right) \qquad \text{(G 3.4)}$$

p° = Dampfdruck der reinen Komponente

γ° = Aktivitätskoeffizient der Komponenten in Anhängigkeit von der stationären Phase

Der hintere Term der Gleichung wird als Selektivitätsterm bezeichnet. Die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Komponenten beschreiben die Einflüsse der chemischen Eigenschaften auf die Trennung. Durch die Wahl einer unpolaren Trennphase können die polaren Wechselwirkungen beider Komponenten ausgeblendet werden und es resultiert eine

direkte Beziehung zwischen den Nettoretentionszeiten zweier Komponenten und ihrer Dampfdrücke.
Um die experimentellen Schwankungen von Retentionszeiten möglichst zu minimieren bietet es sich auch hier an, die Nettoretentionszeiten durch normierte Retentionsindices zu substituieren. Hieraus resultiert eine direkte Proportionalität zwischen den Retentionsindices einer Verbindung und deren logarithmierten Dampfdrücken:

$$RI \sim \log p° \qquad \text{(G 3.9)}$$

Sind für ein gaschromatographisches Trennsystem die Retentionsindices einer homologen Reihe und deren Dampfdrücke bekannt, lässt sich aus der graphischen Darstellung der Retentionsindices gegen den negativen dekadischen Logarithmus des Dampfdrucks p° eine lineare Gleichung der Form $-\log p° = aRI + b$ ableiten. Durch Ermittlung der RI- Werte der zu untersuchenden Komponenten unter gleichen chromatographischen Bedingungen ist somit eine Bestimmung der entsprechenden Dampfdrücke p° möglich [Fischer 1992, Hackenberg 2003, Kurz 1999, Fischer 1997, Fischer 1998].
Ausschlaggebend für die Genauigkeit der resultierenden Dampfdrücke ist vor allem die Genauigkeit der bestimmten Retentionsindices. Eine Abschätzung der Richtigkeit der ermittelten Dampfdrücke ist auf Grund des relativen Bestimmungscharakters des Verfahrens nur sehr eingeschränkt möglich. Für die Dampfdrücke der n-Alkane liegen mehrere gut übereinstimmende Literaturdaten vor, welche durch unterschiedlichste Methoden gewonnen wurden. Dies indiziert gesicherte Ausgangswerte für die weiteren Korrelationen. Für 1-Halogenalkane konnten in der Literatur lediglich berechnete Dampfdruckangaben ermittelt werde, welche sich jedoch sehr gut entsprachen.
Alle verwendeten Dampfdruckangaben wurden als standardisierter „subcooled liquid pressure“ bei einer Standardtemperatur von 298 K angegeben, somit sind diesbezüglich keine weiteren Umrechnungen der Literaturdaten nötig.
Für die Dampfdruckbestimmung der Hydroxyalkylnitrate konnten keine weiteren homologen Reihen gefunden werden, welche sich als RI-Marker eignen und für die zugleich gesicherte Dampfdruckangaben verfügen waren, welche nicht durch Relativverfahren gewonnen wurden, die wiederum auf Dampfdrücken der n-Alkane basieren.

Die Bestimmung der Retentionsindices der zur Verfügung stehenden Hydroxyalkylnitrate erfolgte über Einzelwertberechnung auf Basis dreier unterschiedlicher homologer Reihen

(siehe hierzu Kapitel 3.2.3). Neben den n-Alkanen und 1-Bromalkanen wurde die homologe Reihe der 1-Nitrooxyverbindungen ausgewählt. Deren Verhalten und charakteristische Eigenschaften werden im Arbeitskreis Ballschmiter seit über 10 Jahren intensiv untersucht [Luxenhofer 1994c]. Somit steht auch ein breiter Datensatz bezüglich ihrer Dampfdrücke zur Verfügung. Diese wurden ebenfalls über das relative Gaschromatographieverfahren ermittelt und sollen lediglich zum Vergleich der Reproduzierbarkeit dienen.
Durch Auftragung der Retentionsindices gegen den negativen dekadischen Logarithmus ihres Dampfdruckes p° wurden für die drei homologen Reihen folgende Regressionsgerade erhalten:

$-\log p° = 0{,}0049RI - 7{,}191$	$R^2 = 0{,}9999$	n-Alkane	(G 3.10)
$-\log p° = 0{,}0051RI - 5{,}7971$	$R^2 = 1{,}0000$	1-Bromalkane	(G 3.11)
$-\log p° = 0{,}005RI - 5{,}2624$	$R^2 = 0{,}9998$	1-Nitrooxyalkane	(G 3.12)

Anhand dieser Geradengleichungen und den entsprechenden Retentionsindices wurden für die homologen Reihen „Brom“, „Alkane“ und „Nitrooxy“ die Dampfdrücke in allen drei Bezugssystemen ermittelt. Da die Werte für die 1-Brom- und 1-Nitrooxy-alkane sehr ähnlich sind, wurde in Abbildung 3.15 für eine bessere Übersichtlichkeit auf die Darstellung der 1-Nitrooxy-alkane verzichtet. Aufgetragen sind die –log p° der Brom- und Alkanreihe, jeweils auf Basis der n-Alkane, der 1-Bromalkane und der 1-Nitrooxyverbindungen berechnet.

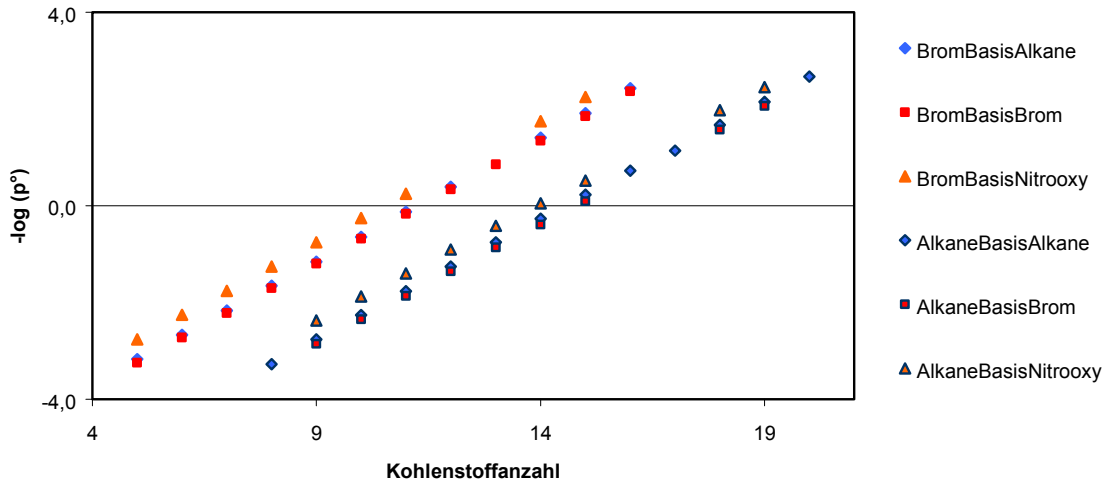


Abbildung 3.15: Auftragung des negativ dekatischen Logarithmus des Dampfdruckes über der Kohlenstoffanzahl von 1-Bromalkanen und n-Alkanen. Jeweilige Bestimmung über die ermittelten Regressionsgleichungen der drei homologen Reihen

Folgende Tatsachen sind direkt aus dieser Auftragung ablesbar:

1) Die Werte, welche über die Bezugsreihe der 1-Bromalkane bestimmt wurden, stimmen sehr gut mit den Werten überein, welche über die n Alkane als Bezugsreihe errechnet wurden.

2) Die Werte, welche über die Bezugsreihe der 1-Nitrooxy-Verbindungen bestimmt wurden liegen deutlich über den Werten, die über die anderen beiden Reihen ermittelt wurden.

Die Abweichung von den „wahren" Werten der n-Alkane und 1-Bromalkane ist deutlich erkennbar, somit wurden die auf Basis der 1-Nitrooxy-alkane bestimmten Dampfdrücke der Hydroxyalkylnitrate nicht in die weiteren Betrachtungen mit einbezogen.

Für die Fehlerabschätzung wurden sowohl die Literaturwerte für Dampfdrücke der n-Alkane wie auch die für 1-Bromalkan verglichen mit den über Regression ermittelten Werten. Dabei wurde für den Alkanbereich C8-C13 eine maximale Abweichung von 0,12 log p° Einheiten festgestellt. Für 1-Bromalkane mit 5-10 Kohlenstoffatomen liegt die maximale Differenz sogar nur bei 0,04 log p° Einheiten. Donovan ermittelte für die gleiche Methode einen Standardfehler von 0,35 log p° [Donovan 1996]. Unterschiedliche Varianten dieser Bestimmungsmethode, welche auf gaschromatographischen Retentionszeiten basieren, wurden 2001 von Koutek miteinander verglichen [Koutek 2001]. Der statistische Fehler der hier angewendeten „Ballschmiter-Methode" wurde für die Testreihe der 1-Bromalkane mit 8,5 % angegeben. Diese Ergebnisse belegen, dass es sich bei der angewendeten chromatographischen Methode zur Dampfdruckbestimmung um eine sehr sinnvolle Alternative zur klassischen Methoden handelt.

Die ermittelten Werte der Hydroxyalkylnitrate sind als –log p° in Abbildung 3.16 in aufsteigender Reihenfolge dargestellt. Es liegen lediglich 8 Vergleichswerte vor [Kastler 1999b], welche dem gleichen Trend folgen. Während den Berechnungen die gleiche Referenzreihe der n-Alkane zugrunde lag, wurden unterschiedliche Kapillarsäulen verwendet. In dieser Arbeit stand lediglich eine CP-Sil 5CB Kapillarsäule zur Verfügung, welche theoretisch stärker von der geforderten Squalan-Phase abweicht, wie die von Kastler verwendete CP Sil 2 –Kapillare. Dies wäre eine mögliche Erklärung für eine einheitliche Verschiebung hin zu größeren Werten.

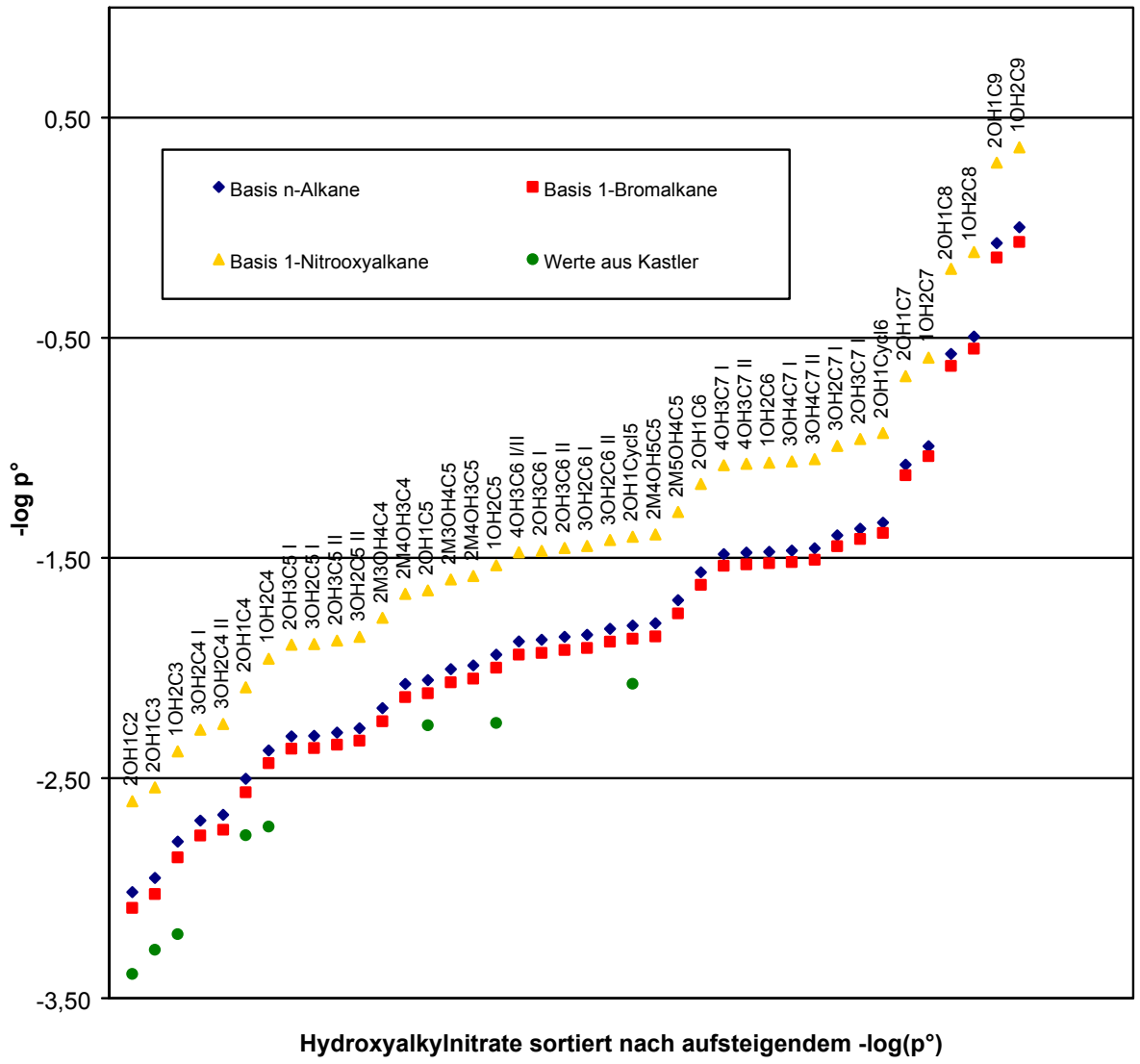


Abbildung 3.16: Logarithmische Darstellung der errechneten Dampfdrücke für Hydroxyalkylnitrate. Als Basis dienten die homologen Reihen der 1-Nitrooxyalkane, 1-Bromalkane und n-Alken. Methode GC-FID

Die Retentionsindizes für C2-C9 Hydroxyalkylnitratverbindungen sind in Tabelle 3.21 zusammen mit den daraus berechneten Dampfdrücken p° bei 298 °K dargestellt.

Tabelle 3.21: Retentionsindizes der Hydroxyalkylnitrate auf Basis der n-Alkane bzw. 1-Bromalkane sowie die daraus berechneten Dampfdrücke bei 298 K, Methode GC-FID

$HORONO_2$	$RI_{n\text{-}Alkane}$	$-\log p°_{n\text{-}}$	$p°_{n\text{-}Alkane}$	$p°_{1\text{-}}$	$-\log p°_{1\text{-}Bromalkane}$	$RI_{1\text{-}}$
2OH1C2	852	-3,017	1040,6	1231,7	-3,090	531
2OH1C3	865	-2,954	899,2	1063,1	-3,027	543
1OH2C3	898	-2,789	615,4	725,5	-2,861	576
3OH2C4 I*	918	-2,693	493,0	577,0	-2,761	595
3OH2C4 II*	923	-2,667	464,7	542,7	-2,735	600
2OH1C4	957	-2,503	318,3	367,2	-2,565	634
1OH2C4	983	-2,375	236,9	270,7	-2,432	660
2OH3C5 I*	996	-2,311	204,5	232,5	-2,366	673
3OH2C5 I*	997	-2,308	203,2	231,1	-2,364	673
2OH3C5 II*	1000	-2,293	196,3	222,9	-2,348	676
3OH2C5 II*	1003	-2,274	188,1	213,9	-2,330	680
2M3OH4C4	1022	-2,183	152,3	174,6	-2,242	697
2M4OH3C4	1045	-2,072	118,0	135,5	-2,132	719
2OH1C5	1048	-2,056	113,6	130,5	-2,116	722
2M3OH4C5	1058	-2,005	101,2	116,1	-2,065	732
2M4OH3C5	1062	-1,988	97,3	111,7	-2,048	735
1OH2C5	1072	-1,939	86,9	99,8	-1,999	745
4OH3C6 I/II*	1084	-1,880	75,8	87,0	-1,940	756
2OH3C6 I*	1086	-1,872	74,5	85,5	-1,932	758
2OH3C6 II*	1088	-1,859	72,2	82,9	-1,919	760
3OH2C6 I*	1090	-1,849	70,7	81,2	-1,909	762
3OH2C6 II*	1096	-1,821	66,3	76,1	-1,881	768
2OH1Cycl5	1099	-1,807	64,2	73,7	-1,867	771
2M4OH5C5	1101	-1,797	62,6	71,9	-1,857	773
2M5OH4C5	1122	-1,692	49,2	56,6	-1,753	793

* I/II sind Diastereomere

Fortsetzung Tabelle 3.21: Retentionsindizes der Hydroxyalkylnitrate auf Basis der n-Alkane bzw. 1-Bromalkane sowie die daraus berechneten Dampfdrücke bei 298 K, Methode GC-FID

$HORONO_2$	$RI_{n\text{-}Alkane}$	$-\log p°_{n\text{-}}$	$p°_{n\text{-}Alkane}$	$p°_{1\text{-}}$	$-\log p°_{1\text{-}Bromalkane}$	$RI_{1\text{-}}$
2OH1C6	1148	-1,565	36,7	41,9	-1,622	819
4OH3C7 I*	1165	-1,482	30,4	34,4	-1,536	836
4OH3C7 II*	1166	-1,476	29,9	33,8	-1,529	837
1OH2C6	1167	-1,472	29,6	33,5	-1,525	838
3OH4C7 I*	1168	-1,466	29,3	33,0	-1,519	839
3OH4C7 II*	1170	-1,456	28,6	32,2	-1,508	841
3OH2C7 I*	1182	-1,398	25,0	28,0	-1,447	853
2OH3C7 I*	1189	-1,367	23,3	26,0	-1,415	859
2OH1Cycl6	1194	-1,340	21,9	24,4	-1,387	865
2OH1C7	1248	-1,076	11,9	13,3	-1,125	916
1OH2C7	1265	-0,992	9,8	10,9	-1,039	933
2OH1C8	1350	-0,574	3,7	4,3	-0,629	1013
1OH2C8	1367	-0,495	3,1	3,6	-0,550	1029
2OH1C9	1453	-0,070	1,2	1,4	-0,136	1110
1OH2C9	1468	0,002	1,0	1,2	-0,065	1124

* I/II sind Diastereomere

4 Untersuchungen zur Identität von Hydroxyalkylnitraten

In Kapitel 3 wurden einfache Darstellungsmethoden für Organonitrate vorgestellt. Alkylmono-, Alkyldi- und Carbonylalkylnitrate können durch ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften effektiv und einfach aus den Syntheselösungen extrahiert werden, wodurch gleichermaßen eine Aufreinigung der Verbindungen stattfindet. Die Charakterisierung der Standards erfolgt durch HRGC-MSD. Das massenspektrometrische Verhalten der Einzelkomponenten ist im Arbeitskreis detailliert untersucht und dokumentiert [Luxenhofer 1994c, Kastler 1998b, Schoop 2003, Renner 1999].

Für die untersuchten bifunktionellen Hydroxyalkylnitrate gestaltet sich die Identifizierung etwas komplizierter. Die Bildung von Nebenprodukten und Verunreinigungen durch Synthesereagenzien konnte durch Optimierung der Darstellungsmethode minimiert werden. Die katalytische Epoxidierung von Alkenen und anschließende Nitratisierung mit gesättigter Salpetersäure führt zu vergleichsweise sauberen, hochkonzentrierten Referenzlösungen der vicinalen Hydroxyalkylnitrate. Durch das Edukt konnte hierdurch das Molekülgrundgerüst und die Stellung von funktionellen Gruppen im Molekül definiert werden. Durch Entwicklung einer NP-flüssigchromatographischen Trennmethode gelang zudem die Abtrennung der Referenzstandards von eventuellen Nebenprodukten wie Alkyldi- und Carbonylalkylnitraten.

Das Verhalten der Referenzpaare in der HPLC untereinander erlaubt Rückschlüsse auf die genaue Konstitution, eine erste Zuordnung der funktionellen Gruppen kann erfolgen. Bei Verbindungen mit mehreren Möglichkeiten in der räumlichen Anordnung der funktionellen Gruppen führt erst die Kombination mit GC-MSD-Messungen zur erfolgreichen Identifizierung. Die Fragmentierung im massenspektrometrischen Detektor gibt zudem Auskunft über gruppenspezifische Charakteristika, welche für die Einordnung unbekannter Hydroxyalkylnitrate unabdingbar sind.

Das Verbindungspaar 1-Nitrooxy-2-pentanol/2-Nitrooxy-1-pentanol (2OH1C5/1OH2C5) wurde exemplarisch für alle endständigen, vicinalen Hydroxyalkylnitrate mittels Kernresonanzspektroskopie untersucht. Hierdurch wurden Annahmen im flüssigchromatographischen Verhalten bestätigt und die Stellung der Hydroxy- beziehungsweise der Nitrooxygrupppe eindeutig definiert.

Einen weiteren Schritt zur eindeutigen Identifizierung stellt die Umsetzung von Hydroxyalkylnitraten zu Alkylnitritnitraten dar, was am Beispiel des Gemisches von 2-Nitrooxy-3-hexanol I/II (3OH2C6 I/II) und 3-Nitrooxy-2-hexanol (2OH3C6 I/II) dargestellt wird.

Durch Kombination von selektiver Synthesechemie, flüssig- und gaschromatographischer Auftrennung sowie Massen- und Kernresonanzspektroskopie konnten alle dargestellten Hydroxyalkylnitrate eindeutig identifiziert werden.

4.1 Aufreinigung und Zuordnung der Hydroxyalkylnitrate über Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie (NP-HPLC)

In Kapitel 2 wurden bereits NP-HPLC-Systeme vorgestellt, welche von Soor [Soor 2007] im Rahmen einer Dissertation zur Gruppentrennung von Organonitraten entwickelt wurden. Erstmals konnten durch Kopplung mehrere Trennsäulen und unter Verwendung der „Back-flush“ Technik die funktionellen Untergruppen Alkylmono-, Alkyldi-, Carbonylalkyl- und Hydroxyalkylnitrate in vier separate Fraktionen getrennt werden [Soor 2007]. Da die Syntheselösungen, abhängig vom Syntheseweg, zum Teil erhebliche Verunreinigungen aufweisen, wurde dieses empfindliche System von Soor, welches für die Gruppentrennung der Organonitrate in Luftproben entwickelt wurde, nicht für die Aufreinigung der Standards und Simulationen verwendet. Für die NP-HPLC-Methodenentwicklung zur Aufreinigung konnten erhebliche Vereinfachungen vorgenommen werden, da lediglich die Hydroxyalkylnitrate abgetrennt und gesammelt werden sollten. Informationen über eventuelle Nebenprodukte wie Alkyldinitrate und Carbonylalkylnitrate gehen bei der stark vereinfachten Methode verloren. Dies wurde jedoch im Hinblick auf Zeit- und Kostenersparnis sowie auf Grund der eingeschränkt zur Verfügung stehenden Geräte billigend in Kauf. Basierend auf den Arbeiten von Soor wurde in Zusammenarbeit eine NP-HPLC-Methode entwickelt, welche die effiziente Aufreinigung und Trennung von Syntheselösungen ermöglicht.

Die Trennung erfolgte auf einer im Arbeitskreis gepackten SiO_2-Säule (150 cm x 4.0 mm, Partikeldurchmesser 5 µm, 120 Å). Als Laufmittel wurde Hexan mit 3 bis 9 Volumenprozent MTBE verwendet. Die Oberfläche der stationären Phase zeichnet sich durch polare OH-Gruppen aus, welche zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen untereinander und mit polaren Substanzen befähigt sind. Im Gegensatz zu den anderen drei Untergruppen der

Organonitratfamilie liegt bei den Hydroxyalkylnitraten ebenfalls eine polare OH-Gruppe im Molekül vor, sodass es zur ausgeprägten Retardierung dieser Substanzgruppe kommt. Mit zunehmender Kohlenstoffanzahl nimmt der Einfluss der polaren Hydroxylgruppe ab, sodass der Unterschied zu den ebenfalls polaren Alkyldinitraten bei längerkettigen Vertretern nicht mehr ganz so ausgeprägt ist. Zudem wird das Retentionsverhalten durch die Position der funktionellen Gruppe im Molekül geprägt. Dies bedeutet in der angewandten NP-HPLC, dass die Retention zunimmt, je endständiger die polare Gruppe im Molekül positioniert ist.

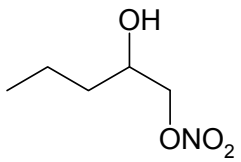
Zur Abschätzung des Retentionsverhaltens können einige allgemeingültige Punkte aus den bekannten Wechselwirkungen zwischen OH-Gruppe im Molekül und der stationären Kieselgelphase abgeleitete werden:

- Mit zunehmender Kohlenstoffkettenlänge verkürzt sich die Retentionszeit.
- Die Stellung der Hydroxylgruppe im Molekül definiert die Retentionsabfolge innerhalb einer Gruppe mit gleicher Kohlenstoffatomanzahl.
- Je endständiger die polare OH-Gruppe im Molekül vorliegt, desto länger ist die Retentionszeit.
- Zunehmende Verzweigung im Molekül hat eine Verkürzung der Retentionszeit zur Folge.

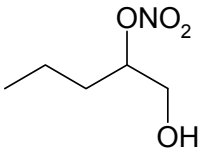
Alle Umsetzungen aus der Matrix Benzin zu Hydroxyalkylnitraten (Siehe Teil II) und alle synthetisierten Referenzverbindungen der Hydroxyalkylnitrate wurden einer Aufreinigung bzw. Separierung durch dieses flüssigchromatographische System unterzogen (SiO_2-Säule (150 cm x 4.0 mm, Partikeldurchmesser 5 µm, 120 Å), Laufmittel Hexan/MTBE mit UV Detektion (210 nm)).
Für die Chromatographie der sehr polaren Verbindungen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen wurde der Anteil von MTBE im Laufmittels auf bis zu 9% erhöht um die extreme Verweildauer auf der Säule von bis zu einer Stunde zu verringern ohne dabei Einbussen in der Auftrennung zu erzeugen.
Alle anderen Standardlösungen mit Kohlenstoffgerüsten von 5 bis 10 Atomen wurden bei einer Laufmittelzusammensetzung aus Hexan/MTBE im Verhältnis 97/3 getrennt. Unter diesen Bedingungen konnten alle Gemische in ihre Einzelkomponenten separiert werden.

Am Beispiel der unverzweigten C5-Hydroxyalkylnitratstandards, synthetisiert aus 1- beziehungsweise 2-Penten, kann anschaulich die Zuordnung der einzelnen Isomere auf Grund ihres Verhaltens in der NP-HPLC erläutert werden. Auch wird an dieser Stelle deutlich, dass erst durch Kombination von unterschiedlichen Trenn- und Detektionssystemen die volle Informationsbreite der Analytik genutzt wird.

Bei der Umsetzung des 1-Penten zu Hydroxyalkylnitraten bilden sich die Produkte 1-Nitrooxy-2-pentanol (2OH1C5) und 2-Nitrooxy-1-pentanol (1OH2C5). Es ist zu erwarten, dass in der NP-HPLC-Trennung die Verbindung mit der endständigen Nitrooxygruppe eine geringere Retention als die Verbindung mit der endständigen Hydroxylgruppe aufweist.



1-Nitrooxy-2-pentanol
(2OH1C5)



2-Nitrooxy-1-pentanol
(1OH2C5)

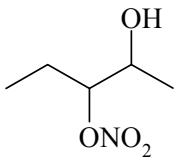
Diese Vermutung wurde mittels GC-MSD und NMR (siehe Kapitel 4.2 und Kapitel 4.3) geprüft und wird an dieser Stelle als allgemein gültig definiert.

Liegen isomere Hydroxyalkylnitrate vor, kommt es bei der Verbindung zur stärkeren Wechselwirkung mit der stationären Phase, bei der die OH-Gruppe endständiger im Molekül positioniert ist.

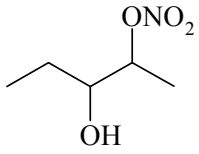
Bei der Umsetzung von nicht-endständigen Alkenen muss auf die cis/trans-Stereoisomerie der Ausgangssubstanz geachtet werden. Die freie Drehbarkeit um die C-C-Bindung ist durch die Doppelbindung aufgehoben und es tritt cis-trans-Isomerie auf. Ein Großteil der eingesetzten Alkene lag lediglich als Mischlösung vor. Durch die Epoxidierung mit anschließender Nitratisierung kann es somit zur Bildung von maximal vier Isomeren kommen.

Betrachtet man die Umsetzung eines Gemisches aus cis- und trans-2-Penten werden 4 Produkte erwartet, da 2 Chiralitätszentren je Molekül vorliegen. Diese können beide entweder (R-) oder (S-) konfiguriert sein, sodass für 2-Nitrooxy-2-pentanol (3OH2C5) und 3-Nitrooxy-2-pentanol (2OH3C5) die Diastereomeren [(R, R)/(S, S)] und [(R, S)/(S, R)] vorliegen. Da keine eindeutige Aussage über das Retentionsverhalten dieser Diastereomere zueinander im angewandten NP-HPLC-Trennsystem möglich war, werden die Verbindungen im Folgenden

lediglich mit I und II analog ihrer Elutionsabfolge benannt. Für die Syntheseprodukte aus cis-/trans-2-Penten gelten die Bezeichnungen wie folgt:



3-Nitrooxy-2-pentanol I/II
(2OH3C5 I/II)



2-Nitrooxy-3-pentanol I/II
(3OH2C5 I/II)

Wie in der folgenden Abbildung 4.1 dargestellt ist, werden in der flüssigchromatographischen Trennung jedoch lediglich drei an Stelle der erwarteten vier Signale beobachtet.

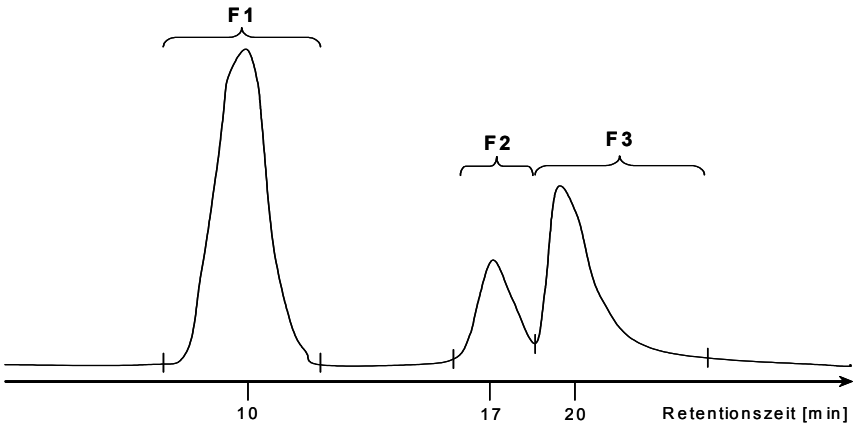


Abbildung 4.1: Skizziertes HPLC(SiO_2)-Chromatogramm der Umsetzung von cis-/trans-2-Penten zu Hydroxyalkylnitraten, SiO_2-Säule (150 x 4 mm 5 µm), Hexan/MTBE 97/3, Detektionswellenlänge 210 nm

Der erste Peak kann mit einer Retentionszeit von 10 Minuten als isolierte Fraktion am Detektorauslass aufgefangen werden. Die beiden nachfolgenden Signale werden mit einer Retentionszeitdifferenz von 2 Minuten nicht vollständig getrennt. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Diastereomeren 3OH2C5 I/II unter diesen Bedingungen nicht getrennt werden und in Fraktion 1 als Koeluate vorliegen. Für das Diastereomerenpaar 2OH3C5 I/II kommt es unter den gewählten Elutionsbedingungen auf der stationären SiO_2-Phase zu einer fast vollständigen Auftrennung. Die gaschromatographische Untersuchung auf einer relativen unpolaren Kapillarsäule (VF 1701 MS) mit massenspektrometrischer Detektion im Scan-Modus ergibt folgende Signale für die 3 Fraktionen:

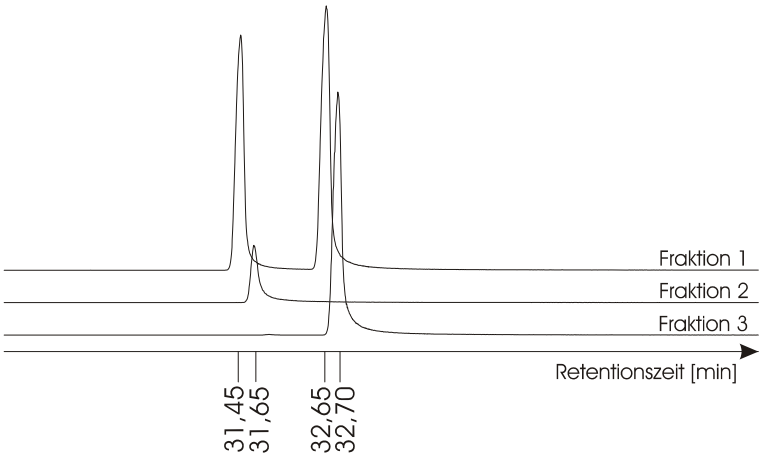


Abbildung 4.2: Ausschnitt der HRGC (VF1701MS)/ECNI-MSD (SCAN): Chromatogramme der 3 HPLC-Fraktionen der Standardlösung 3OH2C5 I/II / 2OH3C5 I/II

Aufgrund des gaschromatographischen Retentionsverhaltens wäre zu vermuten, dass Fraktion 1 ein Gemisch aus Fraktion 2 und 3 enthält. Durch die NP-HPLC-Vortrennung ist jedoch gezeigt, dass dies bedingt durch die eindeutige Abtrennung von Peak 1 nicht der Fall sein kann. Die Zuordnung der gaschromatographischen Signale ist durch Kombination mit dem Wissen um die Elutionsabfolge in der HPLC eindeutig möglich.

Tabelle 4.1: Übersicht der Retentionszuordnung von 3OH2C5 I/II und 2OH3C5 I/II

Fraktion HPLC	Zuordnung HPLC	RT GC-MSD [min]
1	3OH2C5 I	31,45
1	3OH2C5 II	32,65
2	2OH3C5 I	31,65
3	2OH3C5 II	32,70

Zur Bestätigung wurden die NP-HPLC-Trennbedingungen durch Reduktion des polaren Lösemittelanteils modifiziert. Durch die damit verbundene längere Verweilzeit im Trennsystem konnte nun auch eine Trennung der Diastereomere 3OH2C5 I/II erzielt werden.

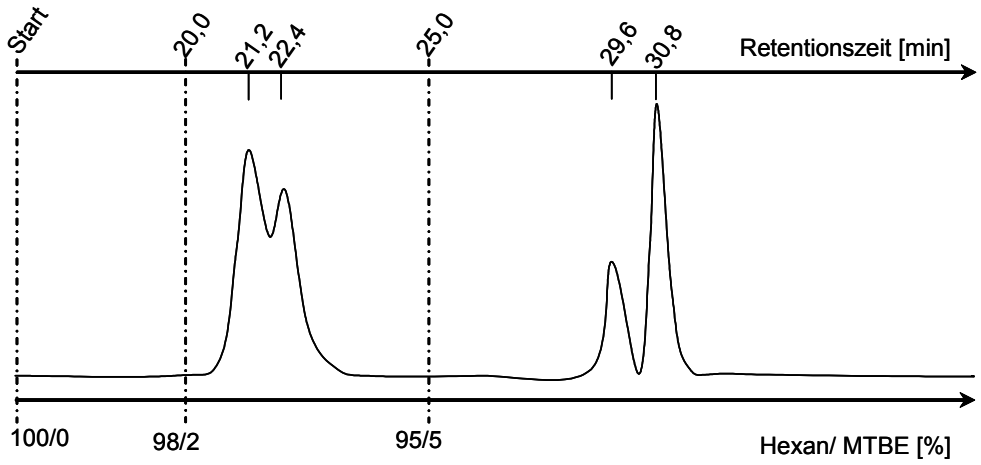


Abbildung 4.3: Skiziertes HPLC (SiO_2)-Chromatogramm der Umsetzung von cis-/trans-2-Penten zu Hydroxyalkylnitraten, Hexan/MTBE Gradient

Die Unterschiede im gaschromatographische Retentionsverhalten der Diastereomere 3OH2C5 I/II und 2OH3C5 I/II sind charakteristisch genug, um für die Identifizierung auf eine weitere Auftrennung der Komponenten verzichten zu können. Zudem wurden keine weiteren Untersuchungen vorgenommen, die das Vorliegen der separierten Einzelverbindungen nötig gemacht hätten. Somit konnte auf eine allgemeine Auftrennung unter Verwendung eines Laufmittelgradienten verzichtet werden.

Die Zuordnung der unverzweigten Hydroxyalkylnitratstandards mit einem Molekülgerüst von 6 Kohlenstoffatomen erfolgte durch analoges Vorgehen. Zusätzlich wird in Kapitel 4.4 eine Möglichkeit zur Darstellung der gebildeten Diastereomere mittels HRGC-ECD vorgestellt. Hierfür wurden die gebildeten Hydroxyalkylnitrate zu Alkylnitritnitraten umgesetzt.

Für die vorliegende Arbeit wurde das hier vorgestellte NP-HPLC-System lediglich zur Aufreinigung der Referenzstandards bzw. Auftrennung der Produkte eingesetzt. Deshalb kann auf eine Normierung der chromatographischen Kenngrößen verzichtet werden. Weiterführende Details zur NP-HPLC von Hydroxyalkylnitraten sind in der Dissertation Soor aufgeführt [Soor 2007].

Eine Übersicht über die absoluten Retentionszeiten gibt Tabelle 4.2. Zur Aufreinigung der polaren, kurzkettigen Vertreter der Hydroxyalkylnitrate wurde der MTBE-Anteil im Laufmittel erhöht, was zur deutlichen Verringerung der Retentionszeit und somit zur effizienteren Nutzung des Systems führte.

Durch Anwendung dieses Trennsystem im Anschluss an die unterschiedlichen Syntheseprozeduren konnten erstmals 43 Hydroxyalkylnitrate als Einzellösungen dargestellt werden. Es konnte eine eindeutige Verringerung der Verunreinigungen im Retentiongap und den Injektorsystemen in HRGC beobachtet werden. Zudem wurden nach mehreren Monaten keine Veränderungen der Lösungen in Form von Niederschlägen oder Kristallbildung beobachtet, wie dies bei den anderen Syntheselösungen der Fall war. Es wird vermutet, dass Umlagerungsprozesse durch die Aufreinigung deutlich verlangsamt werden. Hierdurch nicht beeinflusst sind Zersetzungserscheinungen der leichterflüchtigen Komponenten. Nach einer Lagerungsdauer von 8-12 Monaten im Kühlschrank erfolgt eine Überprüfung der Lösungen am GC-FID. Hierbei musste besonders für die verzweigten Verbindungen mit 5 Kohlenstoffatomen eine deutliche Zunahme von Störsignalen beobachtet werden, welche auf Zersetzungserscheinungen zurück zu führen sind.

Tabelle 4.2: Absolute Retentionszeiten der Hydroxyalkylnitrate in der NP-HPLC (SiO_2)

Substanz	**RT Peak [min]**	**RT Peak [min]**	**LM (Hexan/MTBE)**
3OH2C5 I/II/2OH3C5 I/II*	21,2/22,4	29,6/30,8	99/1
2M4OH3C4/2M3OH4C4	7,9	20,5	97/3
2M2OH3C4/2M3OH2C4	10,6	13,3	97/3
2M2OH1C4/2M1OH2C4	16,8	19,7	97/3
2OH1Cycl5	~ 14,9		97/3
3OH2C5/2OH3C5	10,2/17,6	19,6	97/3
2OH1C5/1OH2C5	10,8	21,1	97/3
2M4OH5C5/2M5OH4C5	8,1	16,4	97/3
2M2OH1C5/2M1OH2C5	10,3	17,3	97/3
2M2OH1Cycl5	7,14	13,9	97/3
4OH3C6	10,7		97/3
2OH3C6/3OH2C6	8,1	16,1/18,9	97/3
2OH1C6/1OH2C6	9,8	19,6	97/3
4OH3C7/3OH4C7	6,0		97/3
2OH3C7/3OH2C7	6,4	12,8	97/3
2OH1C7/1OH2C7	9,1	18,3	97/3
2OH1C8/1OH2C8	8,0	15,2	97/3
2OH1C9/1OH2C9	6,9	13,3	97/3
2OH1C10/1OH2C10	7,7	15,6	97/3
2OH1C3/1OH2C3	24,5	28,1	96/4
2OH1C3/1OH2C3	16,1	18,0	95/5
R,R-3OH2C4	12,3		95/5
3OH2C4	11,7		94/6
2OH1C3/1OH2C3	15,7	17,7	94/6
3OH2C4/2OH3C4	8,60		93/7
2OH1C4/1OH2C4	6,1	9,4	92/8
2OH1C2	16,6		91/9
2OH1C2	13,3		89/11

* I/II sind Diastereomere

4.2 Strukturaufklärung durch Massenspektrometrie (MSD)

In der analytischen Chemie ist die Untersuchung von komplexen Vielkomponentengemischen ohne die Massenspektrometrie mittlerweile undenkbar. Die Zuordnung von Organonitraten in unterschiedlichen Luftmassen wird trotz gruppenspezifischer Vortrennung, optimalen Trennbedingungen in der Gaschromatographie und dem Retentionszeitenvergleich mit Referenzverbindungen oftmals erst durch die vielfältige Aussagekraft der hochaufgelösten massenspektrometrischen Daten ermöglicht.
Auch für die eindeutige Identifizierung der Referenzsubstanzen ist die massenspektroskopische Detektion unverzichtbar. Klar definierte Synthesewege und die selektive Aufarbeitung der Standards durch Flüssigchromatographie führen zwar größtenteils zu sauberen Lösungen der Einzelkomponenten, aber erst durch die Integration von Kapillar-Gaschromatographie und Massenspektrometrie können Aussagen über die Summenformel, Molekülfragmente und letztlich die Identität der Signal erzeugenden Komponenten gemacht werden.

Zur Charakterisierung der Hydroxyalkylnitrate stand ein Quadrupol-MS-System zur Verfügung, welches in unterschiedlichen Ionisierungsmodi betrieben wurde. Durch die Untersuchung von über 40 konzentrierten Reinkomponenten im Scan-Modus können allgemeingültige Aussagen über das massenspektrometrische Verhalten von Hydroxyalkylnitraten gemacht werden. Durch den Vergleich von Fragmentierungsmustern und relativen Intensitäten von Fragmentsignalen wird die Einordnung von Komponenten ermöglicht, deren Referenzspektren nicht verfügbar sind.

Der massenspektrometrische Detektor beruht auf dem Prinzip der Trennung von geladenen Teilchen durch Unterschiede im Masse-zu-Ladung Verhältnis. Die im Gaschromatographen aufgetrennten Komponenten werden ionisiert und durch ein angelegtes Potential beschleunigt. Durch ein starkes Magnetfeld kommt es im Analysator zur Ablenkung der Ionen. Neben der Feldstärke bestimmt das Verhältnis von Masse zu Ladung im Molekül den Flugbahnradius, der zur Auftrennung der Ionen führt.
Der charakterisierende Schritt in der Massenspektrometrie ist die Erzeugung der geladenen Spezies und die daraus resultierenden Molekülfragmente. Durch unterschiedliche Ionisierungsmethoden und Variation der Ionisierungsenergien kann ein breites Spektrum an Fragmenten erzeugt werden.

Schon in den 60er Jahren wurde die Elektronenstoßionisation (EI) zur Untersuchung von Alkylmononitraten angewandt [Fraser 1968]. Diese für aromatische Verbindungen gängige Methode führt bei den nichtaromatischen Organonitraten durch einen Überschuss an Energie zur weitgehenden Zerstörung des Moleküls. Abgesehen von der Bildung des charakteristischen NO_2^+-Ions kommt es bei den bifunktionellen Organonitraten hauptsächlich zur Ausbildung von unspezifischen Massen, die nur bedingt Rückschlüsse auf die Molekülstruktur zulassen. Diese starke Fragmentierung kann durch Einsatz eines Reaktandgases in der Ionisierungskammer abgeschwächt werden. Man spricht bei dieser schonenden Methode von chemischer Ionisation (CI), welche sich abhängig vom Betriebsmodus des MSD weiter in positive (PCI) und negative chemische Ionisation unterteilen lässt. Während die PCI in dieser Arbeit keine Anwendung fand und nicht weiter vertieft wird, sind die massenspektrometrischen Untersuchungen unter Verwendung der negativen chemischen Ionisierung (NCI) mit Methan als Reaktandgas (ECNI-CH_4) ein zentrales Thema dieser Dissertation. Hiermit wurden über 40 Referenzspektren für die Gruppe der Hydroxyalkylnitrate aufgenommen und interpretiert. Die Kopplung von hochauflösender Kapillar-Gaschromatographie und ECNI-Massenspektrometrie ermöglicht zudem die Analyse von simulierten Hydroxyalkylnitratmustern und deren Vergleich mit realen Luftproben.

4.2.1 Erzeugung von Ionen durch Negative Chemische Ionisation (ECNI)

Für die negative chemische Ionisation ist die Anwesenheit eines Reaktandgases in der Ionisierungskammer erforderlich. Am gebräuchlichsten ist der Einsatz von Methan, Isobutan, Ammoniak und Argon. Alle ECNI-Messungen in dieser Arbeit wurden unter der Verwendung von Methan durchgeführt. Weitere Ausführungen zur Wahl des Reaktandgases finden sich bei Woidich. Dort wurde für die Ionisierung von Isoprennitraten neben Methan auch Isobutan eingesetzt [Woidich 2011].

Bei der Kollision der hochenergetischen Primärelektronen mit den Methanmolekülen bilden sich neben den positiven Ionen des Methanmoleküls sekundäre Elektronen, welche sich durch eine sehr geringe Restenergie auszeichnen:

$$CH_4 + e^-_{primär} \rightarrow CH_4^+ + 2\ e^-_{sekundär} \qquad \text{(R 4.1)}$$

Durch Reaktion mit den positiven Methanionen kann es zur Kationenbildung der Probenmoleküle (PCI) kommen, was jedoch für ECNI-Messungen nicht von Interesse ist. Ihre Abtrennung erfolgt simultan zu der Abtrennung der neutralen Moleküle.
Die für die ECNI benötigten negativen Ionen werden durch Wechselwirkung der Probenmoleküle M mit den gebildeten niederenergetischen Elektronen $e_{sekundär}^-$ gebildet. Durch die Analogie zu den Vorgängen im Elektroneneinfangdetektor(ECD), wird die Detektion mit dieser Ionisierungsmethode als Electron Capture Negative Ion Mass Spectrometry, ECNI-MSD, bezeichnet.

Abhängig von der Strukturbeschaffenheit des Probenmoleküls und der Restenergie der energieärmeren Sekundärelektronen können 3 Ionisierungsreaktionen stattfinden:

$$MX + e^- \rightarrow MX^{-\bullet} \qquad \text{(R 4.2)}$$

$$MX + e^- \rightarrow M + X^{-\bullet} \text{ bzw. } M^{-\bullet} + X \qquad \text{(R 4.3)}$$

$$MX + e^- \rightarrow M^+ + X^- + e^- \qquad \text{(R 4.4)}$$

Für die Untersuchung der Organonitrate nimmt die Ionenpaarbildung (R 4.4) nur eine untergeordnete Rolle ein. Auch die Erzeugung des Molekülions durch Resonanz-Elektroneneinfang (R 4.2) konnte bei keinem der untersuchten Organonitrate detektiert werden.

Die ausgeprägte Elekronenaffinität der Nitrooxygruppe dominiert den Ionisierungsprozess und führt hauptsächlich zur Ionisation durch dissoziativen Elektroneneinfang (R 4.3). Hierbei wird ein Nitrit-Ion NO_2^- mit m/z 46 abgespalten.

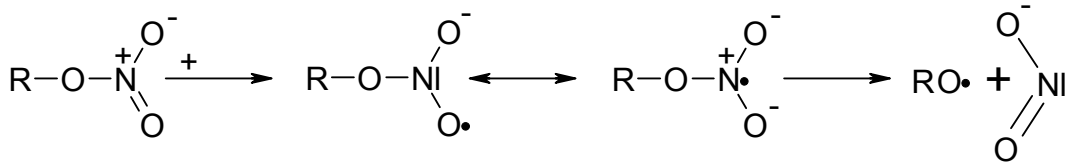


Abbildung 4.4: Bildung eines Nitrit-Ions mit m/z 46 durch dissoziativen Elektroneneinfang

Dieses Signal ist charakteristisch für die Familie der Organonitrate, da es praktisch von keiner anderen Verbindungsklasse gestört wird [Luxenhofer 1994c].

Interpretationen von Luftproben mit geringer Belastung durch Organonitrate wären ohne Vorhandensein eines solchen gruppen-charakteristischen Fragments nicht möglich. Durch das Auftreten des Ions m/z 46, welches von allen Vertretern der Organonitrate gebildet wird, können Target-Analysen im sogenannten SIM-Detektionsmodus durchgeführt werden. Im Gegensatz zum universellen Scan-Modus, dessen Nachweisgrenze in der Größenordnung eines Flammenionisationsdetektors bei wenigen Nanogramm liegt, werden im ECNI-SIM Komponenten mit Gehalten von nur wenigen Picogramm problemlos detektiert.
Liegt eine zweite elektronenaffine Gruppe im Molekül vor, ist die Bildung eines weiteren Indikatorfragments, dem Nitration NO_3^-, mit dem Masse/Ladungsverhältnis m/z 62 wahrscheinlich:

$$RXONO_2 + e^- \rightarrow \bullet RONO_2 + X^- \quad \text{(R 4.5)}$$

$$RXONO_2 + e^- \rightarrow \bullet RONO_2^- + X\bullet \quad \text{(R 4.6)}$$

$$RONO_2^- \rightarrow R\bullet + NO_3^- \quad \text{(R 4.7)}$$

4.2.2 ECNI- Massenspektren der Alkylmono-,Alkyldi- und Carbonylalkylnitrate

Das ECNI-Fragmentierungsverhalten von Alkylmono-, Alkyldi- und Carbonylalkylnitraten wurde detailliert untersucht [Kastler 1999b, Renner 1999, Schoop 2001, Grünert 2003].
Dieses Wissen um die charakteristischen Fragmentierungen ermöglichte die routinemäßige Überprüfung und Zuordnung von Referenzverbindungen in Syntheselösungen, ohne dass eine aufwendige Abtrennung von Nebenprodukten vorangestellt werden musste. Die Standardlösungen dieser 3 funktionellen Untergruppen der Organonitrate wurden in der vorliegenden Dissertation lediglich für die Untersuchungen zum chromatographischen Verhalten auf unterschiedlichen Trennsäulen eingesetzt, auf eine ausführliche Diskussion der ECNI-Spektren kann somit verzichtet werden, es wird auf die eingangs zitierten Veröffentlichungen im Arbeitskreis verwiesen. Lediglich das Zustandekommen der dominierenden Indikatorsignale für die drei unterschiedlich funktionellen Organonitratgruppen wird im Folgenden kurz skizziert. Das Auftreten von möglichen Umlagerungsreaktionen bzw. Spaltprodukten wird an dieser Stelle ausgeblendet, die vertiefte Auseinandersetzung mit diesen Fragmentierungsreaktionen erfolgt bei der Betrachtung des massenspektrometrischen Verhaltens der Hydroxyalkylnitrate.

Allen Estern der Salpetersäure gemeinsam ist die Bildung des Indikatorfragments mit der charakteristischen Masse von m/z 46 durch Abspaltung des Nitritions (siehe Abbildung 4.4).
Die Spektren werden neben dem NO_2^--Fragment durch zwei weitere Fragmente geprägt, welche wie folgt zustande kommen:

$$RO^- + NO_2H_2 \quad \leftarrow \quad RH_2(ONO2)^- \quad \rightarrow \quad RH_2O^- + NO_2 \qquad \text{(R 4.8)}$$

Durch Abspaltung von NO_2 bzw. H_2NO_2 erhält man im Spektrum die beiden Signale m/z [M-46] bzw. m/z [M-48]. Durch Abwesenheit weiterer funktioneller Gruppen stellt diese Fragmentierung für die Alkylmononitrate die Hauptcharakteristika dar.

Bei den Alkyldinitraten kann durch die stabilisierende Wirkung der zweiten Nitratgruppe eine Sekundärfragmentierung beobachtet werden, welche die Ausbildung der Massenspur m/z 62 erklärt. Bei der bereits mehrfach erläuterten Reaktion des Probenmoleküls mit dem niederenergetischen Elektron kommt es neben der bekannten Abspaltung des Nitritions zur Abspaltung von Stickstoffdioxid. Die verbleibende negative Ladung kann durch die zweite Nitratgruppe stabilisiert werden. In der darauf folgenden Fragmentierung spaltet sich ein Nitration NO_3^- mit der Massenspur m/z 62 ab. Mit zunehmender Entfernung der beiden Nitratgruppen im Molekül nimmt die mögliche Stabilisierung der negativen Ladung und somit die Sekundärfragmentierung ab. Dennoch konnte für alle untersuchten Alkyldinitrate festgestellt werden, dass die Massenspur m/z 62 das dominierende Signal im Spektrum darstellt, auch wenn das Verhältnis der Massenspuren m/z 62 und m/z 46 mit abnehmender Stabilisierung deutlich zunimmt.
Die Dominanz des Nitrations mit m/z 62 im Spektrum der Alkyldinitrate ermöglicht selektive Messungen im ECNI-SIM Modus, bei denen anders geartete Organonitrate weitgehend ausgeblendet werden können ohne eine aufwendige Vorabtrennung voranstellen zu müssen.

In den Spektren der Carbonylalkylnitrate finden sich alle bisher erläuterten Fragmentierungsreaktionen wieder. Das Auftreten der Massenspur m/z 62 wird wie bei den Alkyldinitraten beobachtet, jedoch mit deutlich geringerer Intensität als die Massenspur m/z 46 des Nitritions. Die Spektren der innerständigen Carbonylalkylnitrate werden zumeist durch das Signal m/z [M-46] dominiert. Die Aussage von Renner, wonach Carbonylalkylnitrate mit einer endständigen Nitratgruppe in erster Linie HNO_2 abspalten, kann bestätigt werden [Renner 1999].

4.2.3 ECNI- Massenspektren der Hydroxyalkylnitrate

Die ECNI-Spektren der Hydroxyalkylnitrate werden von Kastler als „ziemlich komplex“ und durch den variablen Gehalt der Fragmente als „schwierig zu interpretieren“ eingestuft [Kastler 1999b]. Anhand der über 40 isolierten Referenzverbindungen konnten in der vorliegenden Arbeit Gesetzmäßigkeiten für das Fragmentierungsverhalten herausgearbeitet werden, welche zur Identifizierung unbekannter Hydroxyalkylnitrate beitragen können.

Für die Auswertung und Interpretation der Spektren wurden alle Signale berücksichtigt, die mindestens eine Signalintensität von ein Prozent relativ zum größten Signal im Spektrum aufweisen. Je nach Fragestellung wurden Signale zusammengefasst, die sich lediglich durch die Abspaltung von Wasserstoff unterscheiden. Der Interpretation von Signalverhältnissen wurde eine Normierung aller Signalintensitäten einer Verbindung vorangestellt. Hierfür addiert man alle relevanten Signalintensitäten und setzt die Summe gleich 100 Prozent.

Das Abspalten von NO_2 führt bei den Hydroxyalkylnitraten zur Ausbildung von Alkoxyfragmenten [M-46]. Diese sind neben der Massenspur m/z 46 die wichtigsten Indikatorfragmente für Messungen im ECNI-SIM Modus. Sie wurden bei allen untersuchten Verbindungen gebildet.

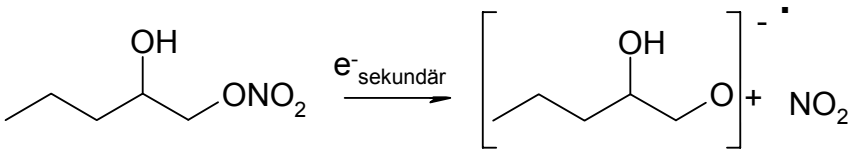


Abbildung 4.5: Bildung eines Alkoxy-Ions mit m/z [M-46]

Ähnliches Fragmentverhalten wird in der Literatur für ausgewählte Monoalkylnitrate beschrieben [Sato 2005]. Auch die Abspaltung eines Nitrations mit m/z 62 kann vereinzelt beobachtet werden. Im Gegensatz zu den Alkyldinitraten ist eine direkte Abspaltung der Nitratgruppe zu vermuten. Unter welchen Umständen es zu dieser Fragmentierung kommt, wird im Zusammenhang mit der Stellung der funktionellen Gruppe im Molekül im weiteren Verlauf des Kapitels erläutert.

Bei multifunktionellen Organonitraten können zudem Spaltungs- und Umlagerungsreaktionen beobachtet werden, welche zu spezifischen Fragmenten führen. Für die detaillierte Interpretation der Hydroxyalkylnitrate, ist eine genauere Betrachtung dieser Rektionen unerlässlich.

Im Folgenden werden die Mechanismen der so genannten α-Spaltung sowie der McLafferty Umlagerung allgemein vorgestellt.
In wieweit das Auftreten von spezifischen Fragmentmassen der Hydroxyalkylnitrate auf diese Fragmentierungsmechanismen zurückgeführt werden können wird im Anschluss ausführlich für die einzelnen Gruppen diskutiert.

ECNI-Fragmente durch α-Spaltung

Heteroatome, wie Stickstoff und Sauerstoff, sind in der Lage, Ladung zu stabilisieren. Dies führt beim Zerfall bevorzugt zur Bindungsspaltung in α-Position, man spricht von α-Spaltung. Ist das Heteroatom nicht endständig im Molekül positioniert, wird bevorzugt die Bindung zum stabileren Substituenten gespalten. Durch die Nachbarschaft der Nitrooxygruppe zum Alkoholsubstituenten ist im Falle eines Bindungsbruchs in α–Position eine effektive Stabilisierung der Ladung zu erwarten.

ECNI-Fragmente durch Umlagerung

Die wohl bekannteste Umlagerungsreaktion ist die McLafferty Umlagerung, bei der es unter H-Verschiebung zur Bindungsspaltung in β-Position kommt.
Über einen sechsgliedrigen Übergangszustand wird ein H-Atom aus der γ-Position auf ein mindestens doppelt gebundenes Atom übertragen und es kommt zum Ausstoß eines Neutralteilchens.

Wie in Abbildung 4.6 zu sehen ist wäre ein analoger Mechanismus auch für Hydroxyalkylnitrate denkbar.

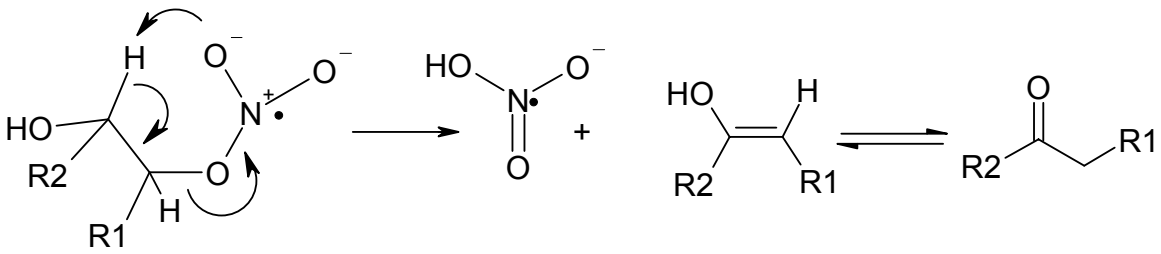


Abbildung 4.6: Theoretische Umlagerungsreaktion von Hydroxyalkylnitraten nach McLafferty

In den nachfolgenden Kapiteln 4.2.3.1–4.2.3.6 werden ECNI-Spektren von Hydroxyalkylnitraten vorgestellt und interpretiert. Die Einteilung der Kapitel erfolgte nach Stellung der funktionellen Gruppen im Molekül sowie nach Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül (Kettenlänge).

Es kann vorweggenommen werden, dass diese Merkmale das Fragmentierungsverhalten vordergründig prägen, wodurch sich eine Einteilung in diese Unterkapitel anbietet.

Eine weitere Betrachtungsweise könnte die Stellung der funktionellen Gruppen zueinander sowie eine Abhängigkeit des Verzweigungsgrades darstellen. Da der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit sich auf vicinale Hydroxyalkylnitrate konzentriert, war die Anzahl der repräsentativen Spektren von nicht–alpha ständigen Verbindungen für eine solche Betrachtung nicht ausreichend.

4.2.3.1 ECNI-Spektren von endständig-vicinalen Hydroxyalkylnitraten

Endständig-vicinale Hydroxyalkylnitrate zeichnen sich durch direkte Nachbarschaft der beiden funktionellen Gruppen aus, wobei eine der beiden funktionellen Gruppen endständig im Molekül positioniert ist. Entsprechend ihrer Positionierung können die endständig-vicinalen Hydroxyalkylnitrate in die Untergruppen 2OH1CX beziehungsweise 1OH2CX zusammengefasst werden.

Stellvertretend für Moleküle der Form 1OH2CX ist in Abbildung 4.7 das ECNI-Massenspektrum von 1-Hydroxy-2-nitrooxy-hexan (1OH2C6) dargestellt.

In Abbildung 4.8 findet sich stellvertretend für die Hydroxyalkylnitrate der Form 2OH1CX das Spektrum von 2-Hydroxy-1-nitrooxy-hexan (2OH1C6).

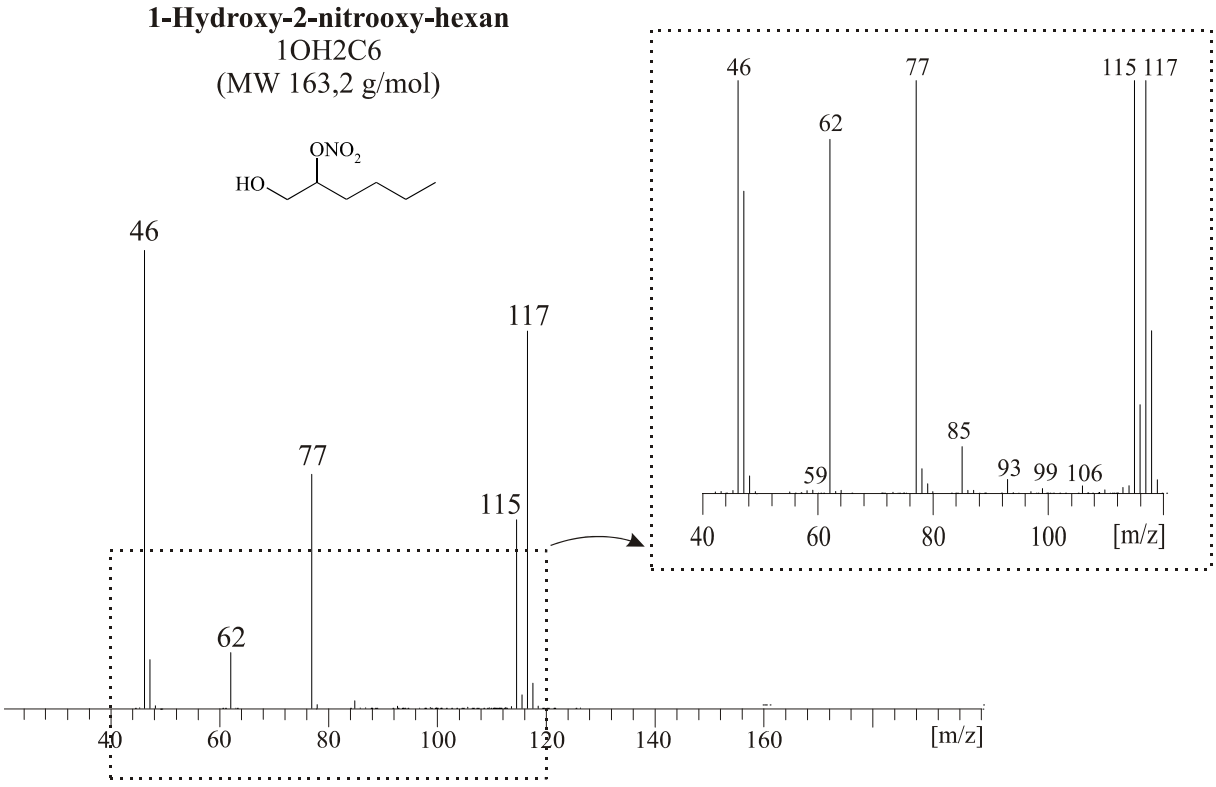


Abbildung 4.7: ECNI–Massenspektrum von 1-Hydroxy-2-nitrooxyhexan (1OH2C6)

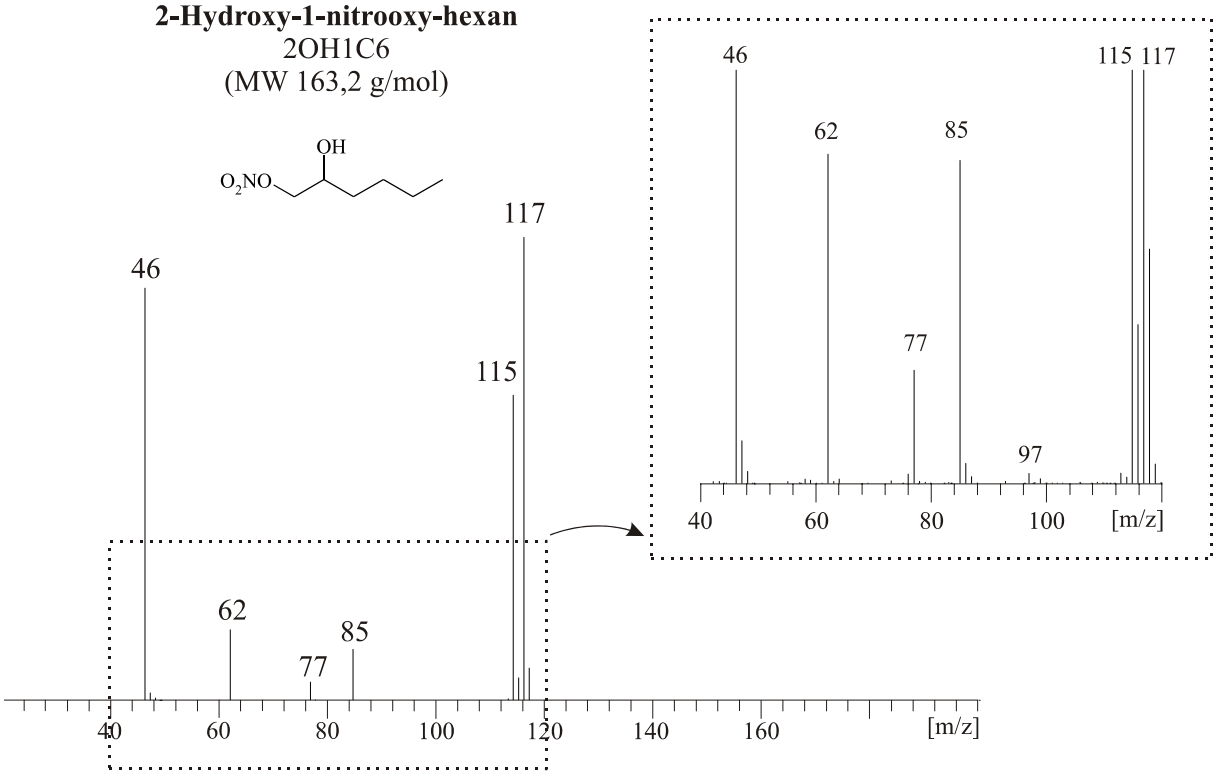


Abbildung 4.8: ECNI–Massenspektrum von 2-Hydroxy-1-nitrooxyhexan (2OH1C6)

Wie zu erwarten finden sich in beiden Spektren die Fragmentmassen des Nitritions m/z 46 und des Nitrations m/z 62.

Ebenfalls in beiden Spektren der endständigen C6-Hydroxyalkylnitrate lassen sich m/z 115 und m/z 117 beobachten. Diese Signale repräsentiert das Alkoxyfragment [M-46], welches durch Abspaltung des Nitritions NO_2 zustande kommt bzw. das stabilisierte Alkoxyfragment [M-48], welches durch Abspaltung von H_2/NO_2 erzeugt wird (siehe Reaktion 4.8).

Ein weiteres Fragmention, welches- wenn auch in sehr unterschiedlicher Intensität- sowohl in Abbildung 4.6 sowie in Abbildung 4.7 auftritt, ist m/z 77. Hierbei scheint es sich um ein Ion zu handeln, welches primär bei Molekülen der Form 2OH1CX gebildet wird.

Da keine direkte Spaltreaktion gefunden werden konnte, welche zur Ausbildung eines Fragmentions mit m/z 77 führt, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um das Spaltprodukt einer Umlagerungsreaktion handelt.

Fragmente, die aus einer McLafferty Umlagerung, wie in Abbildung 4.6 dargestellt, hervorgehen würden, geben keine Erklärung für das Auftreten eines Fragmentions m/z 77.

Vielmehr scheint eine Umlagerungsreaktion über einen fünfgliedrigen Übergangszustand wahrscheinlich, welcher durch die direkte Nachbarschaft von Nitrooxy- und Alkoholgruppe deutlich bevorzugt wird.

Die Fragmentbildung könnte durch folgenden Mechanismus erklärt werden:

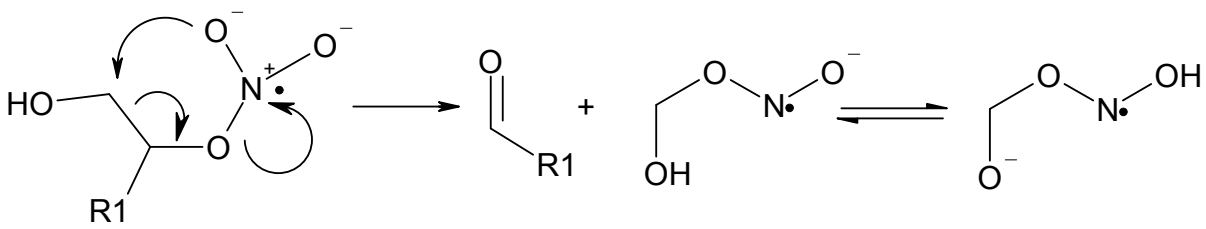


Abbildung 4.9: Mögliche Bildung des Fragments m/z 77 durch Umlagerung eines Moleküls der Form 1OH2CX über einen fünfgliederigen Übergangszustand

Durch diese Umlagerungsreaktion erklärt sich das Zustandekommen eines kettenlängen-unabhängigen Fragmentions mit m/z= 77 für vicinal-endständigen Hydroxyalkylnitraten der Form 1OH2CX.

In Abbildung 4.10 ist die prozentuale Fragmentzusammensetzung von unverzweigten Hydroxyalkylnitraten der Form 1OH2CX wiedergegeben. Für die graphische Darstellung wurden alle Signale berücksichtigt, die mindestens eine Signalintensität von 1 Prozent relativ zum größten Signal im Spektrum aufweisen.

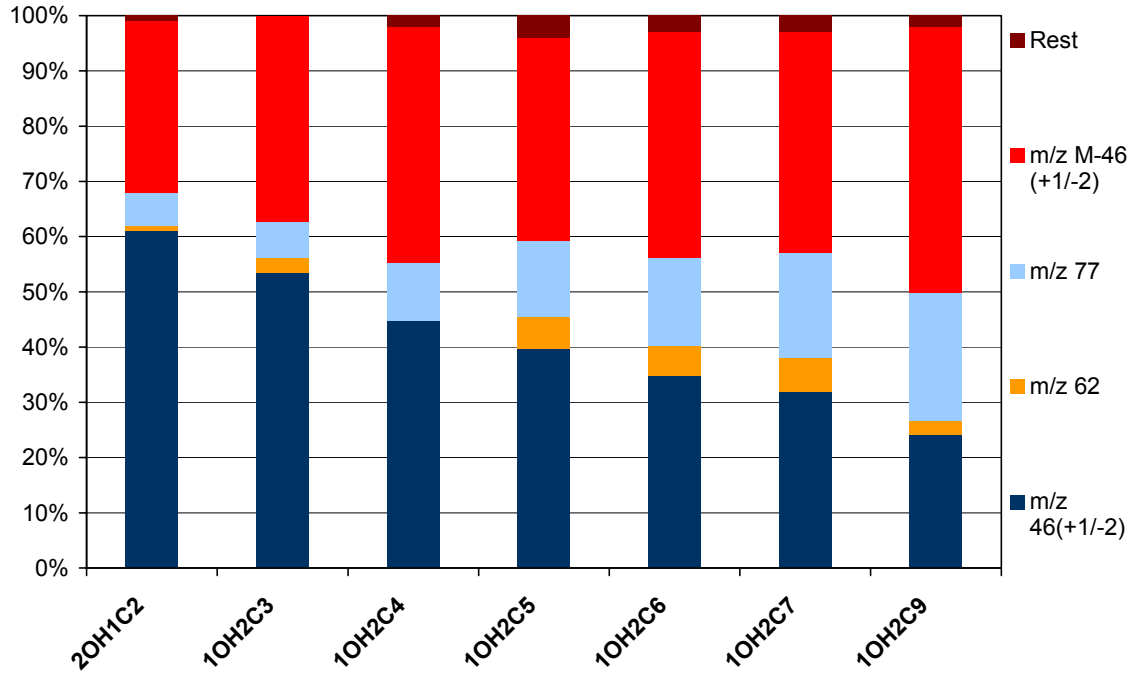


Abbildung 4.10: Graphische Übersicht der prozentualen Fragmentzusammensetzung von unverzweigten Hydroxyalkylnitraten der Form 1OH2CX (X= 2-9)

Das Fragmention m/z 77 stellt bei allen dargestellten 1OH2CX-Verbindungen eins der vier intensivsten Fragmentsignale dar. Dies bekräftigt die Hypothese, dass es sich hierbei um das Spaltprodukt des in Abbildung 4.9 dargestellten, fünfgliedrigen Übergangszustandes handelt.
Die prozentuale Zunahme mit ansteigender Kettenlänge kann auf eine zunehmende Stabilisierung des austretenden Ketonfragments zurückgeführt werden.
Bis auf wenige Restprozent können somit die dominierenden Fragmentsignale der 1OH2CX–Verbindungen auf die Abspaltung eines Nitritions, eines Nitrations oder die Umlagerungsfragmentierung (Abbildung 4.9) zurückgeführt werden.

Im Spektum von 2OH1C6 in Abbildung 4.8, welches stellvertretend für Hydroxyalkylnitrate der Form 2OH1CX analysiert wird, findet sich ein weiteres ausgeprägtes Fragmention mit m/z 85. Dieses Fragmentsignal lässt sich durch eine sekundäre α-Spaltung des C6-Alkoxyfragments mit m/z 117 erklären. Es kommt in einer Sekundärreaktion zur Abspaltung von Formaldehyd. Das verbleibende Fragmention m/z 85 ist kettenlängenspezifisch und findet sich somit nicht in den Spektren der 2OH1CX Verbindungen. Jedoch kann für 2OH1C5 das entsprechend reduzierte Signal mit m/z 71 (= 85-14) beobachtet werden (siehe Abbildung 4.15, Kapitel 4.2.3.2)

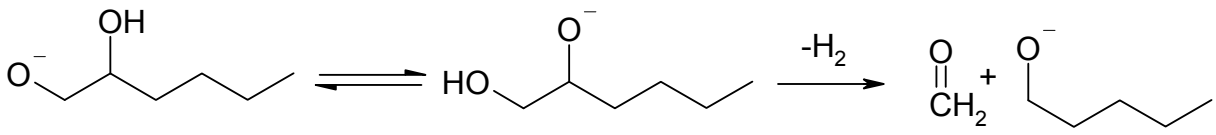


Abbildung 4.11: Mögliche Bildung der Fragmentmasse m/z 85 durch α-Spaltung des C6-Alkoxfragments mit m/z 117.

Ein weiteres, wenn auch eher schwach ausgeprägtes Signal in Abbildung 4.8 findet sich bei m/z 97.
Sehr wahrscheinlich handelt es sich hierbei ebenfalls um ein Sekundärfragment, welches durch Wasserabspaltung vom stabilisierten Alkoxyfragment herrührt (m/z 115 - m/z 18). Nicht erklärt werden kann das, wenn auch sehr geringe, Auftreten des Fragmentions m/z 77.

In Abbildung 4.12 ist die prozentuale Fragmentzusammensetzung von unverzweigten Hydroxyalkylnitraten der Form 2OH1CX wiedergegeben. Für die graphische Darstellung

wurden auch hier wieder alle Signale berücksichtigt, die mindestens eine Signalintensität von 1 Prozent relativ zum größten Signal im Spektrum aufweisen.

Da die soeben diskutierten Signale m/z 85 und m/z 97 kettenlängenspezifisch sowie nicht dominant sind, wurden diese Signale zur vereinfachten Darstellung unter „Rest“ zusammengefasst. Die entsprechenden Signale der anderen 2OH1CX Verbindungen wurden ebenfalls unter „Rest“ zusammengefasst.

1-Nitrooxy-2-ethanol wurde in beiden Grafiken (Abb. 4.10 und 4.12) mit einbezogen, da es sich hierbei sowohl um einen primären Alkohol wie auch um eine Verbindung mit primärer Nitratgruppe handelt.

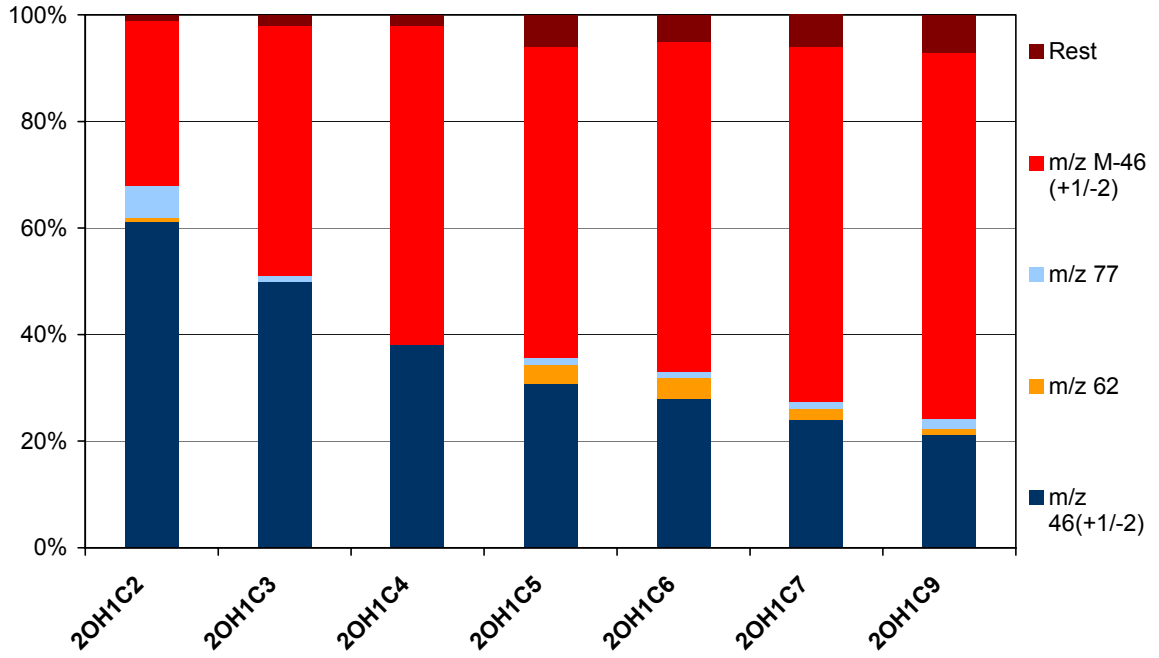


Abbildung 4.12: Graphische Übersicht der prozentualen Fragmentzusammensetzung von unverzweigten Hydroxyalkylnitraten der Form 2OH1CX (X= 2-9)

Im direkten Vergleich der beiden prozentualen Fragmentzusammensetzungen von 1OH2CX (Abb. 4.10) und von 2OH1CX (Abb. 4.12) zeigt sich die größte Differenz für die Massenspur m/z 77. Bei den endständigen Alkoholen dominiert dieses Fragment neben den zu erwartenden Massenspuren m/z 46 und m/z [M-46] das Spektrum.

Die Erklärung hierfür wurde bereits durch den in Abbildung 4.9 dargestellten Mechanismus gegeben. Nicht schlüssig geklärt werden konnte das, wenn auch geringe Auftreten der Massenspur m/z 77 in den Spektren der endständigen Nitrate.

Die Tendenz zur Abspaltung eines Nitrations mit m/z 62 ist bei den Verbindungen mit primärer Alkoholgruppe deutlich größer als bei primären Nitratgruppen. Dies lässt sich durch den induktiven Effekt des Alkylrestes erklären. Der Bindungsbruch zwischen dem Nitration und dem Restmolekül erfolgt bei einem sekundären Kohlenstoffatom mit Alkylsubstitution deutlich einfacher als bei einem primären Kohlenstoff. Zudem ist die Fragmentstabilisierung deutlich begünstigt.

Die Darstellungen in Abbildung 4.10 und 4.12 unterstreichen einen weiteren Sachverhalt, welcher bei der Betrachtung einzelner Spektren nicht erkennbar ist. Trotz einer Zunahme der alternativen Fragmentierungsreaktionen mit der Molekülkettenlänge und einer damit verbundenen Abnahme des Nitritions nimmt der prozentuale Anteil der Massenspur [M-46] zu. In Abbildung 4.13 wird die Zunahme des detektierten Alkoxyfragments unter Berücksichtigung der Abnahme des Nitritions in Abhängigkeit von der Molekülkettenlänge dargestellt.

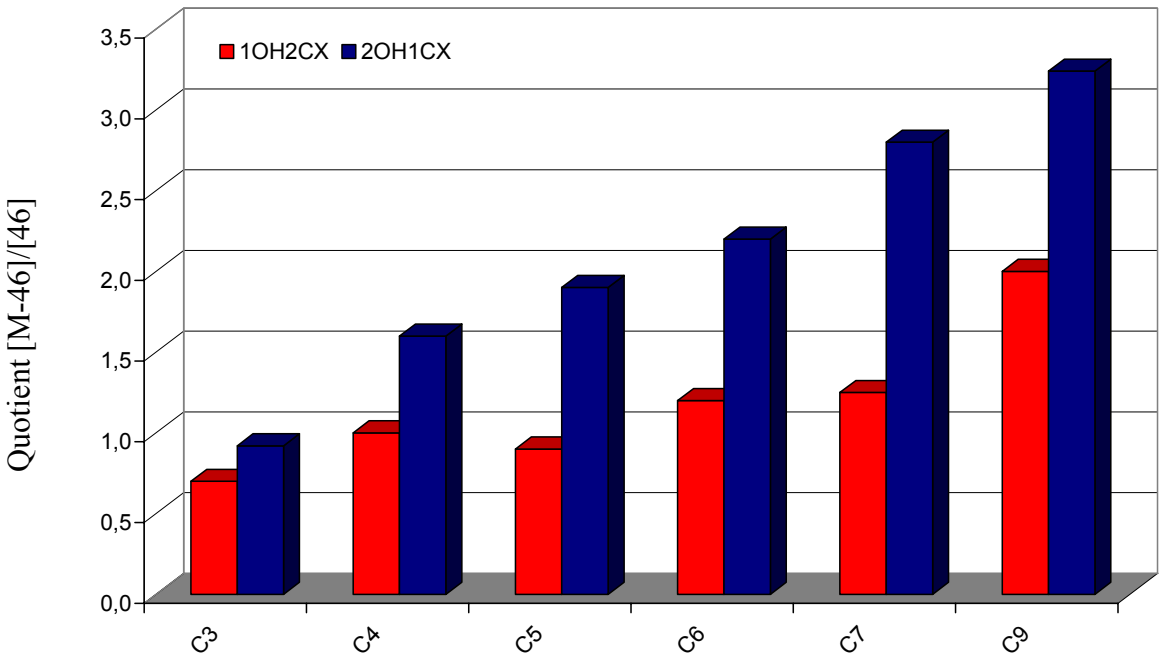


Abbildung 4.13: Zunahme der Alkoxyintensität mit der Molekülgröße bei abnehmender Intensität der Nitritionen

Deutlich zeigt sich der Anstieg sowohl bei Verbindungen der Form 2OH1CX wie auch bei Verbindungen der Form 1OH2CX. Für den betrachteten Kohlenstoffbereich ist die Erklärung naheliegend: Mit zunehmender Kettenlänge kann die bei einer Fragmentierung entstehende Ladung besser verteilt bzw. stabilisiert werden. Hierdurch wird bei der Reaktion des Probenmoleküls mit einem niederenergetischen Elektron die Bildung eines geladenen Alkoxyfragments gestärkt, was zwangsläufig die Reduktion der Nitritionenausbeute mit sich bringt.

Für die Analyse der nicht-endständigen und verzweigten, vicinalen Verbindungen bietet es sich zunächst an, die Spektren innerhalb einer Gruppe mit gleicher Kohlenstoffanzahl gegenüber zu stellen, und so stellungsspezifische Verhaltensmuster herauszuarbeiten.

Abschließend werden die Spektren der nicht vicinalen Verbindungen vorgestellt. Da die Synthese dieser Standards nur in Einzelfällen erfolgreich war, steht lediglich eine eingeschränkte Anzahl an Verbindungen zur Analyse zur Verfügung. Allgemeingültige Aussagen zum Fragmentierungsverhalten dieser Verbindungen werden hierdurch extrem erschwert.

4.2.3.2 ECNI-Spektren von C5-Hydroxyalkylnitraten [MW 149,2 g/mol]

Zur Analyse der Fragmentierungsmuster wurden die Spektren von zwölf C5-Hydroxyalkylnitraten herangezogen. Cyclische und ungesättigte Verbindungen wurden bei der Analyse nicht mit einbezogen.

Die im vorangegangenen Kapitel herausgearbeiteten Unterschiede im Fragmentierungsmuster von endständigen Hydroxyalkylnitraten können anhand der Spektren von 1-Hydroxy-2-nitrooxy-pentan (Abbildung. 4.14) und 2-Hydroxy-1-nitrooxy-pentan (Abbildung 4.15) nochmals im Einzelnen bestätigt werden.

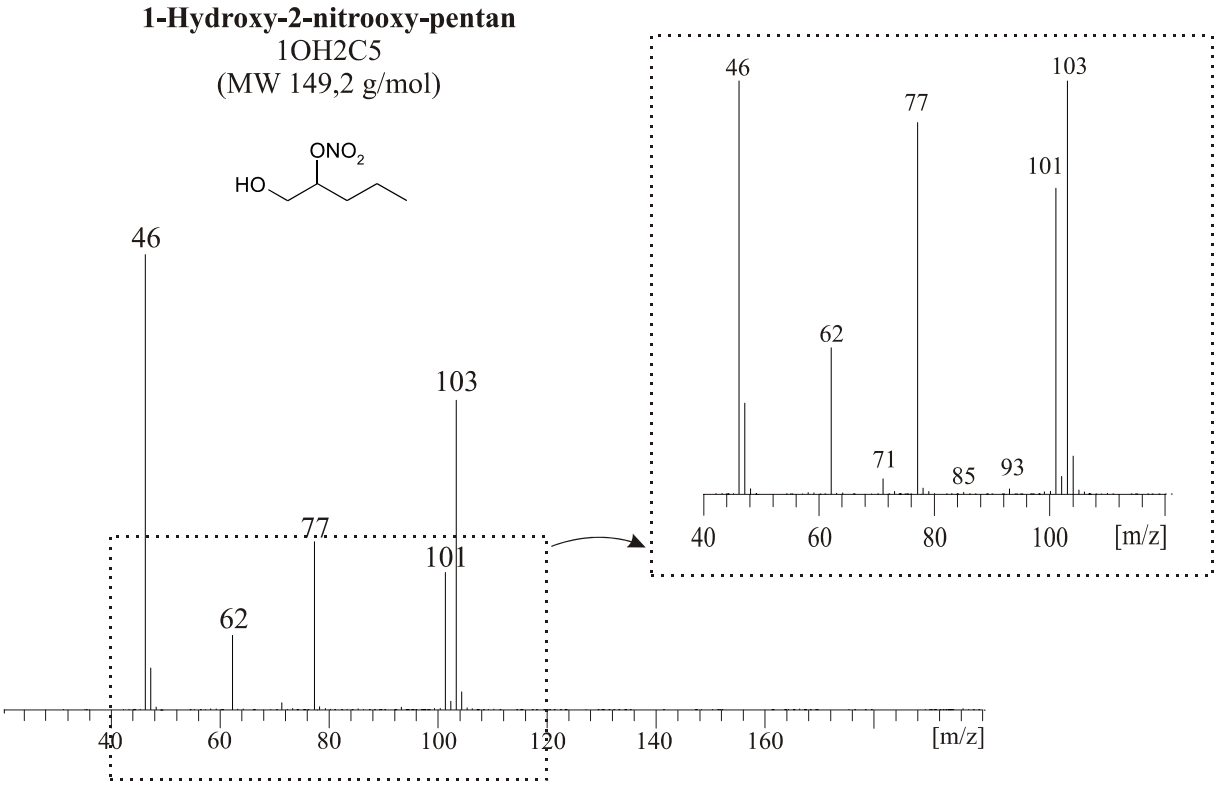


Abbildung 4.14: ECNI–Massenspektrum von 1-Hydroxy-2-nitrooxypentan (1OH2C5)

Die Abspaltung von NO_2 beziehungsweise von H_2/NO_2 (Reaktion 4.8) führt für C5-Hydroxyalkylnitrate zu einem Alkoxyfragmentsignal mit m/z 103 beziehungsweise m/z 101.

Des Weiteren finden sich in den Spektren neben der Massenspur des Nitritions m/z 46 auch wie zu erwarten die Massenspur m/z 62, welche dem Nitration entspricht.

Analog zur Darstellung von 1OH2C6 in Abbildung 4.7 tritt im Spektrum von 1OH2C5 ein weiteres, prägnantes Signal mit m/z 77 auf, welches durch die Umlagerungs-Spaltreaktion in Abbildung 4.8 bereits hinreichend aufgeklärt wurde.

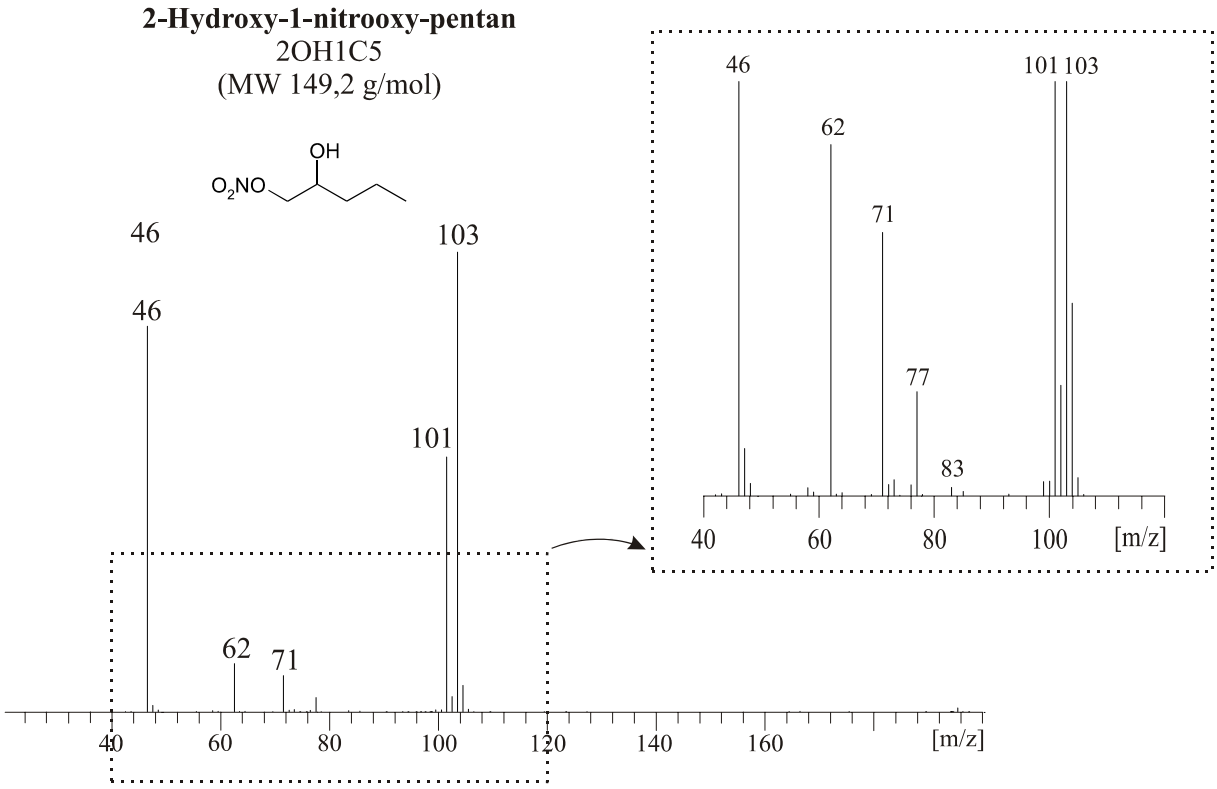


Abbildung 4.15: ECNI–Massenspektrum von 2-Hydroxy-1-nitrooxy-pentan (2OH1C5)

Im Spektrum von 2OH1C5 findet sich zudem ein Fragment mit m/z 71, welches dem Signal m/z 85 im Spektrum von 2OH1C6 entspricht und somit durch eine sekundäre α-Spaltung des Alkoxyfragments (analog siehe Abbildung. 4.11) erklärt werden kann.

Abbildungen 4.16 und 4.17 stellen die Spektren der endständigen C5-Hydroxyalkylnitrate dar, welche sich lediglich durch eine Verzweigung im Kohlenstoffrest des Moleküls von den Hydroxylkylnitraten 2OH1C5/1OH2C5 unterscheiden.
Wie zu erwarten finden sich in diesen Spektren einige der bereits bekannten Fragmentsignalen von endständigen Hydroxyalkylnitraten. Dominierend sind die Massenspur m/z 46 des Nitritions und das Signal des C5-Alkoxyfragments m/z 103. Ebenso finden sich die bereits bekannten Massenfragmente m/z 77 (siehe Reaktion 4.9) und m/z 71 (siehe Abbildung 4.11).
Der Isopropylrest des Moleküls führt jedoch auch zu deutlichen Abweichungen von den Spektren der entsprechenden, unverzweigten C5-Verbindungen.

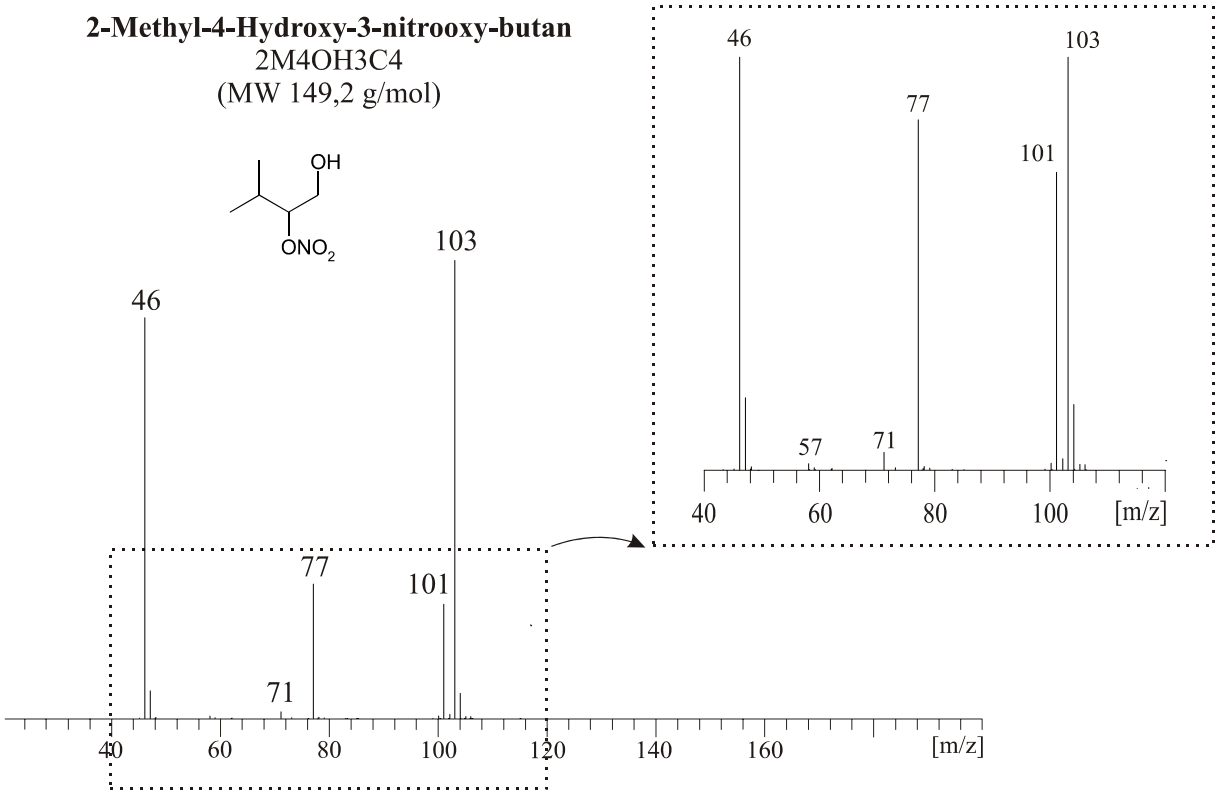


Abbildung 4.16: ECNI–Massenspektrum von 2-Methyl-4-hydroxy-3-nitrooxy-butan (2M4OH3C4)

Die Abspaltung des Nitrations (m/z 62) wird bei 2M3OH4C4 signifikant unterbunden, bei 2M4OH3C4 lässt sich die Massenspur lediglich im Untergrund beobachten. Der Erklärung hierfür liefert der positive, induktive Effekt des Isopropylrestes, welcher einen destabilisierenden Einfluss in Bezug auf die Nitratabspaltung ausübt.

Eine weitere Auffälligkeit stellt das Fragment m/z 57 im Spektrum von 2M3OH4C4 dar. Diese Massenspur würde im Spektrum von 2OH1C4 nicht weiter für Verwirrung sorgen, entspricht sie doch dem Fragment, welches durch die sekundäre α-Spaltung des stabilisierten C4-Alkoxyfragmentes gebildet wird (analog Abbildung 4.11). In Abbildung 4.17 findet sich wie erwartet das entsprechende C5-Signal bei m/z 71 – aber auch das um 14 Einheiten geringere Signal m/z 57. Auch hierfür kann der Isopropylrest des Moleküls verantwortlich gemacht werden. Durch die Alkylkettenverzweigung kann es zur Bildung von sekundären Carboniumionen beziehungsweise –radikalen kommen, welche eine deutlich höhere Bildungstendenz als ihre primären Vertreter aufweisen. Hierdurch wäre die Bildung eines C_3H_5O-Fragmentes mit m/z 57 denkbar.

Nicht ausgeschlossen werden kann die Wanderung der Isopropylgruppe im Molekül, wodurch die Bildung des Fragments m/z 77 in Abbildung 4.17 erklärt werden könnte, da es hierdurch zur Bildung einer „1OH2CX“ artigen Verbindung kommen würde.

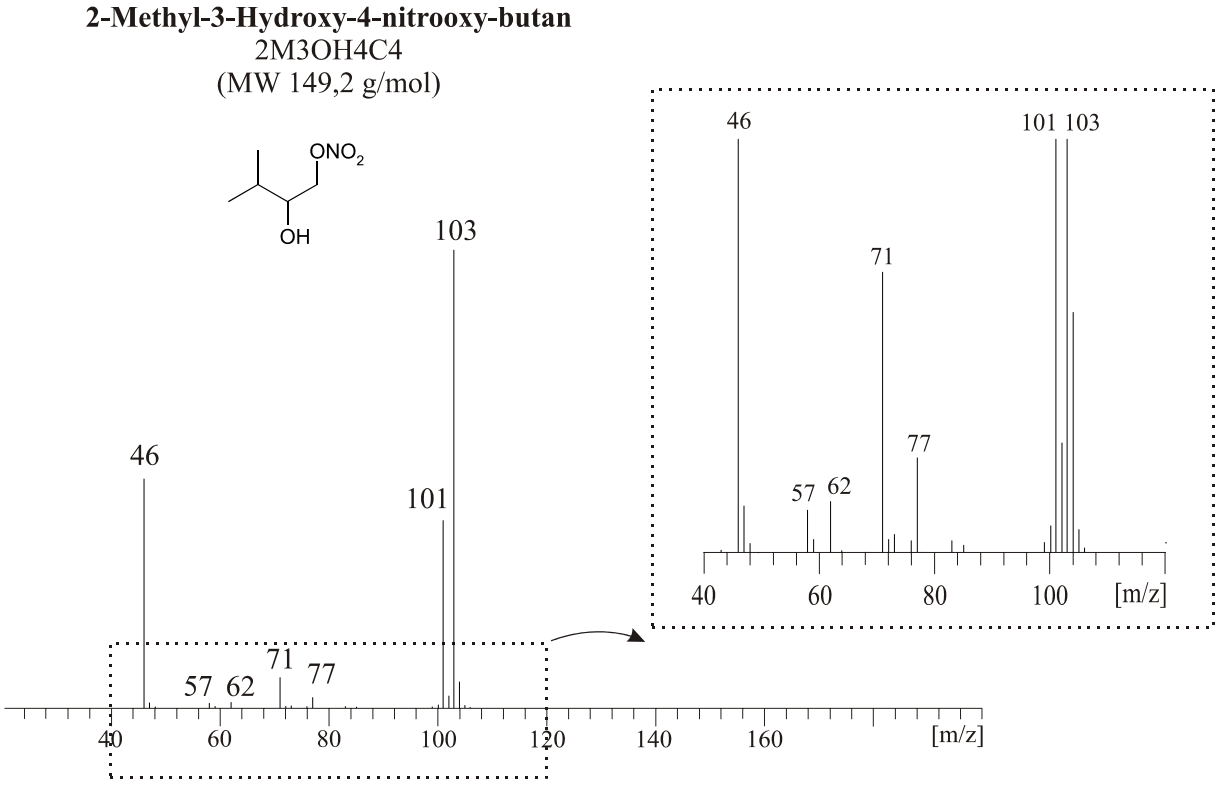


Abbildung 4.17: ECNI–Massenspektrum von 2-Methyl-3-hydroxy-4-nitrooxy-butan (2M3OH4C4)

2-Methyl-1-hydroxy-2-nitrooxy-butan und 2-Methyl-2-hydroxy-1-nitrooxy-butan sind zwei weitere, endständige Hydroxyalkylnitrate, welche eng mit den bereits besprochenen C5-Verbindungen (Abbildung 4.14-4.17) verbunden sind. Die Spektren sind in Abbildung 4.18 und 4.19 wiedergegeben.

Die Verzweigung der Alkylkette befindet sich bei 2-Methyl-1-hydroxy-2-nitrooxy-butan (2M1OH2C4) am gleichen Kohlenstoffatom wie die Nitrooxygruppe. Dies führt bei Abspaltung des Nitritions zu einer Destabilisierung des Alkoxyrestmoleküls, welches sich in der abgeschwächten Intensität des Alkoxyfragmentsignals m/z 103 widerspiegelt. Eine Stabilisierung durch H_2/NO_2 Abspaltung spielt zudem eine sehr untergeordnete Rolle. Dies konnte bei den bisher besprochenen Verbindungen in diesem Ausmaß noch nicht beobachtet werden. Eine Umlagerung mit anschließender Spaltung des Moleküls analog dem in

Abbildung 4.8 dargestellten Mechanismus findet statt (m/z 77), jedoch bei weitem nicht mit der Ausbeute, wie sie beispielsweise für 1OH2C5 beobachtet werden konnte.

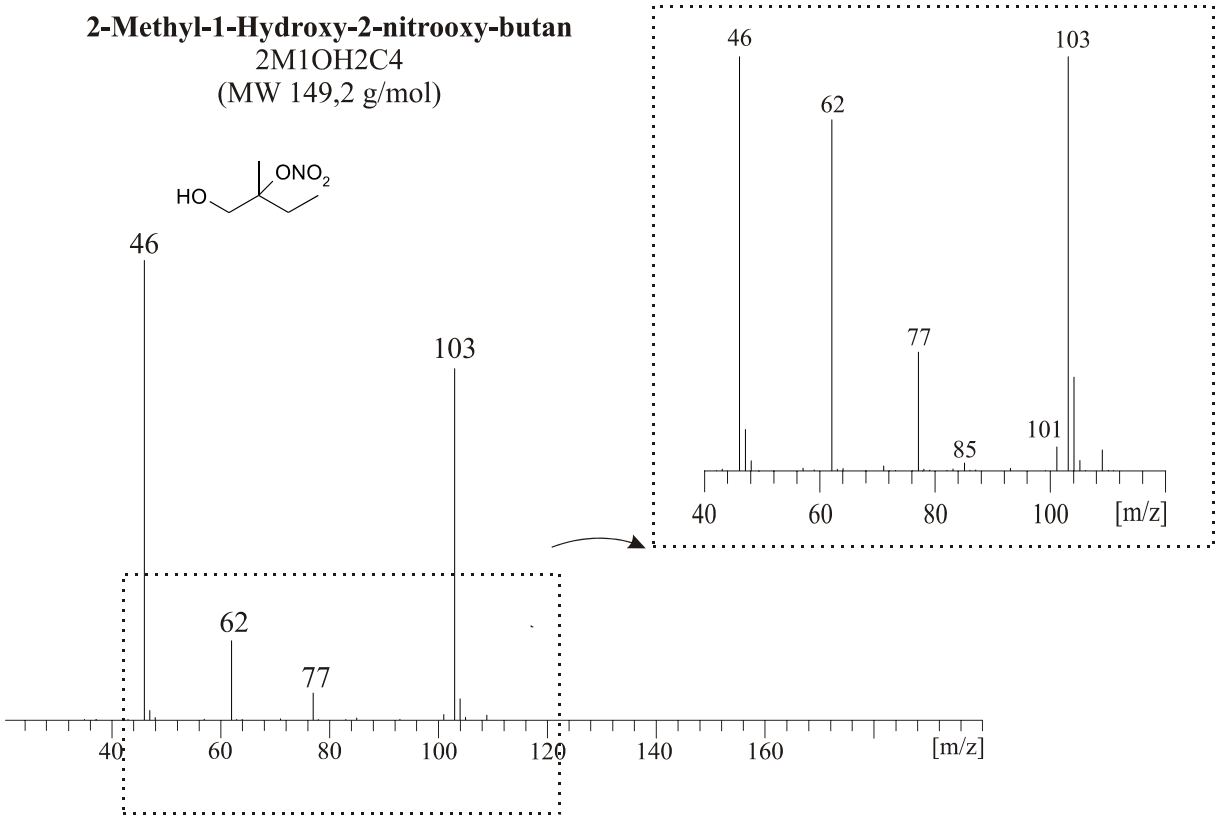


Abbildung 4.18: ECNI–Massenspektrum von 2-Methyl-1-hydroxy-2-nitrooxy-butan (2M1OH2C4)

Noch weniger prägnant als das Spektrum von 2-Methyl-1-hydroxy-2-nitrooxy-butan (2M1OH2C4) stellt sich das Spektrum von 2-Methyl-2-hydroxy-1-nitrooxy-butan 2M2OH1C4 in Abbildung 4.19 dar. In diesem Molekül befindet sich die Nitrooxygruppe endständig im Molekül, die Verzweigung der Alkylkette sitzt am benachbarten Kohlenstoffatom, an welches auch die Hydroxygruppe gebunden ist. Auch hier kann keine Stabilisierung des Alkoxyfragments durch zusätzliche H_2-Abspaltung beobachtet werden (m/z 101), vielmehr kommt es zur Ausbildung eines Fragmentes m/z 104, welches der Anlagerung von Wasserstoff an das Alkoxyfragment entspricht. Die Abwesenheit der Massenspur m/z 71 spricht für Sekundärfragmentierungen, welche zu Fragmenten mit Massenspuren kleiner m/z 46 führen. Tatsächlich kann bei genauer Betrachtung des fraglichen Bereiches ein Signal m/z 43 detektiert werden, welches aller Wahrscheinlichkeit nach dem Fragment C_2H_3O entspricht.

Massenspuren kleiner m/z 40 wurden in dieser Arbeit nicht detektiert, sie liegen außerhalb des verwendeten Scanbereiches.

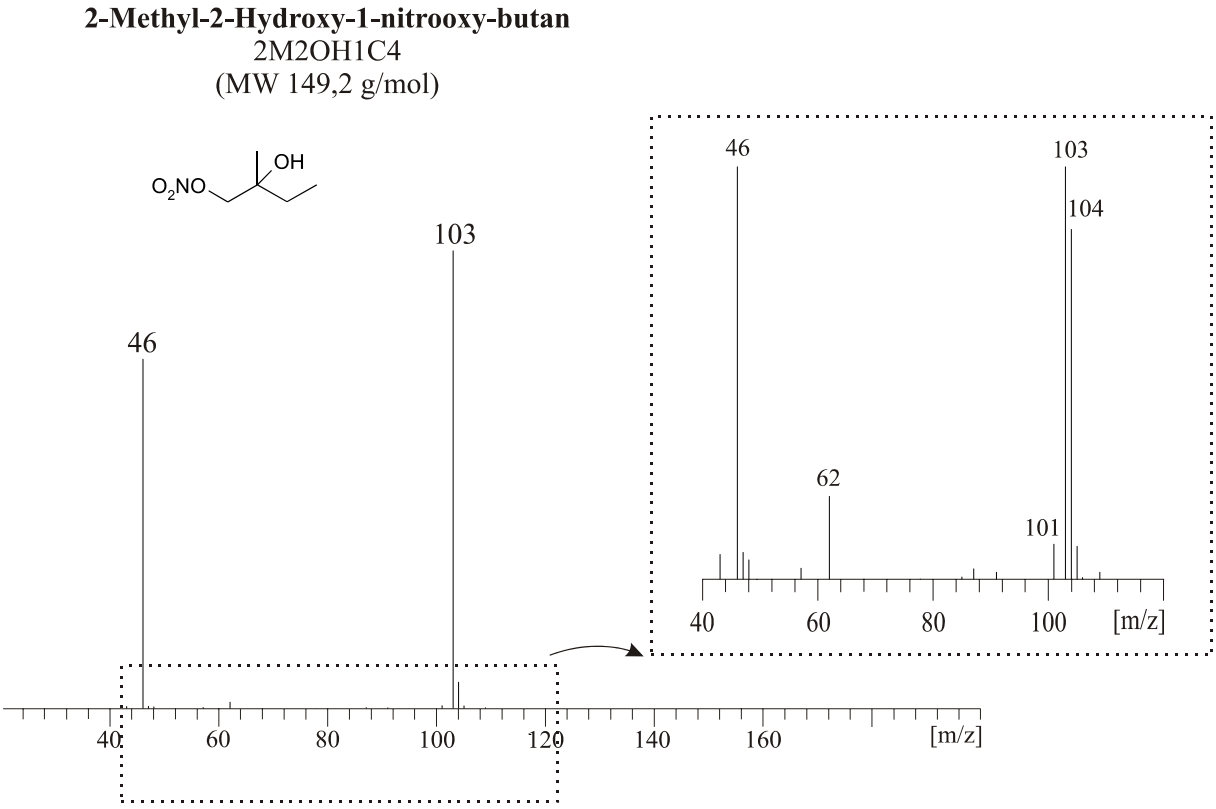


Abbildung 4.19: ECNI–Massenspektrum von 2-Methyl-2-hydroxy-1-nitrooxy-butan (2M2OH1C4)

Die Auswirkung einer Verzweigung des Kohlenstoffgerüsts auf die Fragmentstabilisierung in Abhängigkeit von deren Position im Molekül trat beim Spektrenvergleich von Verbindungen der Form 2OH1CX/1OH2CX bzw. YM2OH1CX/YM1OH2CX deutlich in den Vordergrund. Diese Abhängigkeit soll abschließend zur Betrachtung der vicinalen, endständigen C5-Hydroxyalkylitrate nochmals graphisch zusammengefasst werden. In Abbildung 4.20 sind die Verhältnisse von [M-46 (+1/-2)] zu 46 für die drei analysierten Verbindungspaare aufgetragen. Je größer der Quotient ist, desto stabiler ist das gebildete Alkoxyfragment.

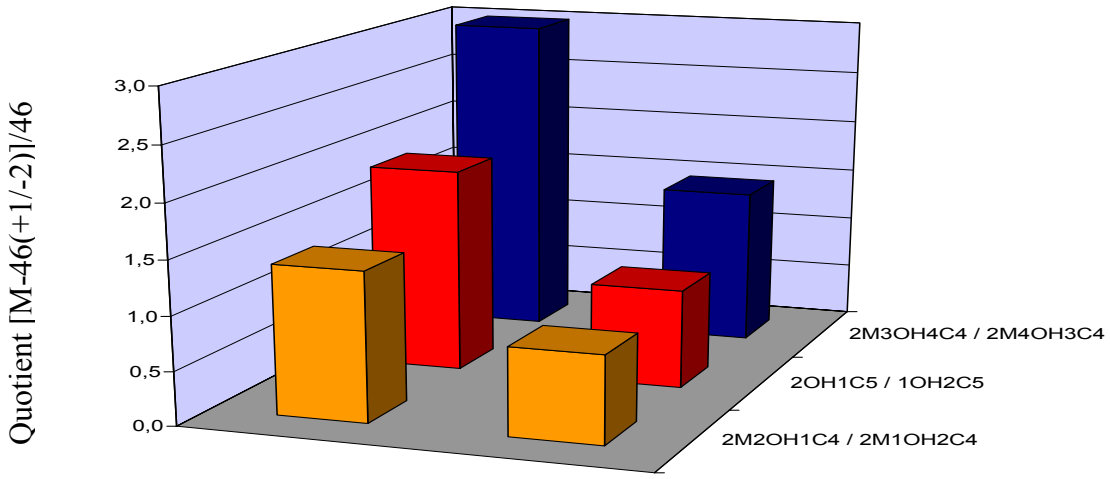


Abbildung 4.20: Abhängigkeit der Stabilität von Alkoxyfragmenten [M-46(+1/-2)] von der Position der Molekülkettenverzweigung

Eine Verzweigung in unmittelbarer Umgebung eines heteroatomsubstituierten Kohlenstoffs führt zu einer deutlichen Destabilisierung des Alkoxyfragments, die Zahl der stabilen Grenzstrukturen wird verringert. Verzweigungen im Bereich der unsubstituierten Kohlenwasserstoffkette des Moleküls sind der Ladungsstabilisierung zuträglich und führen somit zur verstärkten Bildung des zu detektierenden Alkoxyfragments.

Zum Abschluss der Analyse von vicinalen C5-Hydroxyalkylnitraten werden die Spektren der nicht-endständigen, unverzweigten Verbindungen 3-Hydroxy-2-nitrooxy-pentan I/II (3OH2C5 I/II) und 2-Hydroxy-3-nitrooxy-pentan I/II (2OH3C5 I/II) analysiert.
Da keine signifikanten Unterschiede in den Spektren von 3-Hydroxy-2-nitrooxy-pentan I (3OH2C5I) und 3-Hydroxy-2-nitrooxy-pentan II (3OH2C5II) beobachtet werden können, wird an dieser Stelle stellvertretend für beide Verbindungen lediglich das Spektrum von 3-Hydroxy-2-nitrooxy-pentan II (3OH2C5II) dargestellt und analysiert, das Spektrum von 3-Hydroxy-2-nitrooxy-pentan I (3OH2C5I) findet sich im Anhang.

Die dominierenden Massenspuren des Nitritions m/z 46 sowie des Alkoxyfragmentes m/z 103 treten in den Spektren in Abbildung 4.21 – 4.23 in gleichem Umfang auf. Zudem treten in den Spektren die Nitratmassenspur m/z 62 sowie ein Fragmentsignal mit m/z 57 auf. Letzteres wurde bereits im Spektrum von 2-Methyl-3-hydroxy-4-nitrooxy-butan (2M3OH4C4) beobachtet und konnte durch eine sekundäre α-Spaltung des Alkoxyfragmentes erklärt werden (analog Abb.4.11), was zu einem C_3H_5O-Fragment mit m/z 57 führt.

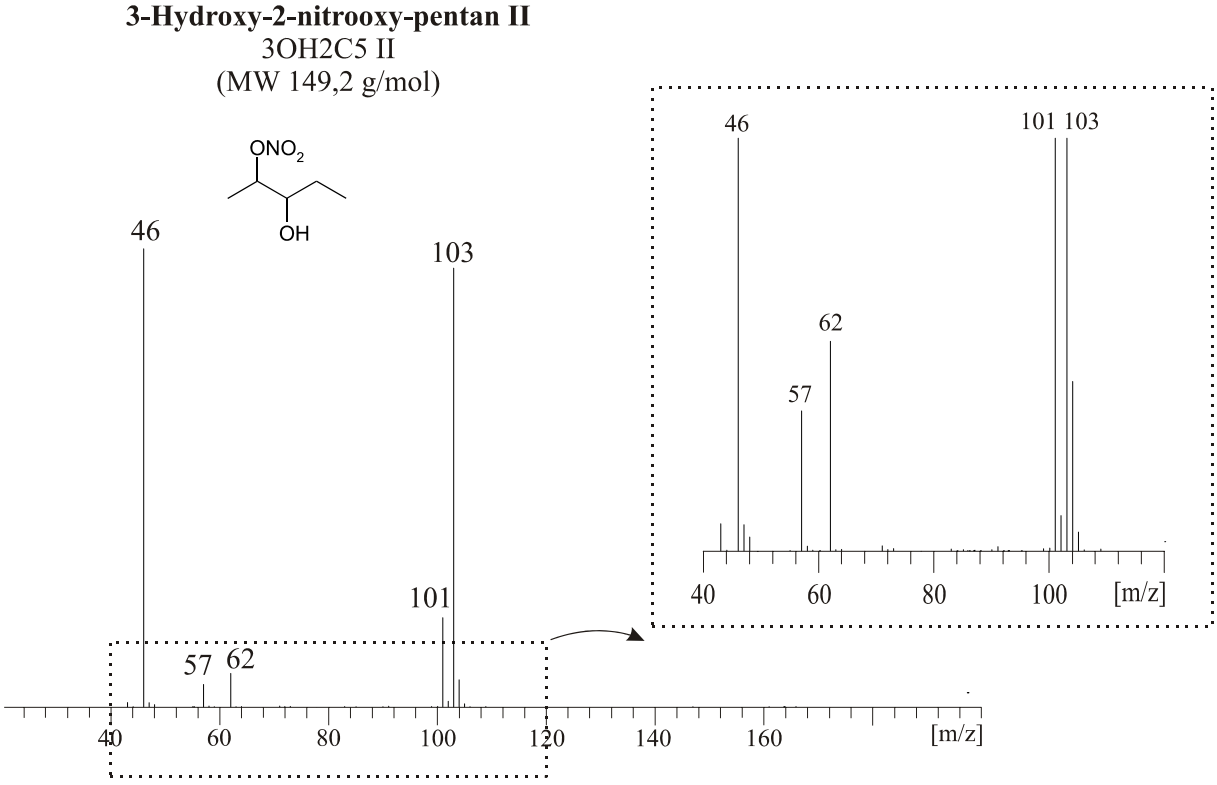


Abbildung 4.21: ECNI–Massenspektrum von 3-Hydroxy-2-nitrooxy-pentan II (3OH2C5 II)

Da sowohl bei 2OH3C5 wie auch bei 3OH2C5 ein Bindungsbruch zwischen den Heteroatom substituierten Kohlenstoffen erfolgen kann und es in Folge dessen bei beiden Verbindungen zur Ausbildung eines C_3H_5O-Fragmentes mit m/z 57 kommt, ist das Auftreten dieses Signals in allen drei abgebildeten Spektren nicht weiter verwunderlich. Des Weiteren findet sich in allen Abbildungen die Massenspur m/z 43, welche bereits im Spektrum von 2M2OH1C4 beobachtet wurde und als C_2H_3O-Fragment identifiziert werden konnte.
Im direkten Vergleich der Abbildungen 4.21 – 4.23 fällt neben der deutlich unterschiedlichen Ausprägung der Signale m/z 43, m/z 57 und m/z 62 ein weiteres Signal mit m/z 91 auf, welches vordergründig bei den 2-Hydroxy-3-nitrooxy-pentanen auftritt.

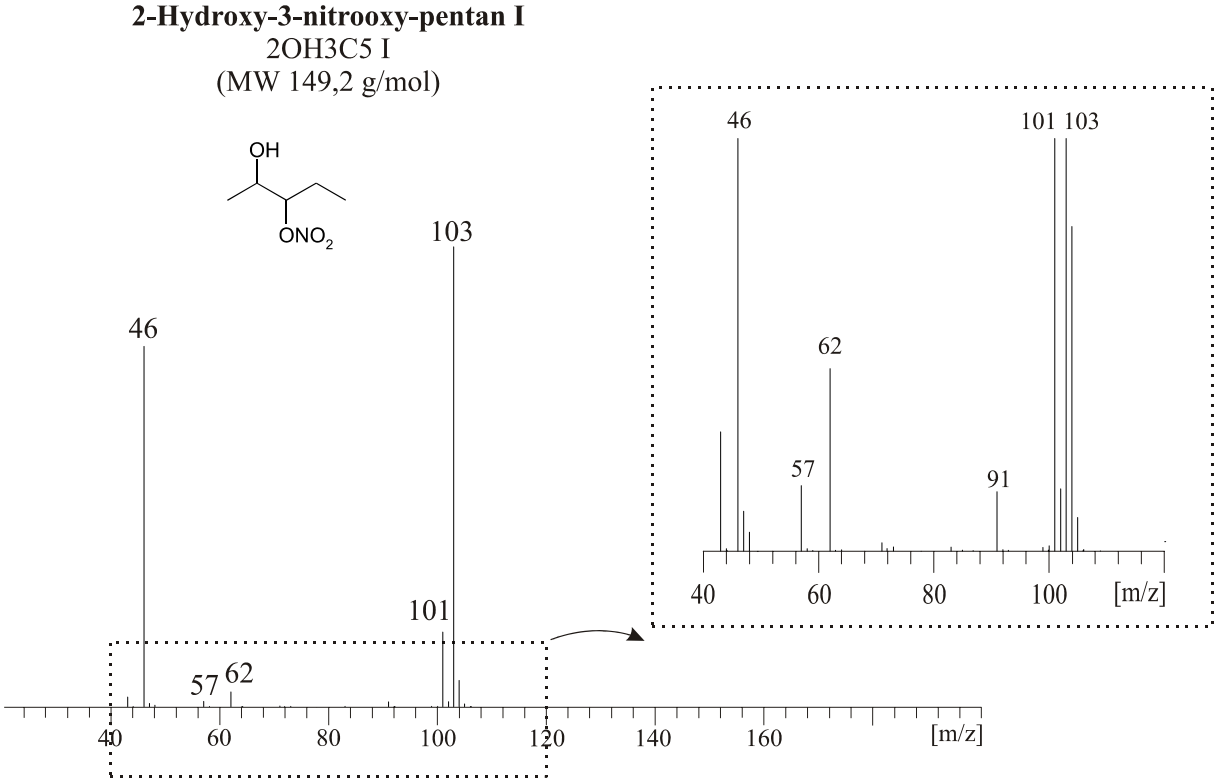


Abbildung 4.22: ECNI–Massenspektrum von 2-Hydroxy-3-nitrooxy-pentan I (2OH3C5 I)

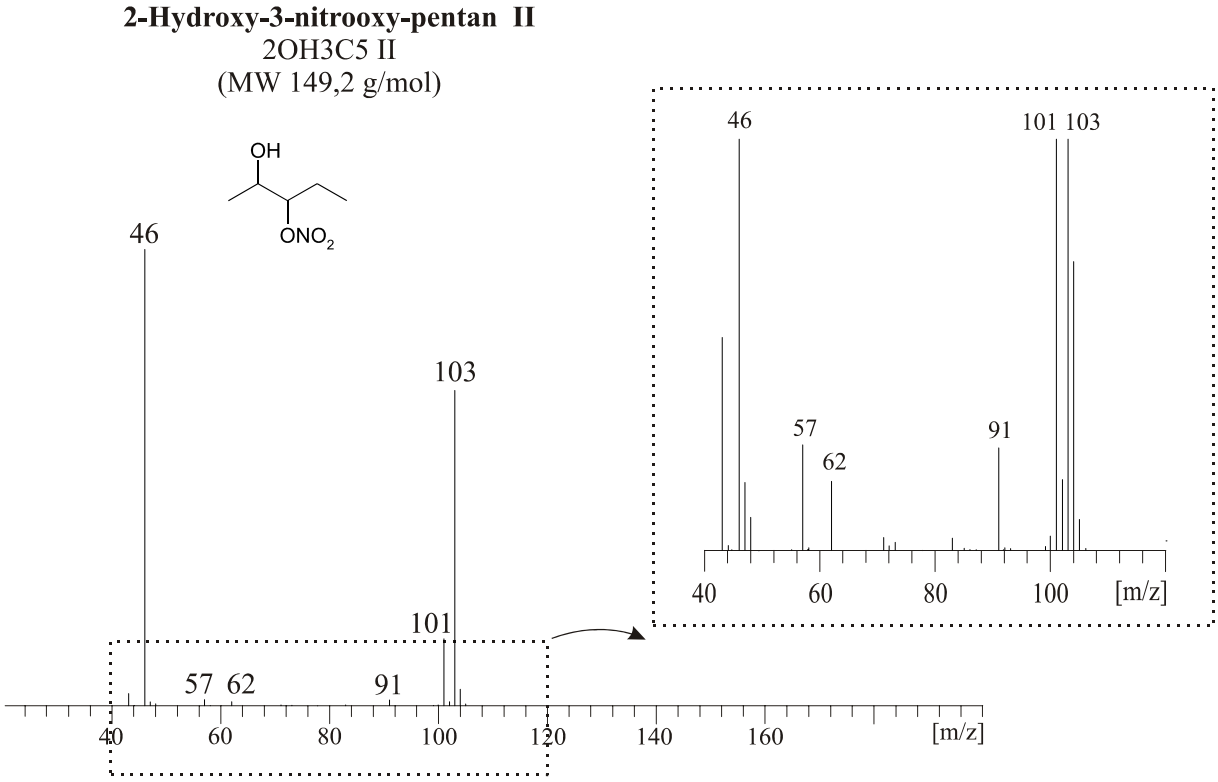


Abbildung 4.23: ECNI–Massenspektrum von 2-Hydroxy-3-nitrooxy-pentan II (2OH3C5 II)

Hierbei handelt es sich sehr wahrscheinlich um ein Spaltfragment, welches aus einer Umlagerung mit 5-gliedrigen Übergangszustand analog zu Abbildung 4.9 zustande kommt. Für 2OH3C5 wäre eine Umlagerung wie folgt denkbar:

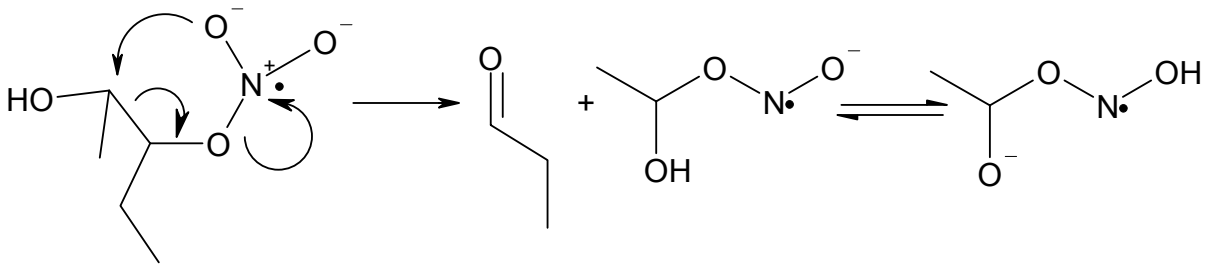


Abbildung 4.24: Mögliche Bildung des Fragments m/z 91 durch Umlagerung von 2OH3C5 über einen fünfgliederigen Übergangszustand

Die unterschiedlich starke Ausprägung des Fragments m/z 91 in den Spektren von 2OH3C5 I und 2OH3C5 II kann möglicherweise durch die räumliche Anordnung der Substituenten erklärt werden.

Die folgende Abbildung gibt die prozentuale Fragmentzusammensetzung der C5-Hydroxyalklnitrate im Überblick wieder. Die Anordnung der Verbindungen erfolgte hierbei nach abnehmender Intensität der Massenspur 101. Es handelt sich hierbei um die Alkoxyfragmentspur, welche durch eine zusätzliche H_2-Abspaltung stabilisiert wird. Die Bildung von H_2/NO_2 wurde bereits eingangs bei der Vorstellung der Hauptfragmente in Organonitratspektren vorgestellt. Diese Fragmentierung findet sich in erster Linie bei Molekülen mit endständiger Nitratgruppe. Die Abfolge in Abbildung 4.25 entspricht somit zugleich der Stellung der Nitratgruppe im Molekül, wobei C5-Verbindungen mit einer Verzweigung an der funktionellen Gruppe am Ende zu finden sind.

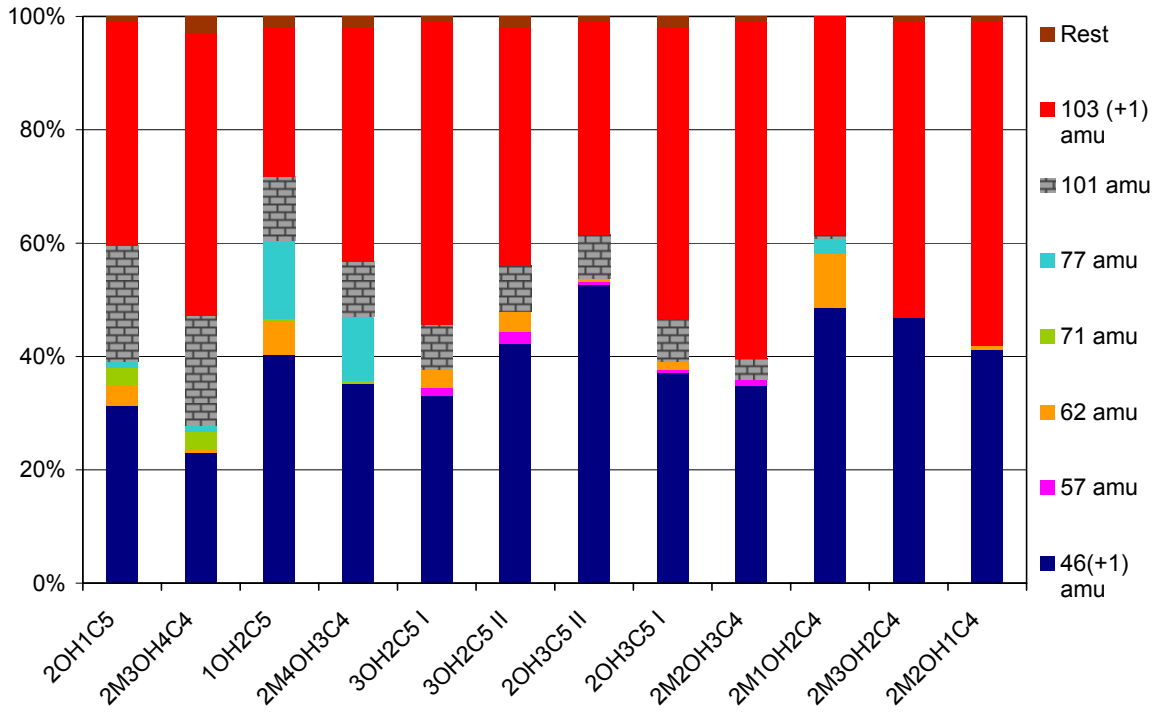


Abbildung 4.25: Graphische Übersicht der prozentualen Fragmentzusammensetzung von C5-Hydroxyalkylnitraten

Bei Hydroxyalkylnitraten mit nichtendständiger Position der Nitrooxygruppe findet sich die Stabilisierung durch H_2-Abspaltung ebenfalls, jedoch in deutlich abgeschwächter Form. Nicht anzutreffen ist die Massenspur [M-48] bei 2M2OH1C4 und 2M3OH2C4. Durch die unmittelbare Nähe zur Verzweigung des Kohlenstoffgerüsts führt die zusätzliche Abspaltung von H_2 zu einem instabilen Molekülrest.

Unbekannte in der prozentualen Zusammensetzung sind die Massenspuren 57 und 71. Diese werden durch die bereits erwähnte $\alpha-$ Spaltung hervorgerufen. Der Unterschied von 14 Masseneinheiten erklärt sich durch unterschiedliche Positionen der Alkohol- beziehungsweise Nitrooxy-Gruppe im Molekül. Bei den endständigen Verbindungen kommt es durch α-Spaltung zur Ausbildung eines C_4H_7-Fragments, während die gleiche Reaktion bei nicht-endständigen Hydroxyalkylnitraten lediglich zur Abspaltung des analogen C3-Bruchstückes führen kann.

Für nicht-endständige Verbindungen ist der Sachverhalt etwas komplexer, da hier die Stabilisierung durch unterschiedliche räumliche Anordnung der Substituenten hinzukommt.

Basierend auf der Spektrenanalyse der C5-Hydroxyalkylnitrate lässt sich allgemein zusammenfassen, dass die Stabilisierung des Alkoxyions zunimmt, je endständiger die Nitrooxygruppe im Molekül positioniert ist. Eine Verzweigung des Molekülgerüsts in direkter Nachbarschaft zur funktionellen Gruppe schränkt die möglichen Grenzformen zur Ladungsverteilung ein. Sind keine Kohlenstoffatome, an denen ein Heteroatom gebunden ist, von der Verzweigung betroffen, kann es im Falle einer NO_2- beziehungsweise H_2/NO_2-Radikalabspaltung zur besseren Ladungsstabilisierung und somit zur Verstärkung des Signals [M-46(± 1/2)] kommen.

4.2.3.3 ECNI-Spektren von C6-Hydroxyalkylnitraten [MW 163,2 g/mol]

Die Abspaltung von NO_2 beziehungsweise von H_2/NO_2 (Reaktion 4.8) führt für C6-Hydroxyalkylnitrate zu einem Alkoxyfragmentsignal mit m/z 117 beziehungsweise m/z 115.

Die Spektren von 1-Hydroxy-2-nitrooxy-hexan (1OH2C6) und 2-Hydroxy-1-nitrooxy-hexan (2OH1C6) wurden bereits in Kapitel 4.2.3.1 dargestellt und diskutiert. Spektren der verzweigten Analoga 2-Methyl-5-hydroxy-4-nitrooxy-pentan (2M5OH4C5) und 2-Methyl-4-hydroxy-5-nitrooxy-pentan (2M4OH5C5) sind in Abbildung 4.26 und 4.27 wiedergegeben.

Neben den Massenspuren m/z 46 (+1), m/z 62 und m/z 117 (± 1/2) finden sich auch hier wie erwartet die Massenspuren m/z 77 (Umlagerung durch 5-gliedrigen Übergangszustand, siehe Abbildung 4.9) und m/z 85 (a-Spaltung des Alkoxyfragments, siehe Abbildung 4.11). Während bei dem Molekül mit endständiger Hydroxygruppe die Massenspur m/z 77 stärker ausgeprägt ist, kann in Abbildung 4.26 eine stärkere Ausprägung der Massenspur m/z 85 beobachtet werden. Dies entspricht den Erwartungen und steht im Einklang mit den Beobachtungen und Erklärungen, welche in Kapitel 4.2.3.1 für 1-Hydroxy-2-nitrooxy-hexan (1OH2C6) und 2-Hydroxy-1-nitrooxy-hexan (2OHC6) ausgearbeitet wurden.

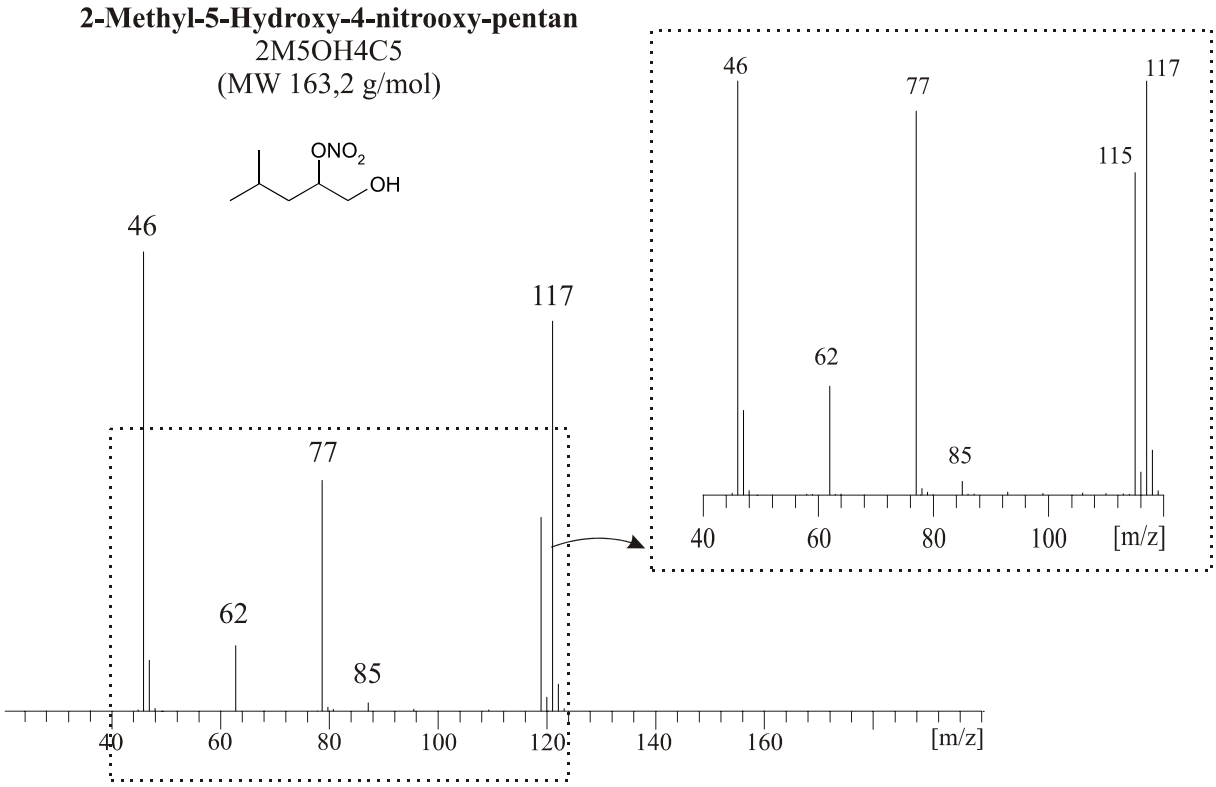


Abbildung 4.26: ECNI–Massenspektrum von 2-Methyl-5-hydroxy-4-nitrooxy-pentan (2M5OH4C5)

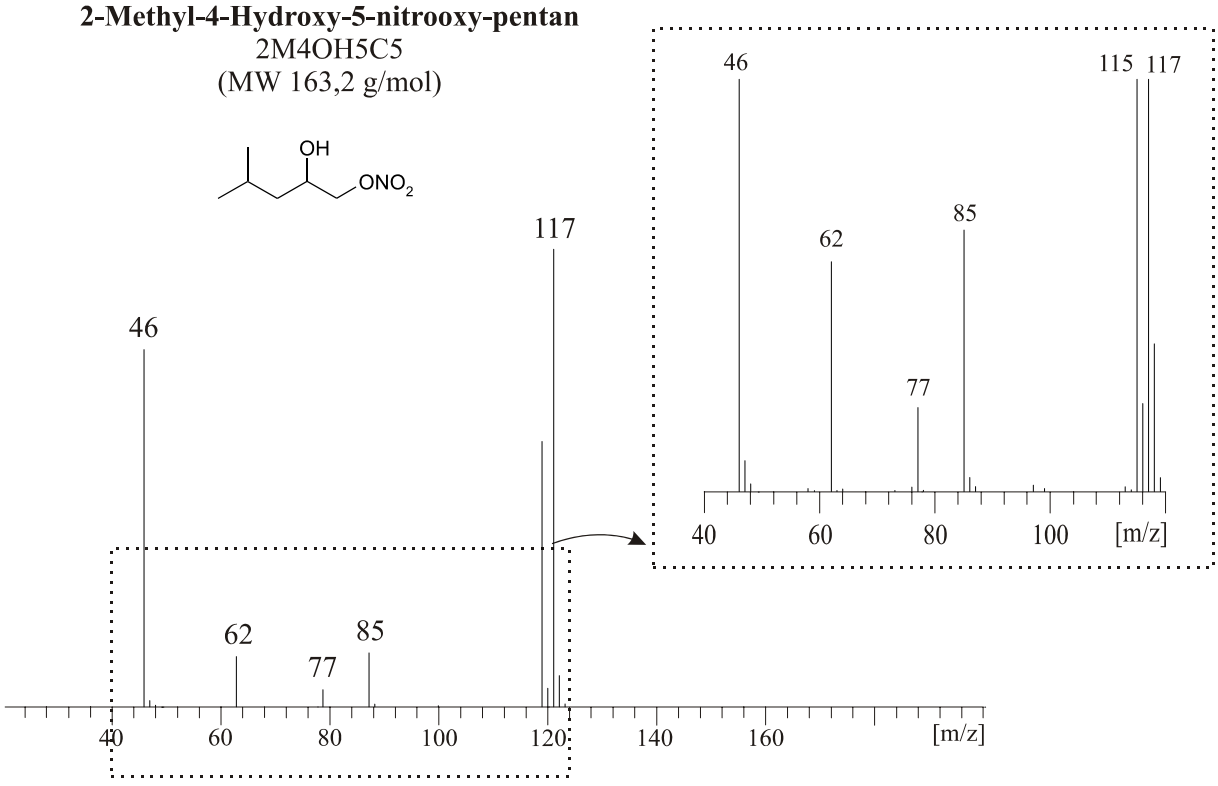


Abbildung 4.27: ECNI–Massenspektrum von 2-Methyl-4-hydroxy-5-nitrooxy-pentan (2M4OH5C5)

Abgesehen von einer unterschiedlich starken Ausprägung des Alkoxyfragmentes m/z 117, welche auf unterschiedliche Stabilisierung durch die sterische Anordnung in den Molekülen zurückgeführt werden könnte, entsprechen sich die Spektren von 2-Hydroxy-3-nitrooxy-hexan I/II (2OH3C6 I/II) weitestgehend. Auf die Darstellung von 2OH3C6 I kann deshalb verzichtet werden.

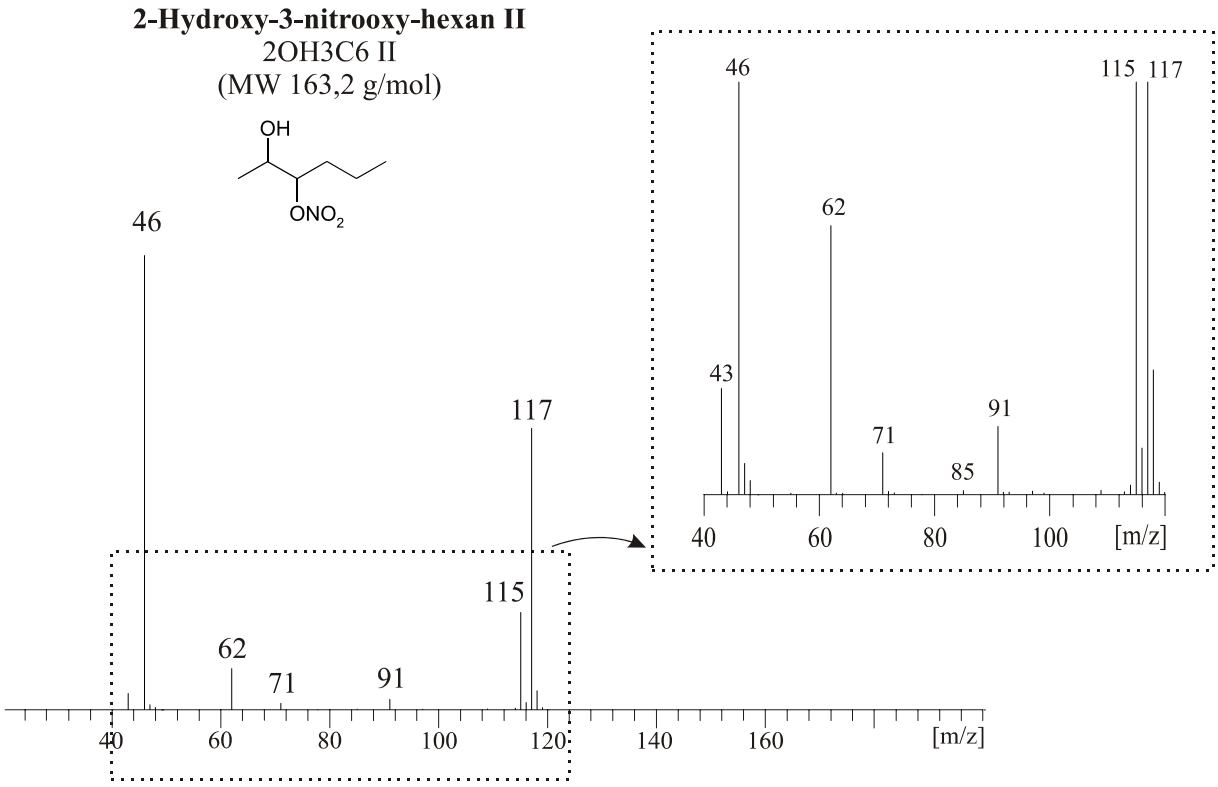


Abbildung 4.28: ECNI–Massenspektrum von 2-Hydroxy-3-nitrooxy-hexan II (2OH3C6 II)

Für 2OH3C5 wurde in Abbildung 4.24 ein 5-gliedriger Übergangszustand vorgeschlagen, welcher zu Ausbildung des Fragments m/z 91 führt. Das Auftreten dieses Fragments in den Spektren von 2-Hydroxy-3-nitrooxy-hexan bekräftigt diese Theorie, da auch hier das Signal m/z 91 gebildet wird.

2-Methyl-4-hydroxy-3-nitrooxy-pentan (2M4OH3C5) kann als weiterer Vertreter der Bindungsklasse 2OH3CX betrachtet werden und auch hier zeigt sich erwartungsgemäß das von der Kettenlänge unabhängige Signal m/z 91.

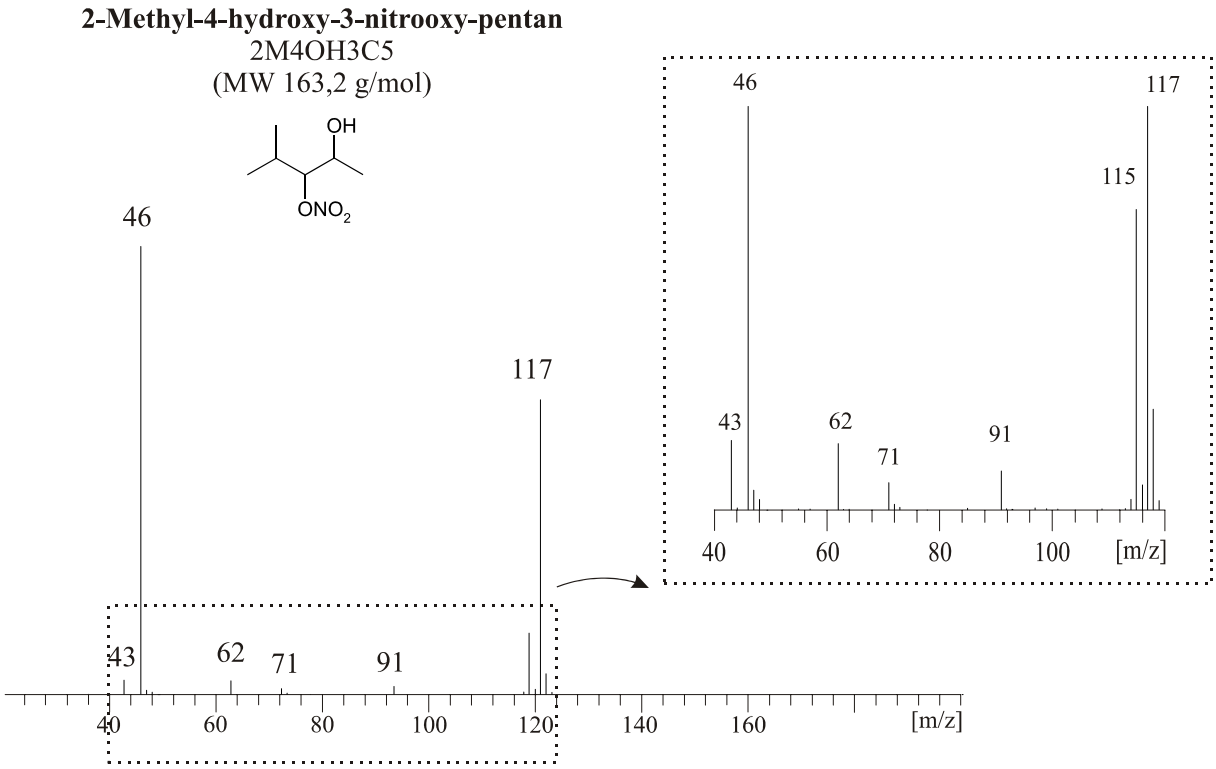


Abbildung 4.29: ECNI–Massenspektrum von 2-Methyl-4-hydroxy-3-nitrooxy-pentan (2M4OH3C5)

Da aus den Spektren der verbleibenden C6-Hydroxyalkylnitraten keine weiteren Erkenntnisse gewonnen werden können wird auf eine ausführliche Diskussion an dieser Stelle verzichtet. Die Spektren befinden sich im Anhang.

In Abbildung 4.30 ist die prozentuale Spektrenzusammensetzung der gemessenen C6-Hydroxyalkylnitrate analog der C5-Verbindungen nach abnehmender Intensität des Fragments mit m/z = [M-48(+1)] aufgetragen.

Die Massenspuren 71 und 85 entstehen durch α– Spaltung zur Nitrooxygruppe. Abhängig von der Position der funktionellen Gruppe im Molekül kommt es zur Ausbildung des Fragments mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 3, 4 beziehungsweise 5 Atomen. Diese Signale sind im folgenden Diagramm als eine Fragmentgruppe zusammengefasst (grüne Balken).

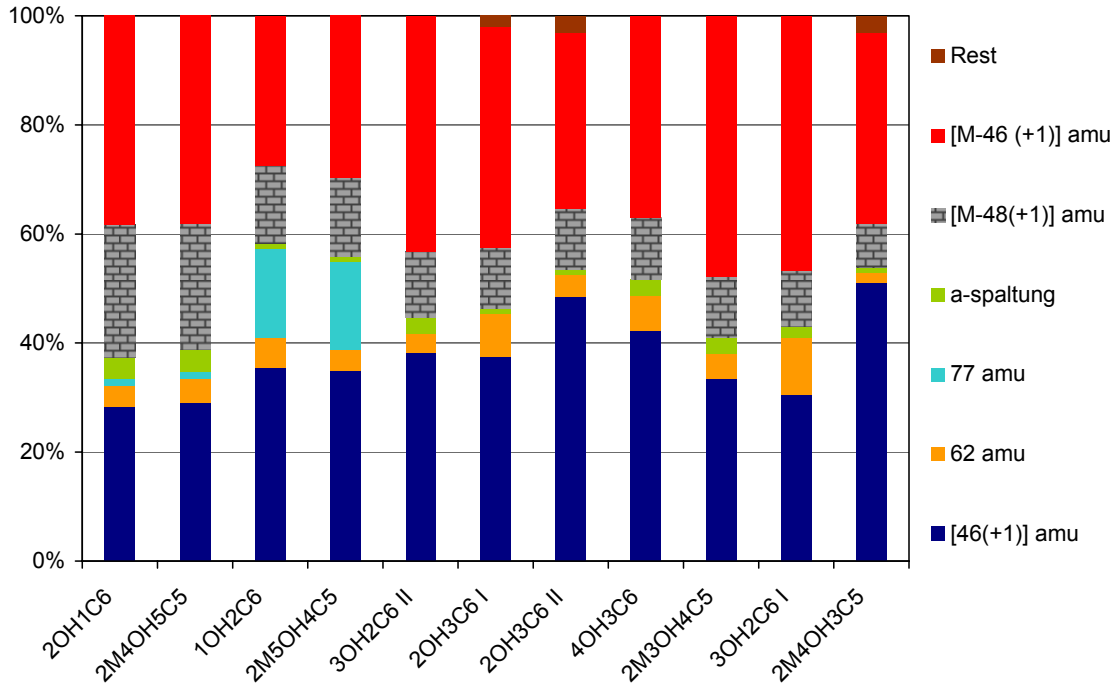


Abbildung 4.30: Graphische Übersicht der prozentualen Fragmentzusammensetzung von C6-Hydroxyalkylnitraten

Auch die Analyse der aufgenommenen Spektren von Hydroxyalkylnitraten mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen im Molekülgerüst bestätigt die bisher aufgestellten Thesen. Da keine weiteren Besonderheiten in den vorhandenen Spektren beobachtet werden können, wird auf die ausführliche Darstellung und Diskussion verzichtet (Spektren siehe Anhang).

4.2.3.4 ECNI-Spektren von nicht-vicinalen Hydroxyalkylnitraten

Die Synthese von nicht-vicinalen Hydroxyalkylnitraten gestaltet sich sehr schwierig (siehe Kapitel 3.1). Dennoch konnten einige wenige Verbindungen mittels HPLC aus den Synthesegemischen separiert werden. Die Massenspektren dieser Verbindungen weisen Fragmente auf, welche eine eindeutige Differenzierung von anderen Alkylnitratgruppen, wie beispielsweise den Dinitraten zulassen und in Verbindung mit dem Retentionsverhalten eine Zuordnung zur Gruppe der Hydroxyalkylnitrat ermöglichen.
Im Folgenden sind die Spektren von nicht-vicinalen C4-Hydroxyalkylnitraten dargestellt. Die Abspaltung von NO_2 beziehungsweise von H_2/NO_2 (Reaktion 4.8) führt für C4-Hydroxyalkylnitrate zu einem charakteristischen Alkoxyfragmentsignal mit m/z 89 beziehungsweise m/z 87, dies kann in Abbildungen 4.31-4.33 bestätigt werden.

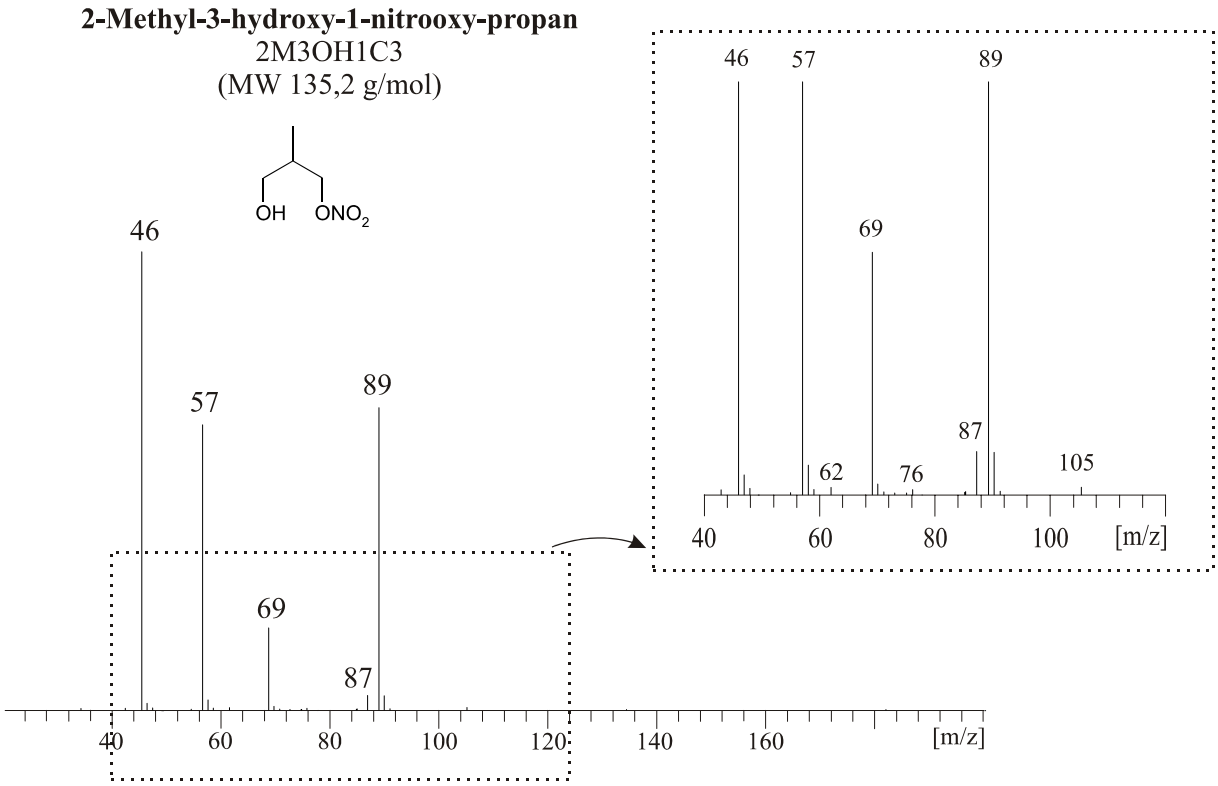


Abbildung 4.31: ECNI–Massenspektrum von 2-Methyl-3-hydroxy-1-nitrooxy-propan (2M3OH1C3)

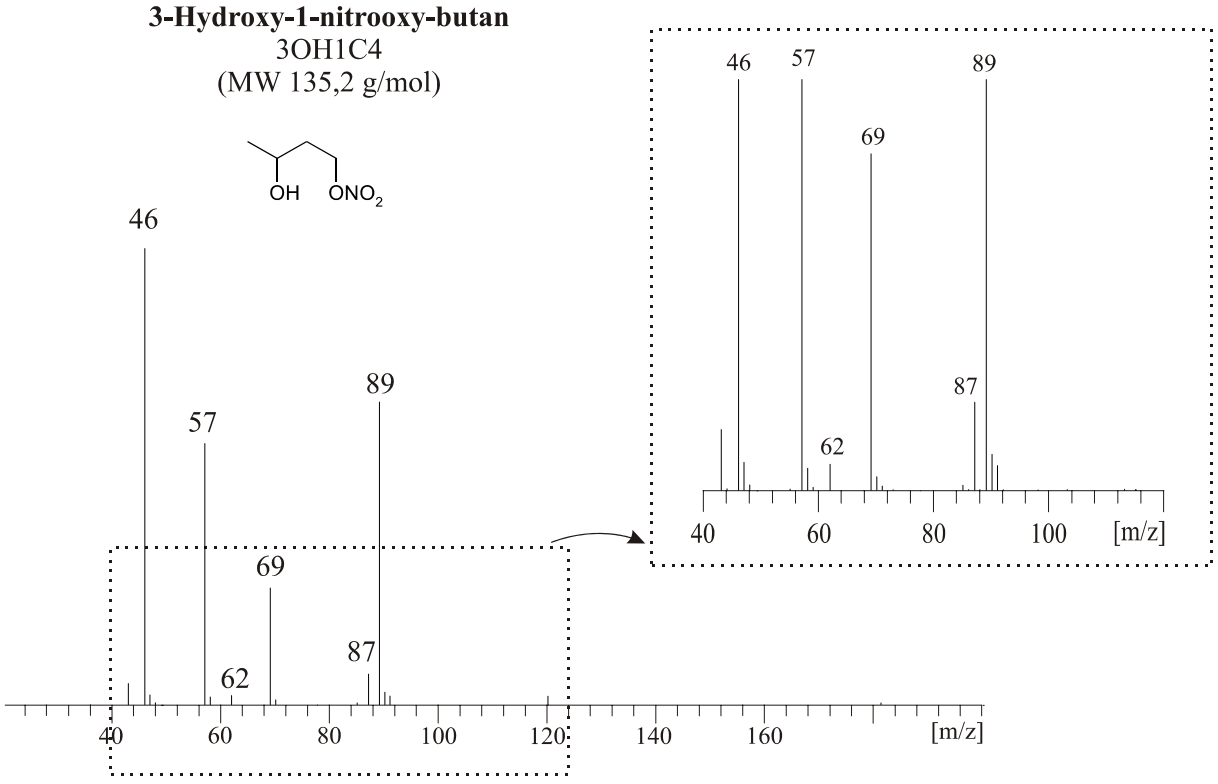


Abbildung 4.32: ECNI–Massenspektrum von 3-Hydroxy-1-nitrooxy-butan (3OH1C4)

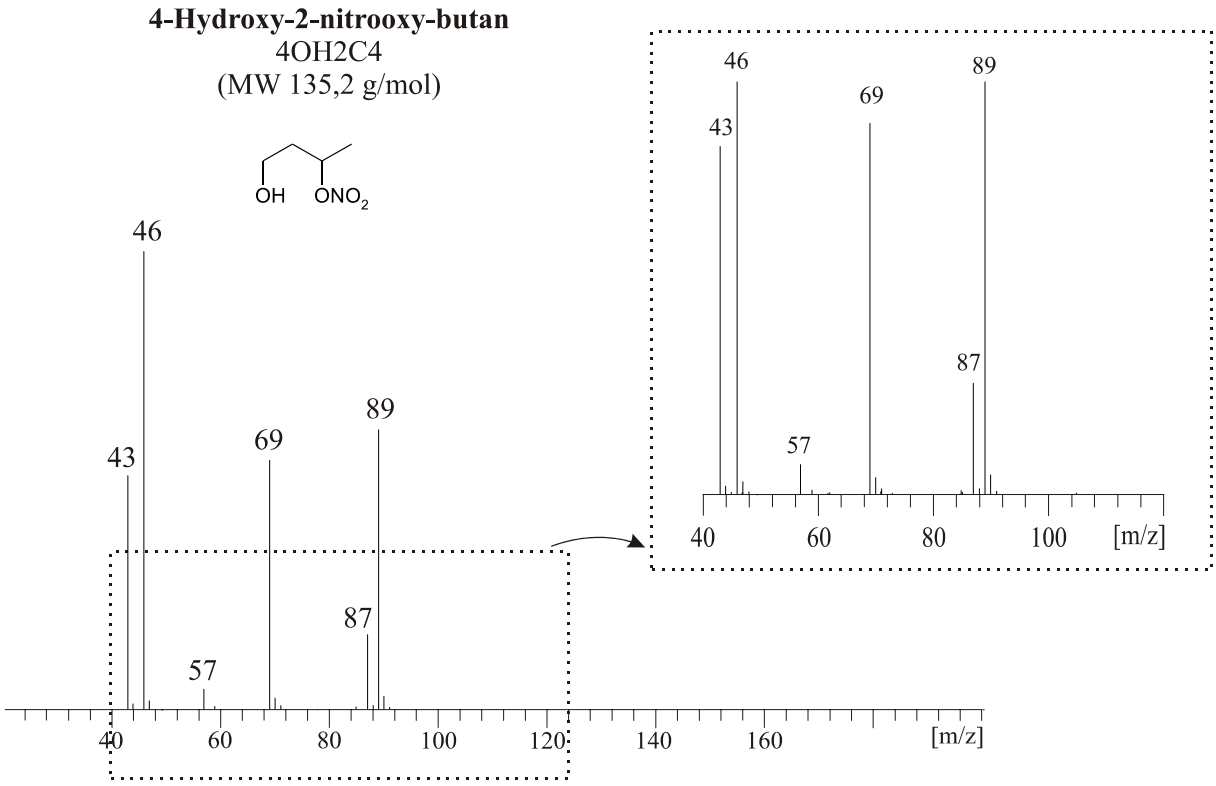


Abbildung 4.33: ECNI–Massenspektrum von 4-Hydroxy-2-nitrooxy-butan (4OH2C4)

Die bereits identifizierten Fragmente m/z 43 (C_2H_3O) und m/z 57 (CH_2O) finden sich ebenfalls in allen C4-Spektren. Bei C4-Molekülen mit sekundärer Nitrooxygruppe (Abbildung 4.33) dominiert die Bildung von m/z 43, bei den C4-Verbindungen mit primärer Nitrooxygruppe (Abbildung 4.31 und 4.32) kommt es vornehmlich zur Abspaltung von CH_2O (m/z 57). Dieses Verhalten kann schlüssig durch die Stabilisierung des Restmoleküls erklärt werden.

Ein weiteres, bisher unbekanntes Fragment m/z 69 dominiert in allen dargestellten C4-Spektren das Fragmentmuster. Es kann durch die formale Abspaltung von Wasser aus dem stabilisierten Alkoxyfragment (m/z 87) erklärt werden. Hierdurch kann bei den nicht-vicinalen C4-Verbindungen eine konjugierte Ladungsstabilisierung erfolgen.
Diesen Schlussfolgerungen entsprechend ist in den Spektren von vicinalen C4-Verbindungen nicht oder nur sehr geringfügig mit dem Auftreten des Fragmentes m/z 69 zu rechnen. Stellvertretend für vicinale C4-Verbindungen ist in Abbildung 4.34 das Spektrum von 2OH1C4 wiedergegeben, das Fragment m/z 69 befindet sich wie erwartet nicht unter den prägenden Signalen.

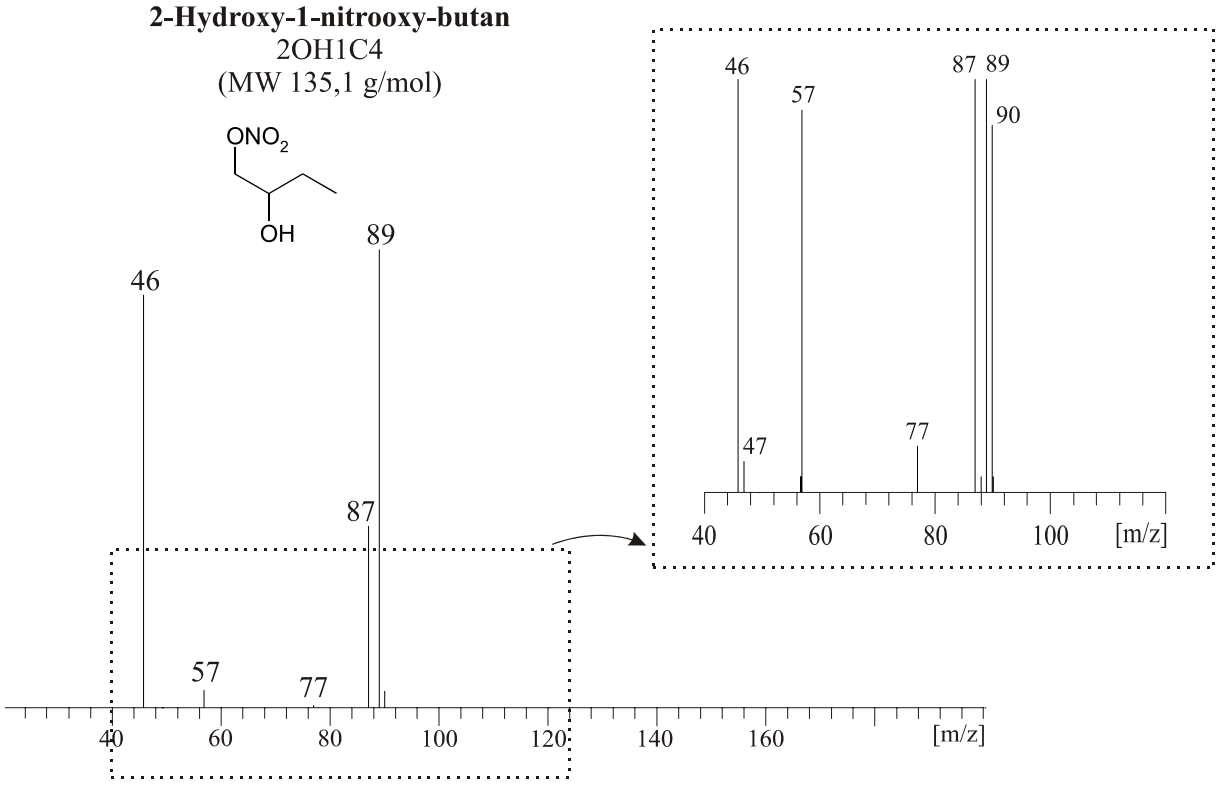


Abbildung 4.34: ECNI–Massenspektrum von 2-Hydroxy-1-nitrooxy-butan (2OH1C4)

Im Umkehrschluss sollte in den Spektren von nicht-vicinalen C5-Hydroxyalkylnitraten ein Fragment mit m/z 83 auftreten, welches formal dem Verlust von Wasser aus dem stabilisierten Alkoxyfragment m/z 115 entspricht. Ob dies nur bei nicht vicinalen Hydoxyalkylnitraten auftritt, welche die funktionellen Gruppen in β-Stellung zueinander aufweisen kann nicht weiter vertieft werden, da lediglich 4OH2C5 als Vetreter der nicht-vicinalen C5-Hydroxyalkylnitrate erfolgreich synthetisiert, aufgereinigt und identifiziert werden konnte.

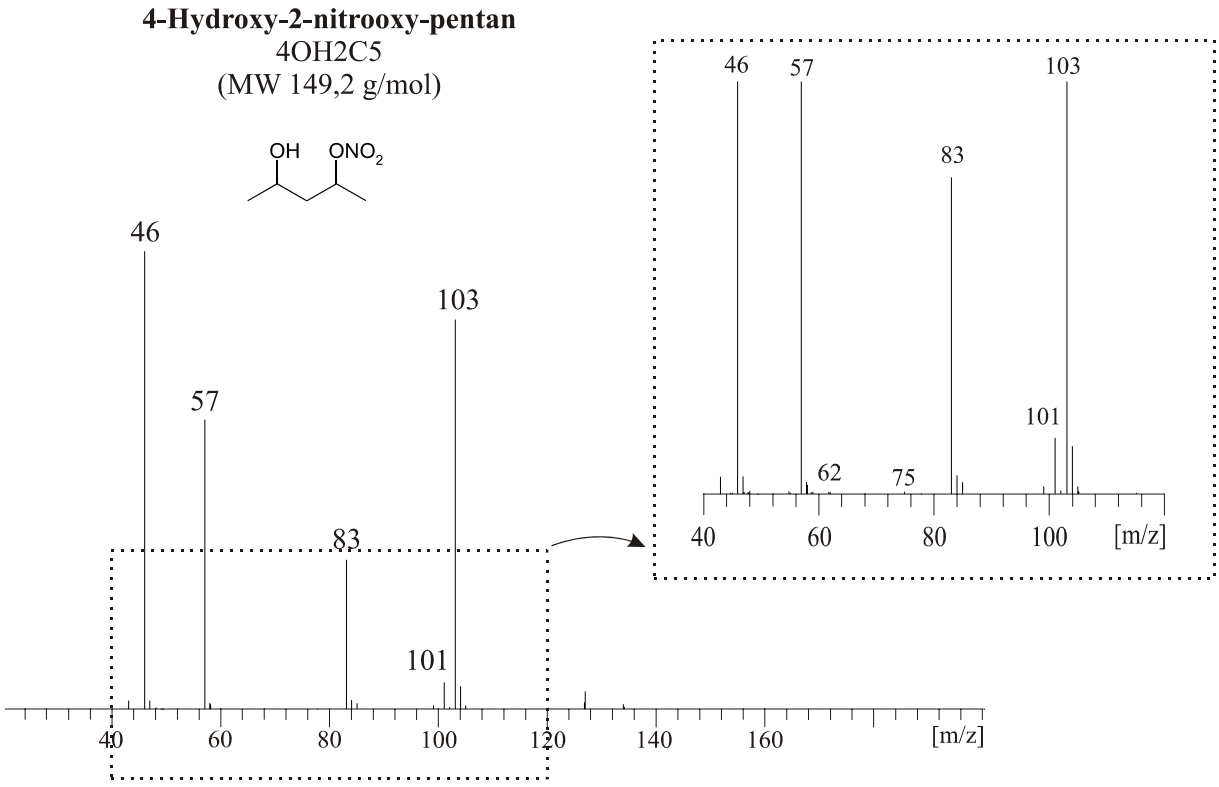


Abbildung 4.35: ECNI–Massenspektrum von 4-Hydroxy-2-nitrooxy-pentan (4OH2C5)

Das Signal m/z 127 wurde als Blindwertsignal identifiziert und sollte nicht weiter zur Kenntnis genommen werden.

4.2.3.5 Überblick über ECNI-Fragmente von Hydroxyalkylnitraten

In den vorangegangenen Kapiteln wurden charakteristische Signale von Fragmentmassen der Hydroxyalkylnitrate in Abhängigkeit von der Molekülgröße sowie der Stellung der funktionellen Gruppen im Molekül herausgearbeitet. Neben den bereits bekannten Fragmentsignalen m/z 46 (Nitrition) und m/z 62 (Nitration) konnten eine Reihe weiterer Signale identifiziert werden, welche auf charakteristische Fragmentreaktionen der Hydroxyalkylnitrate zurückgeführt werden können.

Die folgenden Tabellen geben einen zusammenfassenden Überblick der wesentlichen Fragmentmassen sowie deren Hinweise auf Fragmentsignale, welche als eindeutig-spezifisch oder zumindest relativ-spezifisch für Hydroxyalkylnitrate betrachtet werden können.

Tabelle 4.3: Charakteristische Fragment der Hydroxyalkylnitrate, welche unabhängig von der Molekülgröße gebildet werden können.

m/z	Zuordnung	Fragmentbildung	Erläuterung
43*	$C_2H_3O^{\neg}$	Sekundär nach Umlagerung	
46	Nitrition	Primär	Abb. 4.4
62	Nitration	Primär	Kap. 4.2.3
77**	$HOCONO^{\neg}$	Primär nach Umlagerung	Abb. 4.9
91*	$C2H5NO3^{\neg}$	Primär nach Umlagerung	Abb. 4.23

* Spezifisch für vicinale Hydroxyalkylnitrate der Form 2OH3CX

**Spezifisch für vicinale Hydroxyalkylnitrate der Form 1OH2CX & YM1OH2CX

Tabelle 4.4: Charakteristische Alkoxyfragmente der vorgestellten Hydroxyalkylnitrate, gebildet durch die Abspaltung von NO_2 bzw. H_2NO_2 mit m/z [M-46] bzw. m/z [M-48]

m/z	Zuordnung
75*/73	C3 - Alkoxyion
89*/87	C4 - Alkoxyion
103*/101	C5 - Alkoxyion
117*/115	C6 - Alkoxyion
131*/129	C7 - Alkoxyion
145*/143	C8 - Alkoxyion

* Spezifisch für Hydroxyalkylnitrate mit der entsprechenden Größe des Kohlenstoffgerüsts

Tabelle 4.5: Charakteristische Fragmente der vorgestellten Hydroxyalkylnitrate, welche in Abhängigkeit von der Molekülgröße und der Position der funktionellen Gruppen im Molekül gebildet werden können. Die Fragmentbildungen erfolgen durch sekundäre α-Spaltung[a] (siehe Abbildung 4.11) oder durch Wasserabspaltung aus dem stabilisierten Alkoxyion[b].

m/z	Zuordnung	Bildung	Mögliches Ursprungsmolekül	Spektrum
43	$C_2H_3O^-$	a	2M2OH1C4	Abb. 4.19
57	$C_3H_5O^-$	a	2OH1C4	Abb. 4.33
			2M3OH4C4	Abb. 4.17
69	C4-Alkoxyion – H_2O	b	C4-Hydroxyalkylnitrat	Abb. 4.33
71	$C_4H_7O^-$	a	2OH1C5	Abb. 4.15
85/83	C5-Alkoxyion – H_2O	b	C5-Hydroxyalkylnitrat	Abb. 4.14/4.15/4.17 Abb. 4.18/4.34
85	$C_5H_9O^-$	a	2OH1C6	Abb. 4.8
97/99	C6-Alkoxyion – H_2O	b	C6-Hydroxyalkylnitrat	Abb. 4.7/4.8

4.2.3.6 Identifizierung durch Fragmentmuster

Die Kombination aus möglichst selektiven Syntheseschritten und der gruppenspezifischen Aufreinigung im flüssigchromatographischen System führt überwiegend zu eindeutigen Einzelstandardlösungen, deren Identität durch die massenspektrometrische Detektion bestätigt wird.

Wie bereits in Kapitel 4.1 ausgeführt, kann sich die Identifizierung von nicht-endständigen Verbindungen schwierig gestalten. Handelt es sich bei der Ausgangssubstanz zudem um eine verzweigte Verbindung ist zusätzlich mit Umlagerungsprodukten zu rechnen. Das chromatographische Verhalten dieser Umlagerungsprodukte unterscheidet sich im verwendeten HPLC-Trennsystem nicht zwangsläufig von dem der angestrebten Hydroxyalkylnitrate. Jedoch sollte es jetzt anhand der Massenspektren möglich sein, die Identitäten der erwünschten Produkte durch spezifische Fragmentmuster zu bestätigen und fragliche Umlagerungsprodukte näher zu identifizieren.

Zur Veranschaulichung wurde die Umsetzung von 4-Methyl-2-penten zum Epoxid mit anschließender Nitratisierung ausgewählt.
Die aus der Umsetzung resultierende Nitratlösung wurde der vorgestellten HPLC-Trennung unterzogen (siehe Kapitel 4.1). Es wurden zwei Signale für 2M3OH4C5 und 2M4OH3C5 erwartet. Diese wurden fraktioniert gesammelt und mittels HRGC-MSD (ECNI) analysiert. Die nicht ganz vollständige Trennung in der HPLC spiegelt sich im HRGC-MSD (ECNI) Chromatogramm von Fraktion 1 wieder – hier finden sich neben der Hauptkomponente geringe Signalspuren, welche eindeutig durch eine Überlappung mit der nachfolgenden HPLC-Fraktion zustande kommen.

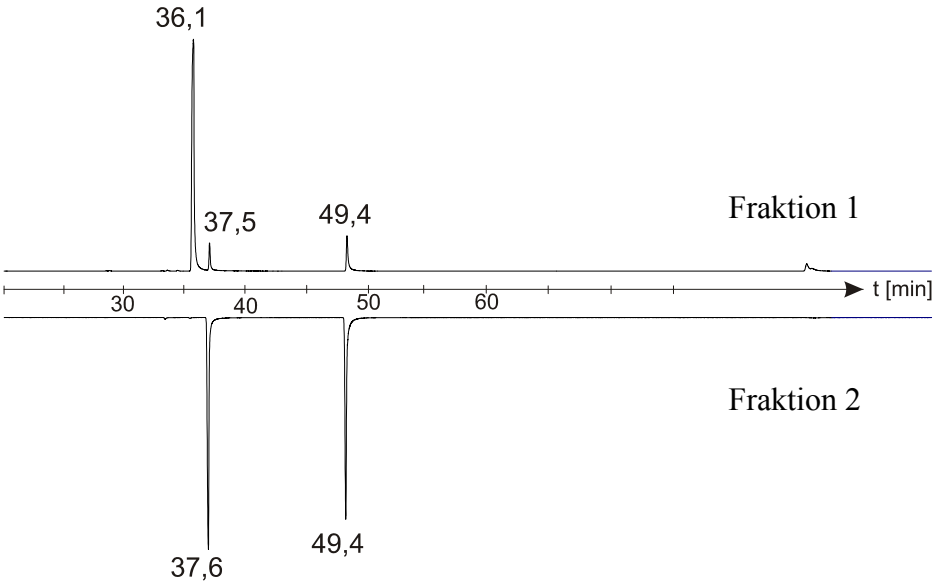


Abbildung 4.36: HRGC(VF1701MS)/MSD (ECNI)-Chromatogramme der HPLC-Fraktionen 1 und 2, erhalten aus der Nitratumsetzung von 4-Methyl-2-penten.
Nach oben aufgetragen: Fraktion 1, nach unten aufgetragen: Fraktion 2

Aufgrund der flüssigchromatographischen Vortrennung bleibt zu vermuten, dass es sich bei der Verbindung in Fraktion 1 um 2M3OH4C5 handelt. Das Massenspektrum in Abbildung 4.37 bestätigt diese Vermutung. Neben den weniger aussagekräftigen Massenspuren m/z 46 (Nitrition) und m/z 62 (Nitration) dominieren das für C6-Hydroxyalkylnitrate spezifische Alkoxysignal m/z 117 [M-NO_2] sowie das stabilisierte Alkoxyfragment m/z 115 [M-H_2/NO_2] das Spektrum. Des Weiteren wird mit dem Auftreten der Massenspur m/z 71 gerechnet, welche durch eine sekundäre α-Spaltung gebildet werden sollte – auch dieses kann in

Abbildung 4.37 bestätigt werden. Weitere, weniger prägnante Signale stehen ebenfalls im Einklang mit den Schlussfolgerungen, welche in den vorangegangenen Kapiteln hinsichtlich der Fragmentierungen von Hydroxyalkylnitraten herausgearbeitet wurden.

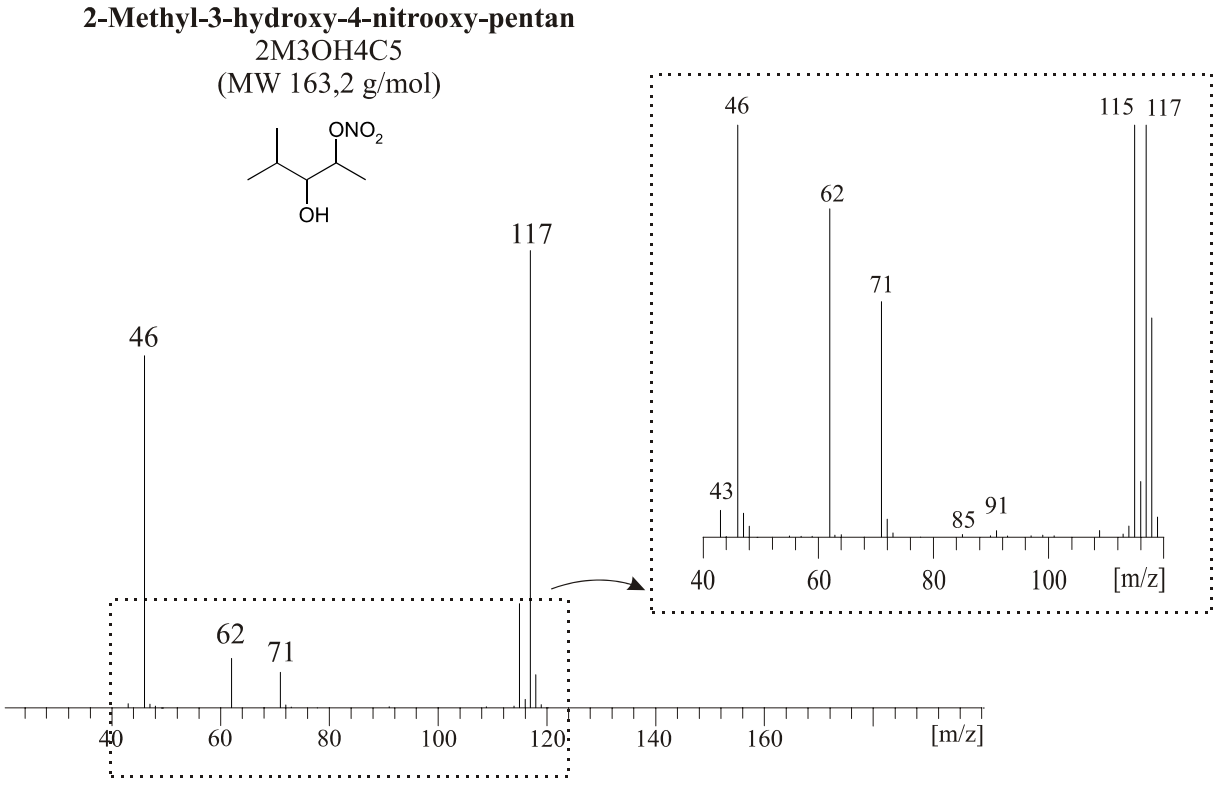


Abbildung 4.37: ECNI–Massenspektrum von 2-Methyl-3-hydroxy-4-nitrooxy-pentan (2M3OH4C5)

Für Fraktion 2 gestaltet sich die Interpretation schwieriger. Das Chromatogramm weist an Stelle einer Hauptkomponente zwei deutliche Signale auf. Durch die eindeutigen Syntheseschritte und die Vortrennung durch HPLC wird davon ausgegangen, dass es sich bei beiden Komponenten um Hydroxyalkylnitrate handelt.

Während das erste Signal bei 37,6 Minuten im Vergleich zum Signal aus Fraktion 1 lediglich um circa 1 Minute im Chromatogramm nach hinten verschoben ist, weißt die zweite Komponente eine deutlich längere Retentionszeit von fast 50 Minuten auf.
Abbildung 4.38 zeigt das Massenspektrum der zuerst eluierenden Komponente in Fraktion 2. Die Vermutung, dass es sich hierbei um 2M4OH3C5 handelt kann auf Grund des Fragmentmusters bestätigt werden.

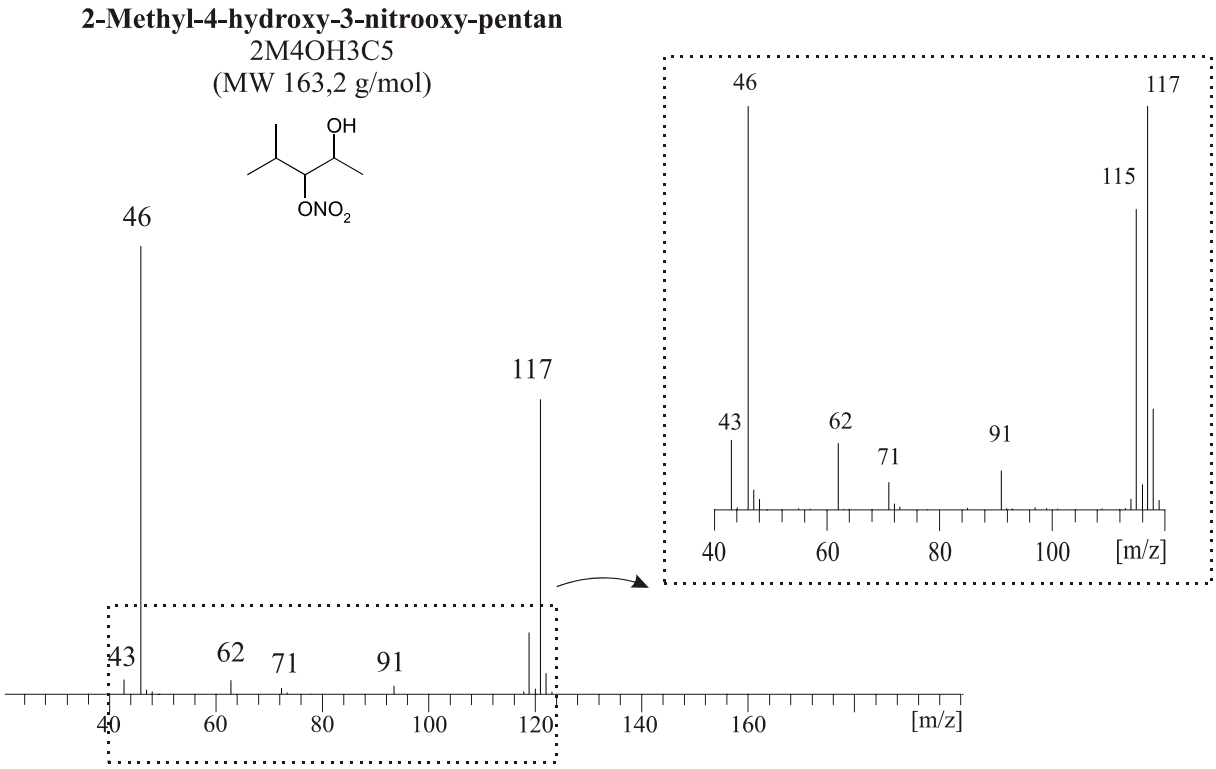


Abbildung 4.38: ECNI–Massenspektrum von 2-Methyl-4-hydroxy-3-nitrooxy-pentan (2M4OH3C5)

Das Spektrum der zweiten Komponente in Fraktion 2 sieht wie folgt aus:

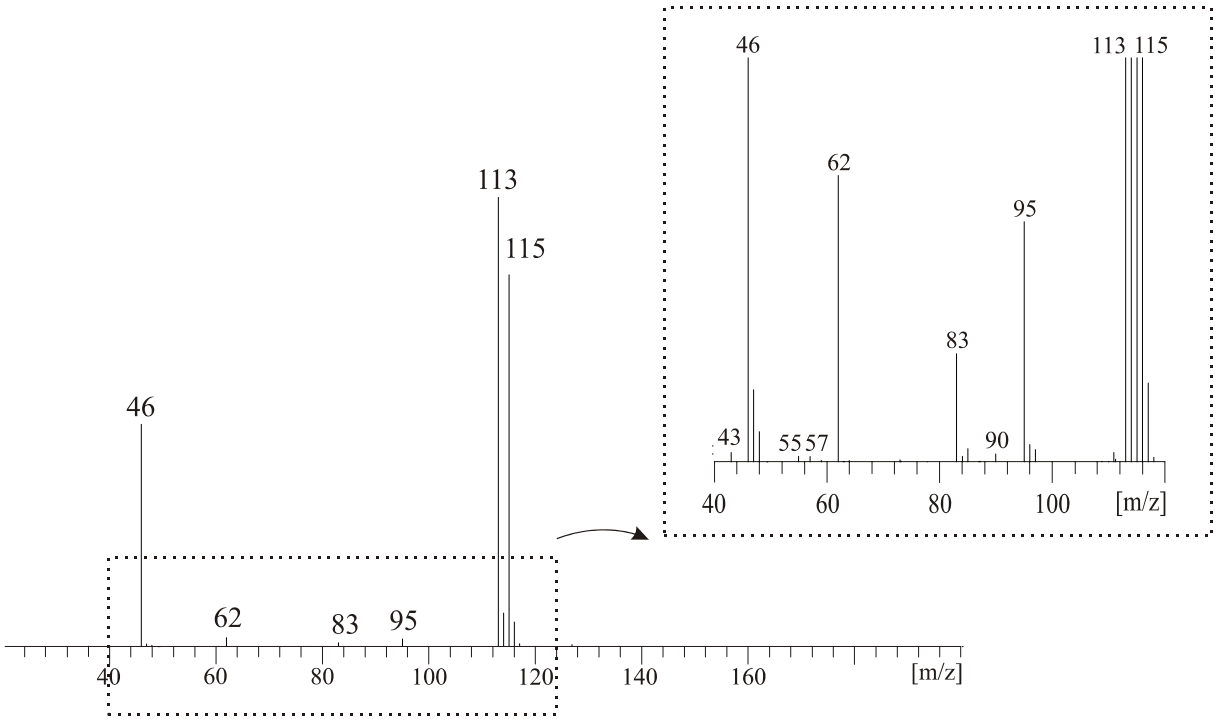


Abbildung 4.39: ECNI–Massenspektrum einer mutmaßlichen Umlagerungsverbindung aus 2M4OH3C5 (Abb. 4.36, Fraktion 2, Signal 2)

Während bei den bisher besprochenen Spektren der C6-Hydroxyalkylnitraten das Hauptsignal durch das Alkoxyfragment mit m/z 117 bzw. m/z 115 gebildet wird, dominieren bei der unbekannten Komponente die Massenspuren m/z 115 und m/z 113. Dies deutet auf eine Zyklisierung des C6-Hydroxyalkylnitrat hin. Nach Abspaltung des Nitritions [M-46/115] könnte es zu einer weiteren Fragmentstabilisierung durch zusätzliche Wasserstoffabspaltung kommen [M-48/113].
Da die unbekannte Komponente nur in Fraktion 2 auftritt, bleibt zudem zu vermuten, dass es sich bei der unbekannten Verbindung um ein spezifisches Stabilisierungspodukt von 2-Methyl-4-hydroxy-3-nitrooxy-pentan (2M4OH3C5) handelt.
Eine mögliche Stabilisierungsreaktion für 2M4OH3C5 stellt eine Umlagerung zu 2-Nitroxy-1,3-dimethyl-tetrahydrofuran unter Wasserstoffabspaltung dar. Die Stabilisierungsreaktion durch Furanbildung steht im Einklang mit Literaturangaben [Atkinson 2003].

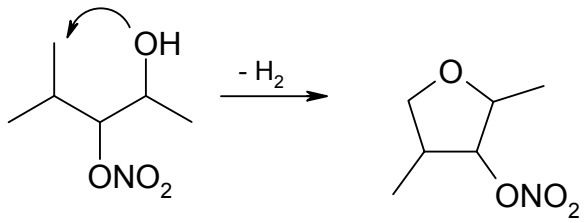


Abbildung 4.40: Mögliche Umlagerung von 2M4OH3C5 zu einer stabilisierten Verbindung mit Furan-Grundgerüst

Das Alkoxyfragment kann zur weiteren Stabilisierung Wasser abspalten, was zu m/z 95 führt. Ein relativ geringes Auftreten von m/z 62 in Abbildung 4.39 unterstützt die These einer Zyklisierung. Eine direkte Fragmentierung des Nitrations ist bei der vermuteten Ringverbindung nicht wahrscheinlich. Nicht eindeutig geklärt werden kann die Identität von m/z 83. Es ist jedoch zu vermuten, dass es sich hierbei um das Alkoxyfragment ohne die verzweigten Kohlenstoffgruppen handelt.

Wie gezeigt werden konnte, stellen Fragmentierungsmuster ein weiteres, wichtiges Werkzeug zur eindeutigen Identifizierung der Hydroxyalkylnitratverbindungen dar. In Verbindung mit selektiven Syntheseschritten und flüssigchomatographischer Vortrennung ist die eindeutige Zuordnung von Verbindungen möglich.

4.3 Strukturaufklärung durch Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Herstellung und Aufreinigung von Standardlösungen der Hydroxyalkylnitrate vorgestellt. Die Trennung der synthetisierten Komponenten führt zu Referenzlösungen, welche mittels massenspektrometrischer Detektion identifiziert werden können.
Die Richtigkeit der Zuordnung von strukturisomeren Hydroxyalkylnitraten (2OH1CX/1OH2CX) konnte jedoch bisher nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. In der Diskussion zum Retentionsverhalten der Hydroxyalkylnitrate in der NP-HPLC-Trennung wurde festgestellt, dass die Polarität und somit die Retention einer Verbindung umso größer ist, je endständiger die zur Wasserstoffbrückenbindung befähigten OH-Gruppen im Molekül positioniert sind. Dies wurde unabhängig von der Länge des unpolaren Molekülrests und vom Einfluss der Nitrooxy-Gruppe als allgemein gültig definiert.
Zur Untersuchung dieser These und zu endgültigen Identifizierung der 2OH1CX/1OH2CX-Isomeren wurde 1-Nitrooxy-2-pentanol und 2-Nitrooxy-1-pentanol (2OH1C5/1OH2C5) ausgewählt. Frühere Untersuchungen zu diesem Thema durch unterschiedlich selektive Synthesemethoden führten nicht zur zweifelsfreien Klärung.

Ein Verfahren zur Konstitutionsaufklärung eines Moleküls ist die NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance). Die auf Einstrahlung von niederenergetischen Radiowellen basierende Methode liefert Informationen über die Struktur in der Umgebung bestimmter Atome. Vorraussetzung ist das Vorhandensein eines Kernspins im Atomkern, welcher ein magnetisches Moment μ erzeugt.

Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes kommt es zur Ausrichtung des Atoms, die beiden möglichen Orientierungen parallel bzw. antiparallel zum Magnetfeld werden als Spinzustand α und β bezeichnet. Führt man nun Strahlung geeigneter Energie zu, kommt es zur Energieabsorption. Diese führt zum Übergang des energetisch günstigeren Spinzustandes in den energetisch angeregten. Im Unterschied zur UV- und IR-Spektroskopie werden die unterschiedlichen Energieniveaus erst durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes gebildet.

Der Energieunterschied zwischen den Spinzuständen und dadurch die Frequenz der eingestrahlten Strahlung ist direkt von der Feldstärke B_o abhängig, es resultiert eine Konstante

γ die charakteristisch für die Art des betrachteten Atomkerns und seine Umgebung ist [Vollhardt 1995].

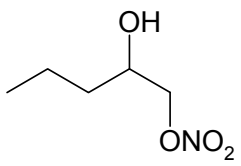
$$\nu = \gamma B_o \qquad \text{(G 4.1)}$$

Das Wasserstoffisotop der Masse 1 ist der gebräuchlichste Kern, der die Bedingung des magnetischen Moments erfüllt und sich zugleich durch seine hohe natürliche Häufigkeit von 99,985 Prozent zur Messung anbietet. Im Arbeitskreis Ballschmiter wurden ^{1}H-NMR-Messungen schon mehrfach zur Strukturaufklärung der Isoprennitrate mit Erfolg angewandt [Stolper 2005, Woidich 2011]. Die erforderlichen Stoffmengen von durchschnittlich 1 µg Reinstoff können durch mehrfache Wiederholung der HPLC-Trennung und anschließende Reduktion des Lösemittels erhalten werden.

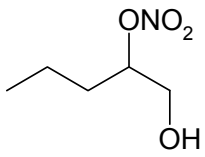
Die Protonen des Isoprennitrates haben durch die funktionellen Gruppen und die Doppelbindung eine unterschiedliche Umgebung und zeigen dadurch eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zueinander. Grund hierfür ist die umgebende Elektronendichte, welche mit der Polarität der Bindung, der Hybridisierung der benachbarten Atome und deren Elektronegativität variiert, es kommt zur Abschwächung des effektiven äußeren Feldes. Man spricht von chemischer Verschiebung. Die Werte sind für funktionelle Gruppen typisch und tragen somit zur Strukturaufklärung bei. Zudem kommt es zu Spin-Spin-Kopplungen. Je nach Spinzustand des Nachbarprotons wird ein geringfügig höheres beziehungsweise niedrigeres Magnetfeld zur Anregung benötigt, es kommt zur Aufspaltung des Signals. Der Abstand der Signale zueinander gibt zudem Auskunft über die Art des aufspaltenden Protons, man spricht von der Kopplungskonstanten J. Eine Information über die Anzahl der signalerzeugenden Kerne gibt die relative integrierte Signalintensität, welche proportional zur relativen Zahl der Kerne ist, die zu dieser Absorption führen [Vollhardt 1995].

Zur Untersuchung wurde die Standardlösung von 1-Nitrooxy-2-pentanol (2OH1C5)/ 2-Nitrooxy-1-pentanol (1OH2C5) mehrfach in der NP-HPLC in Einzelkomponenten aufgetrennt. Um Verwechslungen vorzubeugen, werden die beiden Verbindungen bis zur vollständigen Klärung nach der Definition aus Kapitel 4.1 bezeichnet, somit handelt es sich bis auf weiteres bei dem in der NP-HPLC zuerst eluierenden Peak um 2OH1C5, bei dem zweiten Peak um 1OH2C5.

Die ^{1}H-Spektren beider Verbindungen sind nahezu identisch. Durch das Fehlen der funktionellen Gruppe am 3. Kohlenstoff sind keine eindeutig zuordenbaren Unterschiede in der Aufspaltung der Protonen auszumachen. Eine endgültige Aussage, ob die Hydroxy- oder die Nitrooxy-Gruppe endständig vorliegt, ist nicht möglich.



1-Nitrooxy-2-pentanol
(2OH1C5)



2-Nitrooxy-1-pentanol
(1OH2C5)

Protonen sind jedoch nicht die einzigen Kerne, die zur Kernresonanz befähigt sind. Das mit 98,89 Prozent natürlich überwiegend vorkommende ^{12}C zeigt keine NMR-Aktivität, wohingegen das Isotop ^{13}C sich durchaus für NMR-Messungen eignet. Problematisch ist hierbei jedoch die geringe natürliche Häufigkeit von 1,11 Prozent, was Probenmengen von durchschnittlich 25-30 µg erfordert. Ein Vorteil der geringen natürlichen Häufigkeit liegt darin, dass keine Kopplungen der benachbarten Kohlenstoffatome auftreten. In Verbindung mit der ^{1}H-Breitbandentkopplung führt dies zu einzelnen Signalen, die der Anzahl der nicht-äquivalenten Kohlenstoffatome entspricht. Die chemische Verschiebung kommt analog zur Protonenspektroskopie durch die Ab- bzw. Entschirmung der chemischen Umgebung zustande.

Eine Zuordnung aller Signale im ^{13}C-Spektrum von 2-Nitrooxy-1-pentanol (1OH2C5) in Abbildung 4.41 sollte somit möglich sein.

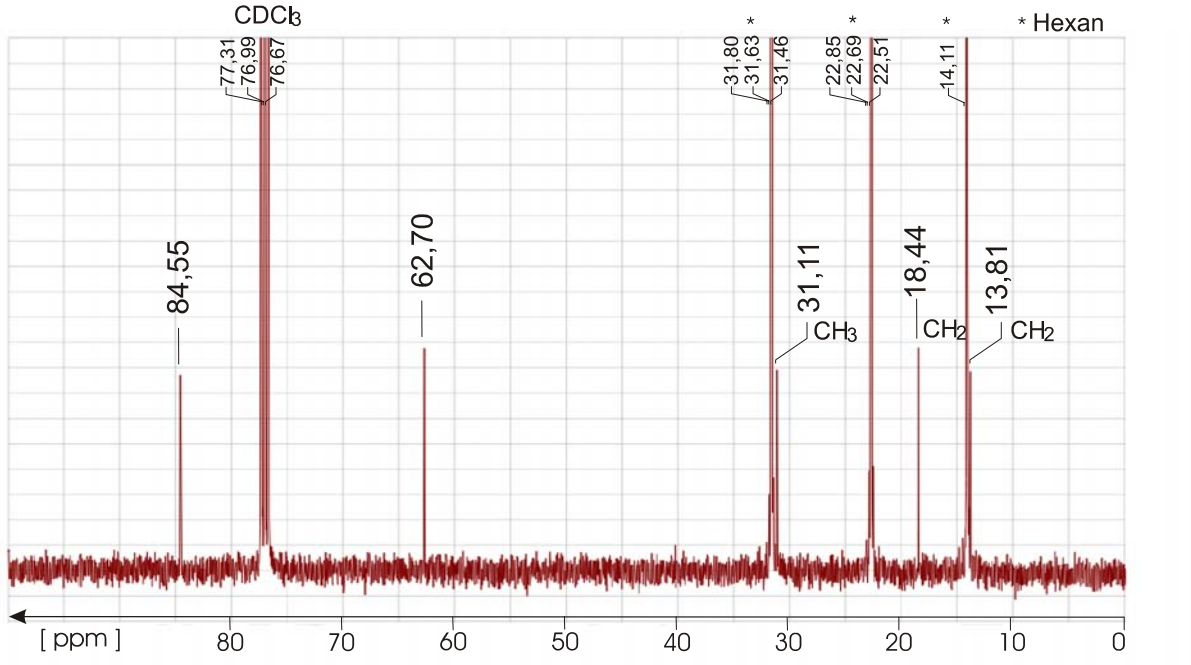


Abbildung 4.41: ^{13}C-NMR Spektrum von 2-Nitrooxy-1-pentanol (1OH2C5) in $CDCl_3$

Das Spektrum wird von vier Signalen dominiert, wobei das Triplettsignal bei δ~ 77 ppm durch das Lösemittel $CDCl_3$ verursacht wird. Die Signale mit chemischen Verschiebungen von δ= 14.1, 22.7 und 31.6 ppm entsprechen exakt den Literaturdaten für Hexan in $CDCl_3$ [Jones 2005]. Da der 1OH2C5-Standard nach der HPLC-Trennung in einem 97 prozentigem Hexangemisch vorlag und die eingeengte Standardlösung unter Verwendung von Hexan in das erforderliche NMR-Messröhrchen überführt wurde, waren diese Signale zu erwarten.
Für die zwei nicht äquivalenten CH_2-Gruppen und die endständige CH_3-Gruppe im 1OH2C5-Molekül werden drei unterschiedliche Signale mit einer chemischen Verschiebung im Bereich von Hexan erwartet. Diese finden sich im Spektrum bei δ= 13.81, 18,44 und 31,11 ppm.
Es verbleiben 2 bisher nicht identifizierte Signale für die Zuordnung der Kohlenstoffe, welche der direkten Abschirmung durch die Nitrooxy- bzw. Hydroxygruppe unterliegen. Die Abwesenheit weiterer Signale und das relative geringe Untergrundrauschen ist ein weiterer Beleg für die Reinheit der HPLC-gereinigten Standards.
Die chemische Verschiebung durch eine Alkoholgruppe liegt generell im Bereich zwischen 40 und 90 ppm, für 1-Pentanol in $CDCl_3$ beträgt sie 63,1 ppm [Jones 2005]. Durch den stark Elektronen ziehenden Charakter der Nitrooxy-Gruppe wird im Vergleich zu Alkoholen eine deutliche Tieffeldverschiebung erwartet. Treves gibt für die ^{13}C-Untersuchung von 2-Nitrooxy-1-butanol (1OH2C4) eine chemische Verschiebung von 85,97 ppm für $CHONO_2$ und 62,09 ppm für CH_2OH an [Treves 2000]. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den hier experimentell ermittelten Werten von 84,55 und 62,70 ppm. Zwar können die Signale durch die charakteristische Verschiebung der Substituenten zugeordnet werden, die Frage nach der Position der OH-Gruppe im Molekül ist noch nicht zufriedenstellend geklärt.
Das bei der Messung von ^{13}C-Spektren angewandte Fourier-Transformationsverfahren ist äußerst vielseitig. Daten können auf verschiedene Art aufgenommen und verarbeitet werden. Ein einfacher Weg zur Klärung der Frage, wie viele Wasserstoffe an einen Kohlenstoff gebunden sind, ist der „attached proton test“. Dabei zeigt das ^{1}H-Breitbandentkoppelte ^{13}C-NMR Spektrum CH_2 als normales positives Signal, Signale von CH werden invertiert.

Das APT-^{13}C-NMR Spektrum von 2-Nitrooxy-1-pentanol (1OH2C5) ist in Abbildung 4.42 dargestellt.

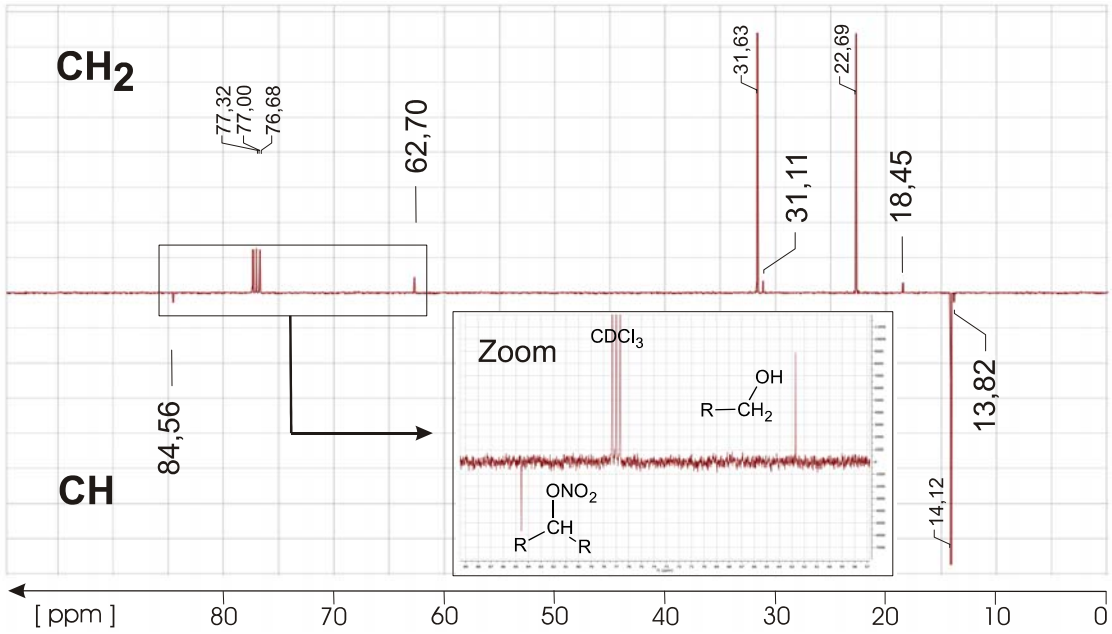


Abbildung 4.42: ^{13}C-APT-NMR Spektrum von 2-Nitrooxy-1-pentanol (1OH2C5) in $CDCl_3$

Durch das positive Signal bei 62,70 ppm und das invertiert dargestellte Signal bei 84,56 ppm ist die Identität von 2-Nitrooxy-1-pentanol (1OH2C5) zweifelsfrei belegt.

Analog wurde mit der in der NP-HPLC zuerst eluierenden Komponente, 1-Nitrooxy-2-pentanol (2OH1C5), verfahren. Während die isolierte Substanzmenge von 2-Nitrooxy-1-pentanol (1OH2C5), welches bei der Synthese bevorzugt gebildet wird, noch ausreichend war, um ein vertretbares Signal-/Rauschverhältnis in der Spektren zu erhalten, heben sich die ^{13}C-Signale des 1-Nitrooxy-2-pentanol (2OH1C5) nur noch kaum merklich vom Untergrund ab. Die Darstellung reicht jedoch aus, um eine Beobachtung von Treves zu bestätigen[Treves 2000]: Die chemische Verschiebung der Nitrooxy-Gruppe verringert sich, ist sie an das endständige Kohlenstoffatom gebunden. Im Gegenzug dazu erhöht sich die chemische Verschiebung durch die nun nicht mehr endständig gebundene Hydroxy-Gruppe. Die Literaturwerte für 1-Nitrooxy-2-butanol (2OH1C4) mit einer chemischen Verschiebungen von 69,57 ppm für CHOH decken sich hinreichend mit dem für 1-Nitrooxy-2-pentanol (2OH1C5) experimentell ermittelten Wert δ= 68,05 ppm. Das Fehlen des etwas stärker Tieffeld verschobenen CH_2ONO_2-Signals lässt sich durch eine vermutliche Überlagerung mit dem dominanten Lösemittelsignal ($CDCl_3$) im Bereich von 77 ppm erklären. Treves ermittelte für 1-Nitrooxy-2-butanol (2OH1C4) das CH_2ONO_2-Signals bei δ= 76,37 ppm.

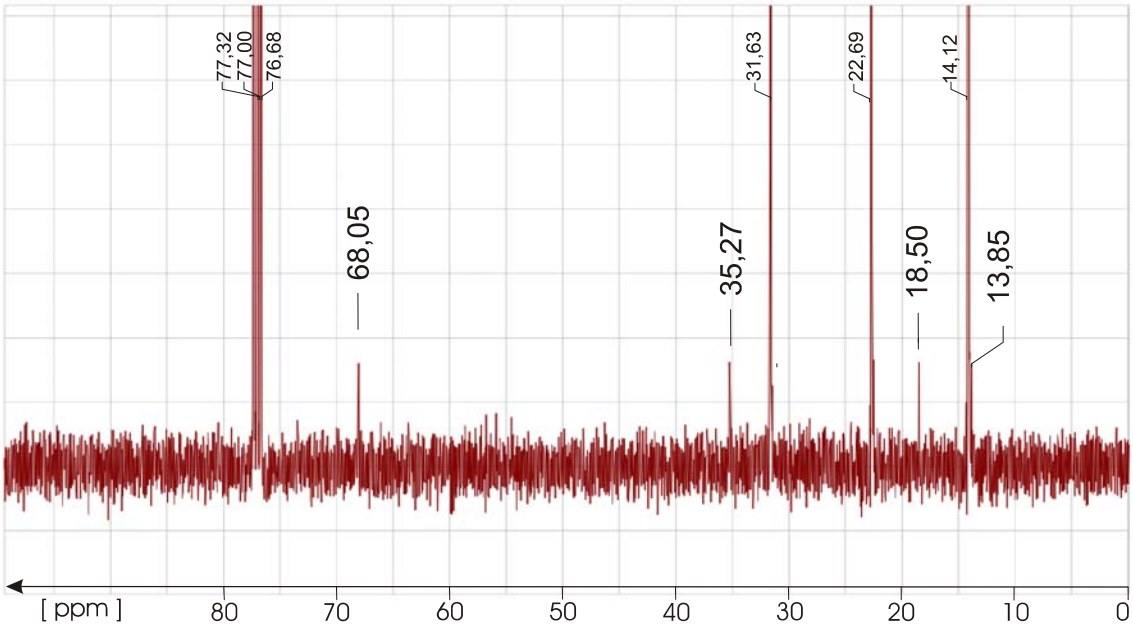


Abbildung 4.43: ^{13}C- NMR Spektrum von 1-Nitrooxy-2-pentanol (2OH1C5) in $CDCl_3$

Die Richtigkeit der Zuordnung und Benennung des Isomerenpaares 1-Nitrooxy-2-pentanol/2-Nitrooxy-1-pentanol (2OH1C5/1OH2C5) nach ihrem Retentionsverhalten in der NP-HPLC-Trennung konnte durch eindeutige Ergebnisse in der APT-^{13}C-Kernresonanzspektroskopie nachgewiesen werden. Weitere ^{13}C-NMR-Messungen ergänzen die Ergebnisse und stehen im guten Einklang mit Literaturwerten für das Verbindungspaar 1-Nitrooxy-2-butanol/2-Nitrooxy-1-butanol (2OH1C4/1OH2C4) [Treves 2000].

Übersicht der interpretierten NMR-Messungen:

2-Nitrooxy-1-pentanol:

^{13}C NMR ($CDCl_3$/TMS): d = 84.55, 62.70, 31.11, 18.44, 13.81
APT-^{13}C NMR ($CDCl_3$/TMS): d = 84.56.8, 62.70, 31.11, 18.45, 13.82

1-Nitrooxy-2-pentanol:

^{13}C NMR ($CDCl_3$/TMS): d = 68.05, 35.27, 18.50, 13.85

4.4 Identifizierung von Hydroxyalkylnitraten durch Umsetzung zu Nitritalkylnitraten

Eine weitere Möglichkeit zur Identifizierung von Hydroxyalkylnitraten bietet sich durch die Umsetzung von Hydroxyalkylnitraten zu Nitritalkylnitraten an.
Das Prinzip der Reaktion beruht auf dem sehr schnellen Austausch zwischen dem Alkoholsubstituenten und der Nitrosyl-Gruppe (Doyle 1983):

$$RONO + R'OH \rightleftharpoons ROH + R'ONO \qquad \text{(R 4.9)}$$

Aus einer Vielzahl von Darstellungsmethoden für Nitrite wurde eine Synthese gewählt, die einen raschen Umsatz unter neutralen Bedingungen mit hoher Ausbeute ermöglicht, ohne jedoch störende Beiprodukte durch die zusätzliche Nitratgruppe im Molekül zu erzeugen.
Die Vorgaben konnte durch Verwendung von tert-Butylnitrit in der Praxis umgesetzt werden. Diese Umsetzung von Alkoholen zu Nitritverbindungen wurde im Arbeitskreis bereits von Soor erfolgreich zum Nachweis von Alkohol in unterschiedlichen Getränken angewendet [Soor 2007].
Für die Nitritisierung von Hydroxyalkylnitraten konnte die Substitutionsreaktion nach Doyle in leicht abgewandelter Form ebenfalls erfolgreich genutzt werden [Doyle 1983].

Allgemeine Synthesevorschrift

750 µl der iso-Oktanlösung, welche aus der katalytischen Umsetzung von Alken zu Hydroxyalkylnitrat resultiert, werden mit 0,5 ml Dichlormethan verdünnt. Unter Rühren werden langsam 50 µl tert-Butylnitrit zugegeben. Die Lösung wir bei Raumtemperatur einige Minuten gerührt und anschließend über eine Mikro-Natriumsulfatsäule filtriert. Eine Reduktion auf ~ 700 µl erfolgt im Stickstoffstrom.

Im Folgenden wird dieser erfolgreiche Syntheseweg als Methode zum Nachweis von Hydroxyalkynitraten am Beispiel der Diastereomerenpaare 3-Nitrooxy-2-hexanol I/II (2OH3C6 I/II) und 2-Nitrooxy-3-hexanol I/II (3OH2C6 I/II) erläutert.

Durch katalytische Epoxidierung eines Gemisches aus cis- und trans-2-Hexen mit anschließender Nitratisierung durch gesättigte Salpetersäure (siehe Kapitel 3.1.3) erhält man abschließend eine iso-Oktanlösung, welche die vier entsprechenden Hydroxyalkylnitrate

enthalten sollte. Zur Bestätigung der positiven Umsetzung erfolgte vor der Aufreinigung mittels NP-HPLC eine Untersuchung am HRGC-ECD.

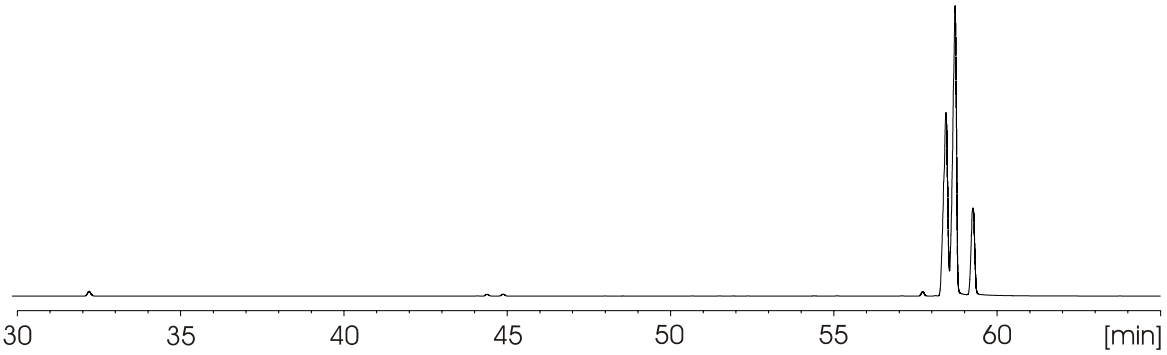


Abbildung 4.44: HRGC (CP Sil 5CB)/ECD Chromatogramm der katalytischen Umsetzung von cis/trans-2-Hexen zu den entsprechenden Hydroxyalkylnitraten

Während das Retentionsfenster der Signale im erwarteten Bereich liegt, ist eine eindeutige Zuordnung von vier Signalen nicht möglich. Eine Überlagerung zweier Signale ist zu vermuten. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem vorgelagerten Signal bei ~57,5 Minuten um die vierte Verbindung handelt, welche eventuell unzureichend umgesetzt wurde. Um die Präsenz von vier in etwa gleich intensiven Verbindungen zu bestätigen, erfolgte eine Umsetzung der Syntheselösung mit tert-Butylnitrit. Die genaue Konzentration der Hydroxyalkylnitratlösung war nicht bekannt. Um eventuelle Verunreinigungen durch überschüssige Reagenzien zu vermeiden, wurde weniger tert-Butylnitrit als in der Literatur angegeben, zugegeben. Somit ist damit zu rechnen, dass nur ein Teil der Verbindungen zum Nitritalkylnitrat weiterreagiert und die Ausgangsverbindungen weiterhin im Chromatogramm sichtbar sind. Nach der Umsetzung wurde unter gleichen chromatographischen Bedingungen folgendes Chromatogramm erhalten (Abb. 4.45):

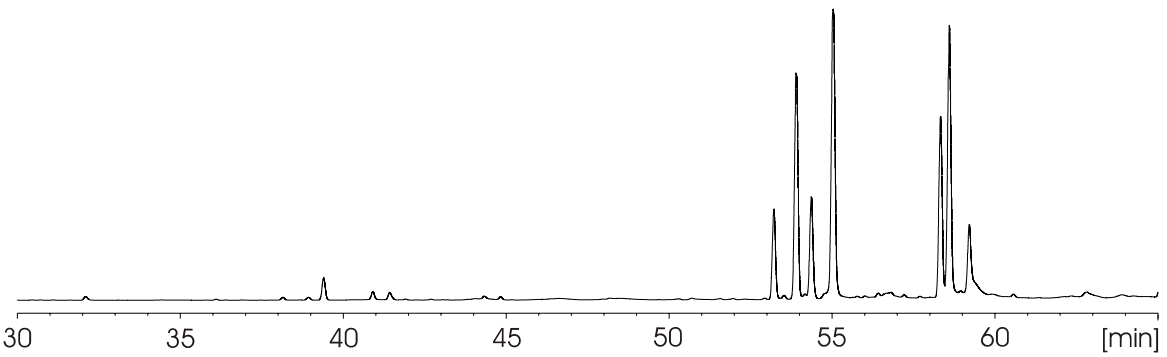


Abbildung 4.45: HRGC (CP Sil 5CB)/ECD Chromatogramm der Umsetzung von 3-Nitrooxy-2-hexanol I/II (2OH3C6 I/II) und 2-Nitrooxy-3-hexanol I/II (3OH2C6 I/II) mit tert-Butylnitrit

Die drei Hauptsignale aus Abbildung 4.44 sind auch in Abbildung 4.45 deutlich sichtbar. Das verstärkte Tailing des zuletzt eluierenden Signals wird auf einen erhöhten Rauschuntergrund zurückgeführt.
Dominierend sind vier Signale, welche im vorgelagerten Retentionsbereich zu finden sind. Eine spätere Untersuchung am Massenspektrometer bestätigt die Vermutung, dass es sich hierbei um Nitritalkylnitrate mit einem Molekülgerüst von sechs Kohlenstoffatomen handelt. Eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Verbindungen ist auf diesem Wege nicht möglich. Obwohl die Existenz aller 4 Verbindungen durch Nitrosylaustausch anschaulich nachgewiesen werden konnte, ist eine Untersuchung des Retentionsverhaltens der Verbindungen im NP-HPLC-System (Kapitel 4.1) für eine Identifizierung unumgänglich. Die Elutionsabfolge ist wie bereits ausführlich erläutert abhängig von der Stellung der Hydroxylgruppe im Molekül. Entsprechend dem Verhalten von 3-Nitrooxy-2-pentanol I/II (2OH3C5 I/II) und 2-Nitrooxy-3-pentanol I/II (3OH2C5 I/II) erhält man bei der flüssigchromatographischen Trennung drei Signale. Die massenspektrometrische Untersuchung belegt, analog den C5-Verbindungen, dass in der ersten Fraktion zwei Verbindungen vorliegen, welche in der HPLC koeluieren.

Die Umsetzung von Hydroxyalkylnitraten zu den entsprechenden Nitritnitrat-Verbindungen eignet sich hervorragend zum Nachweis und bietet eine Alternative zur Gruppenvortrennung von Gemischen mit Carbonylalkylnitraten und Hydroxyalkylnitraten, welche durch HRGC-MSD (ECNI) kaum zu unterscheiden sind. In komplexen Gemischen mit geringen Komponentenkonzentrationen, wie beispielsweise gering belastete Luftproben, können Alkoholverbindungen effizient zu Nitriten umgesetzte werden. In Kombination mit der charakteristischen Nitratgruppe könnte dies ein Ausweg für viele chromatographische Probleme darstellen, die durch die Hydroxyl-Gruppe der Hydroxyalkylnitrate hervorgerufen werden.
Es muss jedoch bedacht werden, dass die Stabilität der Nitiritverbindungen relativ gering ist. Eine Anwendung dieser Methode kann nur von Erfolg gekrönt sein, wenn die Untersuchung der Probe unmittelbar auf die Synthese erfolgen kann. Für das erläuterte Beispiel der C6-Hydroxyalkylnitrate erfolgte die Messung mittels HRG-ECD direkt nach der Umsetzung. Die HRGC-ECNI-MSD Messung konnte auf Grund der vorgegebenen Messzeiten erst nach einigen Stunden erfolgen, hierbei wurden schon deutliche Zersetzungserscheinungen festgestellt.

Teil II Simulation von atmosphärischen Mustern der Hydroxyalkylnitrate

5 Kraftfahrzeugemissionen als Quelle für Vorläufermoleküle für die Bildung von Hydroxyalkylnitraten

Mit 31,7 % stellt der Verkehr neben der industriellen Anwendung von Lösemitteln (51 %) die herausragende Emissionsquelle für flüchtige, organische Verbindungen (VOC) in Deutschland dar [Schmitz 2000]. Da der Kraftfahrzeugbestand in Deutschland auch weiterhin stetig ansteigt, ist von einer zunehmenden Bedeutung dieser Emissionsquelle auszugehen. Allein im Zeitraum von 1991 bis 2003 stieg der Kraftfahrzeugbestand in Deutschland um 24 %. In einem Szenario des Instituts für Energie- und Umweltforschung Heidelberg wird bis zum Jahr 2020 mit einem Bestand von 64,2 Millionen Kraftfahrzeugen gerechnet (http://www.env.it.de/umweltdaten).

Es wird auf verschiedenen Ebenen versucht, diesem lawinenartigem Wachstum des Kraftfahrzeugbestandes entgegen zu wirken. Neben der kontinuierlichen Verbesserungen der Kraftstoffqualität zeigen vor allem die Umsetzungen von technischen Erkenntnissen an neu zugelassenen PKW und das Nachrüsten von Alt-PKW Erfolg.

Die zuletzt veröffentlichte Studie des Umweltbundesamtes belegt die durch diese Maßnahmen erzielte Reduktion der spezifischen Emission pro Verkehrsleistung im Individualverkehr. So konnte im Zeitraum von 1991 bis 2003 eine erhebliche Senkung der SO_2- Emission auf 2 % und für VOCs auf 11 % je Personenkilometer pro Kraftfahrzeug erzielt werden. Für CO_2 lag diese Reduktion lediglich bei 82 %. In Bezug auf die Gesamtemission zeigt sich, dass die technisch bedingten Senkungen pro Personenkilometer die insgesamt höhere Verkehrsleistung nicht auffangen können.

Ähnlich verhält sich die Statistik für den Straßengüterverkehr. Hier ist die Verkehrsleistung im Zeitraum von 1991 bis 2003 auf 148 % gestiegen. Dies führt ebenfalls dazu, dass die Gesamtemissionen trotz Reduktion der einzelnen Schadstoffe gestiegen sind. So lag die CO_2-Gesamtemission des Straßengüterverkehrs 2003 trotz technischer Verbesserungen bei 119 % gegenüber 1991 [www.umweltbundesamt.de].

Ein entscheidender Schritt zur Reduktion der Kraftfahrzeugemission war die Einführung von Fahrzeugkatalysatoren. Diese dienen der Abgasnachbehandlung in Fahrzeugen mit

Verbrennungsmotor. USA gilt als Vorreiter in der gesetzlichen Regelung der Katalysatorenpflicht. Dort war in weiten Teilen schon seit 1974 ein Katalysator, damals noch ungeregelt, für die Zulassung eines Neuwagens erforderlich. In Europa wurde die Katalysatorenpflicht 1986 erstmals in der Schweiz eingeführt, kurz darauf folgten Österreich und Schweden. In Deutschland wurde der Einbau von Katalysatoren in Neufahrzeuge zwar 1989 zur Auflage gemacht, bis zur gesetzlichen Regelung dauerte es aber weitere vier Jahre. Seit 1993 dürfen in Deutschland Neufahrzeuge nur noch mit Katalysator zugelassen werden.

Die Aufgabe von Fahrzeugkatalysatoren besteht in erster Linie in der chemischen Umwandlung von Verbrennungsschadstoffen. In Fahrzeugen mit Ottomotor bedeutet dies eine Oxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid sowie einer gleichzeitigen Reduktion von NO_x. Bei Dieselmotoren verhindert der Sauerstoffüberschuss im Abgas des mageren Verbrennungsgemisches die Reduktion des NO_x und macht somit spezielle Techniken zur Abgasrückführung und spezielle NO_x-Katalysatoren erforderlich [www.wikipedia.de].
Die deutliche Verringerung der Gesamtemissionen der Kohlenwasserstoffe durch Einsatz eines geregelten Katalysators bei Fahrzeugen mit Ottomotoren wird in der nachfolgenden Abbildung veranschaulicht [Schmitz 1999].

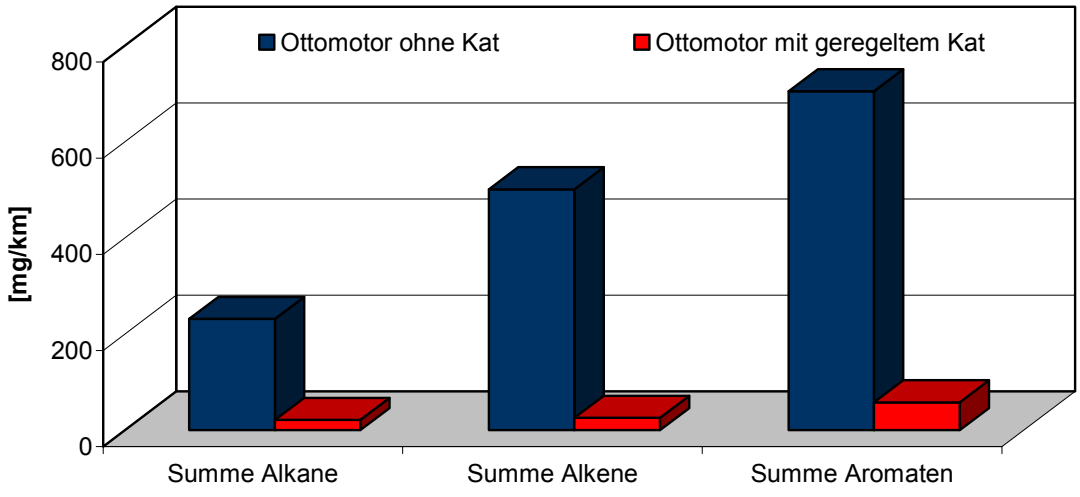


Abbildung 5.1: Vergleich der mittleren Emissionswerte von C2-C10 Kohlenwasserstoffen im Autobahnzyklus für Fahrzeuge mit und ohne geregelten 3-Wege Katalysator [Schmitz 1999]

Wie Untersuchungen zeigen, lassen sich die Emissionen der limitierten Schadstoffe und Benzol durch Absenkung des Aromatengehalts und Anhebung des Sauerstoffgehalts im Kraftstoff weiter drastisch reduzieren. Dies wirkt sich jedoch stark negativ auf die Emission einiger nichtlimitierter Schadstoffe, wie zum Beispiel N_2O, aus. Dieses wird durch den Einsatz sauerstoffhaltiger Kraftstoffe verstärkt gebildet und trägt im molaren Vergleich circa 270 mal stärker zur Erwärmung der Erdatmosphäre bei als Kohlendioxid [Hitzler 2000]. An diesem Beispiel veranschaulicht sich, welch komplexes Problem es im Bereich der katalytischen Entwicklung weiter zu optimieren gilt. Neben den bereits gesetzlich limitierten Komponenten in Abgasen muss nun auch eine effiziente Reduzierung der ungeregelten Verbrennungsschadstoffe in der Abgasnachbehandlung erfolgen.

Ein immenses Entwicklungspotential liegt im Bereich der Kaltlaufphasenverkürzung. Der Großteil der Gesamtschadstoffemission entsteht aufgrund fehlender Betriebstemperatur des Katalysators innerhalb der ersten Minuten nach einem Kaltstart, die Konvertierungsraten zu diesem Zeitpunkt sind minimal.

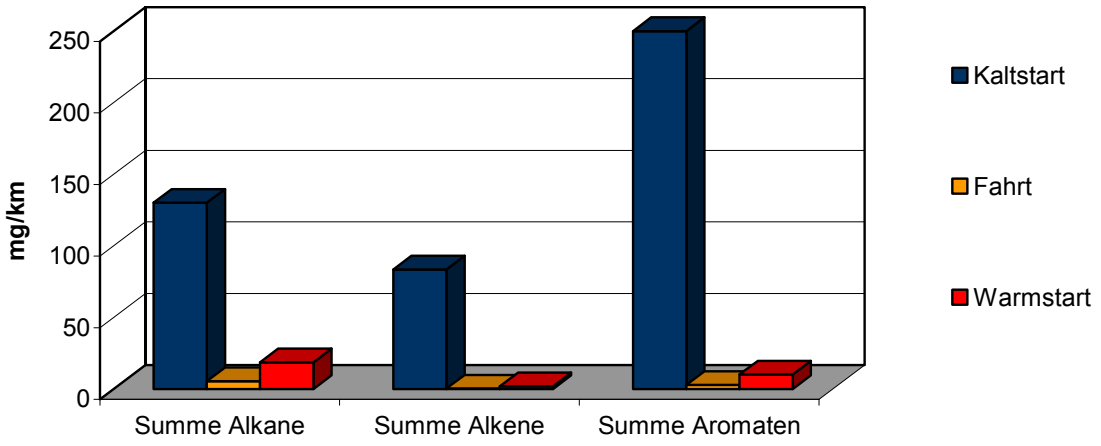


Abbildung 5.2: Mittlere Emissionswerte der C2-C10 Kohlenwasserstoffen im US-Test 75 für Fahrzeuge mit Katalysator. Vergleich der Emissionswerte während der drei Testphasen: Kaltstart, Fahrt nach Aufwärmzeit und Warmstart [Schmitz 1999]

Die Fortschritte in der Erforschung der Schadstoffemission und die daraus resultierenden technischen Verbesserungen können und sollen jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, dass die verkehrsbedingten Umweltprobleme, egal ob durch Land-, Wasser- oder Luftweg erzeugt,

ein Ausmaß erreicht haben, wo neue Modelle für eine Erhöhung der Verkehrseffizients, alternative Transportmöglichkeiten und ein Umdenken im Energiesektor unausweichlich sind.

Die unter anderem durch steigende Kraftfahrzeugemissionen hervorgerufene Veränderung im CO_2-Haushalt steht derzeit im Mittelpunkt der globalen Umweltpolitik. Jedoch sollte das Potential zur Bildung von Sekundärschadstoffen und der unmittelbare Einfluss auf die allgemeine Luftqualität, besonders in Ballungsräumen, nicht weniger kritisch und intensiv im Zusammenhang mit Schadstoffemissionen betrachtet werden.

Da der Schadstoffeintrag durch Kraftfahrzeuge von vielerlei Faktoren beeinflusst wird und auch regional teils großen Schwankungen unterworfen ist, werden in den nächsten Abschnitten zunächst einige Punkte herausgearbeitet, die eine vereinfachte Sichtweise auf das komplexe Gebiet der Schadstoffemission von motorisierten Verkehrsmitteln ermöglicht.

Die Prägung des Alkylmononitratmusters einer urbanen Luftprobe durch lokale Kraftfahrzeugemission wurde bereits mehrfach untersucht [Eberhardt 2007, Kastler 1999b, Luxenhofer 1994c]. Ebenso wie aromatische und gesättigte Kohlenwasserstoffe für die Bildung von Alkylmononitraten verantwortlich gemacht werden können, können ungesättigte Kohlenwasserstoffe zur Bildung von multifunktionellen Organonitraten führen [Argyrakis 2006].
Im Mittelpunkt der folgenden Analyse von Kraftfahrzeugemissionen steht die Gruppe der Alkene. Über die auf unterschiedlichen Wegen ermittelten Gehalte und Zusammensetzungen lässt sich ein realistisches Alkenmuster abbilden. Hieraus kann durch theoretische Addition des Hydroxy- und Nitrooxy-Substituenten an die jeweilige Doppelbindung ein virtuelles Hydroxyalkylnitratmuster erstellt werden.

Dieses wird in Kapitel 7 den Mustern gegenüber gestellt, welche zum einen durch experimentelle Simulationen aus Benzin, zum anderen aus der Messung von realen Luftproben erhalten wurden.

5.1 Ansätze zur Abgasuntersuchung

Es gibt unterschiedliche Ansätze zur Bestimmung von Automobilabgasen. Im Folgenden werden die drei gängigen Verfahren erläutert und die entsprechenden Alkenwerte exemplarisch diskutiert. Es handelt sich um Labortests auf Rollprüfständen, den sogenannten Dynamometertests, Tunnelexperimente und Messungen am fahrenden Kraftfahrzeug.
Alle drei vorgestellten Methoden zur Abgasuntersuchung haben Vor- und Nachteile. Unabhängig von den unterschiedlichen Beprobungsansätzen erfolgt die Bestimmung von CO, CO_2 oder den Stickstoffoxiden bei allen drei Verfahren direkt vor Ort. Zur Ermittlung der Kohlenwasserstoffzusammensetzung werden Sammelbehälter eingesetzt, welche den Transport, die Lagerung und Anreicherung oder Verdünnung der Proben unter Laborbedingungen ermöglichen.
Es ist bekannt, dass durch Lagerungszeiten der Proben substanzspezifisch erhebliche Verluste auftreten können, welche letztendlich zu extremen Verfälschungen der ermittelten Gehalte führen können. Besonders bei den leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen im extremen Spurenbereich kommt es durch Abdampfung und Oxidationsprozesse zu großen Gehaltsschwankungen.
Als Sammelgefäß werden in der Luftchemie bevorzugt Teflar-Beutel eingesetzt. Für Kohlenwasserstoffuntersuchungen erwiesen sich diese jedoch als ungeeignet, da die Gehalte einzelner Komponenten stark mit der Lagerungszeit variieren. Dies konnte unter anderem auf die Abdampfungsraten zurückgeführt werden [Schmitz 2000]. Doch auch bei evakuierten, rostfreien Edelstahlkanistern und Glasbehältern unterliegen die ermittelten Gehalte je nach Lagerungszeit Schwankungen, welche durch Kühlung der Proben vermindert, jedoch nicht vermieden werden können.
Für die Auftrennung und Bestimmung von Kohlenwasserstoffen bietet sich der Gaschromatograph gekoppelt mit einem Flammenionisationsdetektor an Schmitz 2000 beschreibt in seiner Arbeit ausführlich das Standardverfahren. Zu Begin der Analyse wird ein Probenaliquot kryogen auf einer Anreicherungsschleife gesammelt, was zu einer Fokusierung der Spurenstoffe führt und anschließend eine scharfe Injektion mittels Heizen der Anreicherungsschleife erlaubt. Der Nachweis erfolgt über einen Flammenionisationsdetektor [Schmitz 2000]. Da das Signal proportional zur Kohlenstoffmenge beziehungsweise Anzahl der Kohlenstoffwasserstoff-Bindungen ist, kann mit Hilfe von quantifizierten Standardlösungen schnell und einfach zugeordnet werden und Aussagen über die Gehalte getroffen werden.

Die adsorptive Probenahme mit Multibettröhrchen bietet eine Alternative zur Sammeltechnik mit Teflar-, Glas- oder Edelstahlbehältern [Caplain 2006, Montells 2000]. Durch Thermodesorptionsaufgabe können die Komponenten direkt mittels Gaschromatographie analysiert werden. Eine Fehlerabschätzung zu dieser Sammeltechnik der Kohlenwasserstoffkomponenten oder zu Verlusten und Artefaktbildungen liegt nicht vor.

5.1.1 Labortests auf Rollprüfständen

Das Emissionsverhalten von Kraftfahrzeugen unterliegt mehreren externen Einflussfaktoren, sodass für die Festlegung von Normwerten und Emissionsgrenzen im europäischen In- und Ausland sogenannten „Dynamometer Tests“ eingeführt wurden. Repräsentative Fahrzeugflotten werden auf einem Rollprüfstand definierten Testzyklen unterzogen, die Abgase werden dabei zeitaufgelöst gemessen bzw. zur weiteren Bestimmung direkt am Auslass gesammelt. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Festlegung der einzelnen Testphasen. Es wurden unterschiedliche Zyklen entwickelt, die es erlauben sollen, ein allgemeines Fahrprofil zu simulieren, wie auch gezielte Simulationen zum Fahrverhalten im Stadtverkehr oder auf der Autobahn durchzuführen.
Im Allgemeinen besteht ein solcher Test aus 3 Phasen, wobei sich Phase 1 und 3 hinsichtlich des Geschwindigkeitsprofils entsprechen. In der ersten Phase wird die Emission bei Kaltstart gemessen, gefolgt von einer zweiten Phase, die durch kontinuierliche Geschwindigkeiten geprägt ist. Nach einer kurzen Pause wird in Phase drei schließlich der Warmstart simuliert [Schmitz 2000]. Diese Bestimmungsmethode hat sich bewährt, um einheitliche Richtlinien für die Limitierung von Abgaskomponenten wie zum Beispiel CO_2, Gesamtkohlenwasserstoffen und Stickoxiden zu erstellen. Durch die definierten Kaltstart-, Warmstart- und Beschleunigungsphasen ist es möglich, die Änderung in der Abgaszusammensetzung in Abhängigkeit vom Fahrverhalten zu untersuchen. Diese Einblicke ermöglichen der Automobilindustrie Weiterentwicklungen im Bereich der optimalen Verbrennungsbedingungen. Zudem können die Messdaten als Basis in der Diskussion um Grenzwerte für Schadstoffe herangezogen werden, die bisher noch keinen Einschränkungen unterliegen.
In Abbildung 5.3 sind durch Rollstandtests ermittelte Durchschnittsgehalte von kurzkettigen Alkenen aufgetragen. Die Abweichungen der Werte untereinander zeigt die Abhängigkeit vom verwendeten Testverfahren.

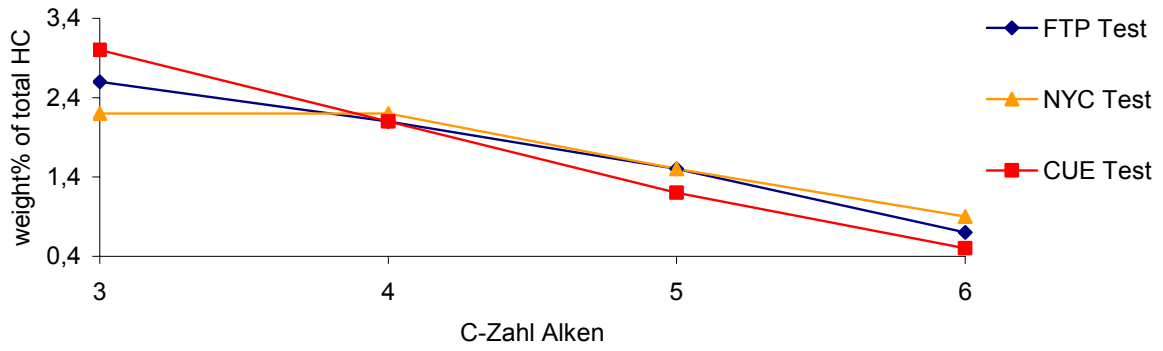


Abbildung 5.3: Prozentualer Alkengehalte der Automobilabgasen in unterschiedlichen Simulationstest, welche alle im gleichen Labor unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden [Sigsby 1987]

Für die Abschätzung des kontinuierlichen Langzeiteintrags in die Umwelt können diese Daten nur bedingt verwendet werden, da die tatsächliche Belastungssituation am Prüfstand nur unzureichend abgebildet werden kann. Für ein realeres Abbild des Eintrags müssten viele unterschiedliche Testzyklen kombiniert werden. Zudem bedarf es Testwiederholungen mit unterschiedlichen Fahrzeugflotten, verschiedenen Kraftstoffen und veränderten Umgebungsparametern für einen vollständigen Datensatz. Selbst wenn diese zeit- und kostenaufwendigen Simulationstests durchgeführt werden, bleibt die Frage der Wertung von Einzelmessungen.

Bei Rollstandsmessungen steht im Allgemeinen die Gehaltsbestimmung der Gesamtkohlenwasserstoffe im Vordergrund. Nur wenige Studien beschäftigen sich mit der differenzierten Analyse der Kohlenwasserstoffzusammensetzung, wie sie für die Simulation von Sekundärmustern benötigt wird. Im Folgenden werden die Ergebnisse aus drei als repräsentativ eingestuften Studien vorgestellt.

Tabelle 5.1: Dynamometertests, welche zur Ermittlung der Hauptemittenten in der Gruppe der Alkene herangezogen wurden

	Land	Testzyklus	Probenahme	Probejahr	Literatur
Studie 1	Deutschland	US 75 Test Autobahnzyklus	Glasbehälter	1997	Schmitz 1999
Studie 2	USA	Federal Test procedure	Gaskanister	Vor 2000	Schauer 2002
Studie 3	Frankreich	Real World Test Driving Cycle	Sorbent tube	2001	Caplain 2006

Folgende Alkene wurden in der jüngsten Studie (Caplain 2006) über GC-FID im Abgas der Testfahrzeuge eindeutig als Hauptemittenten in der Gruppe der Alkene identifiziert: Ethen, Propen, iso-Buten, 1-Buten, c/t-2-Buten, 1-Penten, 1-Hexen.
Es werden keine quantitativen Angaben zu den Emissionsgehalten der Einzelsubstanzen gemacht. Auch finden sich keine Aussagen zu den nicht aufgeführten C5/C6 Alkene. Dies lässt keinen quantitativen Vergleich mit den Werten der anderen beiden Studien zu.

Die ermittelten Emissionsgehalte aus den Studien 1 und 2 sind in Abbildung 5.4 gegenüber gestellt.

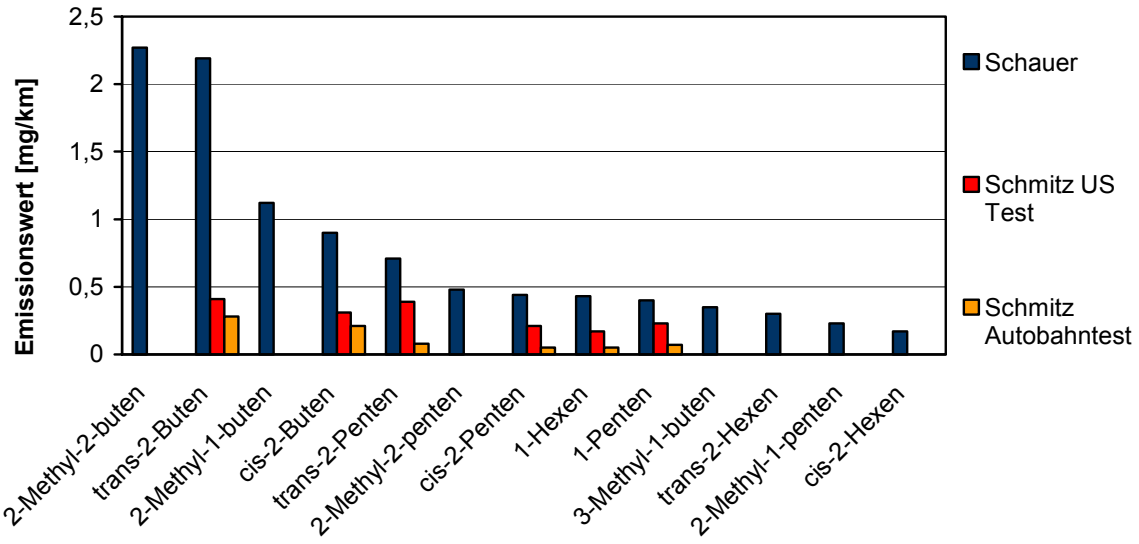


Abbildung 5.4: Emissionswerte ausgewählter Alkene, ermittelt durch Dynamometertests

Eine vergleichende Interpretation wird durch unterschiedliche Substanzangaben erschwert. Wurden beispielsweise die Proben bei Schmitz nicht auf 2-Methyl-2-buten untersucht oder ist dieses in den europäischen Abgasen durch Unterschiede in den Kraftstoffen oder der Verbrennung nicht vertreten? Dies wird sich lediglich durch abschließende Vergleiche mit weiteren aktuellen Datensätzen, welche über einen weiteren Weg der Abgasbestimmung ermittelt wurden, klären lassen.

Auf die graphische Auftragung der Hauptemittenten Ethen und Propen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die absoluten Gehalte sind nachfolgend aufgeführt.

Tabelle 5.2: Hauptemittenten der Alkene in Abgasen von Kraftfahrzeugen

	Studie 1 US 75 Test [mg/km]	Studie 1 Autobahnzyklus [mg/km]	Studie 2 Federal Test procedure [mg/km]
Ethen	7.29	15.33	29.2
Propen	3.59	6.74	14.9
Buten	1.31	1.28	

Als Grundlage für den Mustervergleich mit Hydroxyalkylnitraten in urbanen Luftproben werden im Folgenden lediglich die durch Schmitz ermittelten Werte herangezogen, da diese durch die Rahmenbedingungen der Versuchsdurchführung (Kraftstoff, Motor) am ehesten die Emissionslage in Deutschland widerspiegeln.

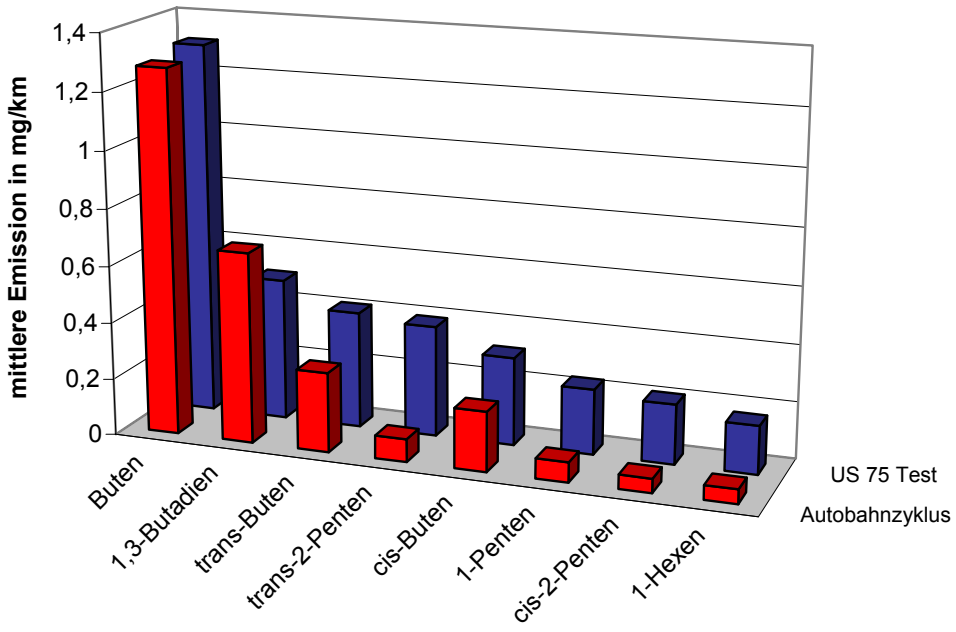


Abbildung 5.5: Mittlere Alkenemission, ermittelt am Rollprüfstand unter unterschiedlichen Bedingungen [Schmitz 1999]

Bis auf trans-2-Penten entsprechen sich alle Komponenten in ihrem relativen Verhalten, lediglich die Absolutgehalte liegen für die Untersuchungen mit US 75 Testbedingungen deutlich höher als die Gehalte des Autobahnzyklus. Dies wird ebenso wie die Differenzen für trans-2-Penten auf den unterschiedlichen Aufbau der Phasen in den beiden Testzyklen zurück geführt, welche wie folgt zusammengesetzt sind:

Autobahnzyklus: Phase 1: Warmstart bei 95 km/h
Phase 2: Anstieg der mittleren Geschwindigkeit
Phase 3: 40 Sekunden von 127 km/h auf eine Maximalgeschwindigkeit von 162 km/h beschleunigen

US FTP 75: Phase 1: Kaltstart mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 41 km/h
Phase 2: Durchschnittsgeschwindigkeit von 26 km/h
Phase 3: Warmstart nach 10 Minuten mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 41 km/h

Es entspricht den Erwartungen, dass die Testergebnisse im Zyklus mit Kaltstart (US FTP 75) über den Emissionswerten des Tests unter eingefahrenen Bedingungen liegen. Die verstärkte Emission von trans-2-Penten beim US FTP 75 Test wird nach Definition der Phasenzusammensetzung auf die fehlende Betriebstemperatur des Katalysators in Phase 1 zurückgeführt.

Tabelle 5.3: Alkengehalte in Abgasen von Kraftfahrzeugen, ermittelt durch Dynamometertests [Schmitz 1999]

	Studie 1 US 75 Test [mg/km]	Studie 1 Autobahnzyklus [mg/km]
Ethen	7.29	15.33
Propen	3.59	6.74
Buten	1.31	1.28
1,3-Butadien	0.5	0.67
trans-Buten	0.41	0.28
cis-Buten	0.31	0.21
1-Penten	0.23	0.07
trans-2-Penten	0.39	0.08
cis-2-Penten	0.21	0.05
1-Hexen	0.17	0.05

5.1.2 Tunnelexperimente

Für die Darstellung der realen Luftbelastung durch den Automobilverkehr bieten sich alternativ zu den Dynamometer Tests sogenannte „Tunnelexperimente“ an.
Hierbei handelt es sich nicht um Messungen, welche auf Simulationsgrundlagen basieren, sondern um reale Feldversuche. Mit online-Messungen vor Ort und Laboruntersuchungen, welche durch beprobte Sammelbehälter ermöglicht werden, wird das Vorkommen ausgewählter Schadstoffe abgebildet. Eine Schwierigkeit besteht darin, dass die Emissionsquelle, in diesem Fall die Auspuffsysteme der vorbeifahrenden Kraftfahrzeuge, nicht direkt mit dem Messsystem gekoppelt werden können und somit eine relativ starke Verdünnung der Proben erfolgt. Dies ist der ausschlaggebende Grund, weshalb die Probenahme in Tunneln erfolgt.
Durch den eingeschränkten Luftaustausch bei abgeschalteter Tunnelbelüftung werden die Abgase in einem definierten Volumen angereichert und die gemessenen Konzentrationen liegen somit deutlich über denen der „freien“ Umgebungsluft. Auch im Hinblick auf die Abschätzung der Emittentenverteilung stellen die Tunnelexperimente eine gute Alternative zu Dynamometertests dar. Durch die Auswertung von Videoaufzeichnungen ist eine genaue prozentuale Zuordnung in Leicht- bzw. Schwerkraftverkehr möglich. Durch Auswertung der Kennzeichen im Abgleich mit den Zulassungsstellen kann auf das Durchschnittsalter der untersuchten Fahrflotten und das Verhältnis Benzin-/Dieselfahrzeuge geschlossen werden [Rogak 1998]. Dies erlaubt Vergleiche zu Messungen in anderen Regionen, Rückschlüsse auf die regional unterschiedlichen Kraftstoffzusammensetzungen und eine Analyse über mehrere Jahre.

Ein deutlicher Nachteil zeigt sich in der einheitlichen Fahrgeschwindigkeit, welche sich in Tunneln als Folge von Geschwindigkeitsbegrenzungen ergibt. Zudem werden Informationen über Fahrparameter wie die spezifische Fahrleistung ausgeblendet. Werden Luftproben aus unebenen Geländen und Gebirgen untersucht, kann durch die zumeist gerade, ebenerdig durch einen Berg gebauten Tunnel mit einheitlicher Steigung ein falsches Bild entstehen. Steht bei einer Messkampagne schon im Vorfeld das Interesse an der spezifischen Fahrleistung mit im Mittelpunkt, kann dies durch eine geeignete Wahl des Untersuchungstunnels miteinbezogen werden. Ein Beispiel dafür, dass unterschiedliche Fahrzeugemissionen (CO, CO_2, NO_x, total NMHC) auch „on road“ durch Tunnelmessungen als Funktion von der Fahrleistung darzustellen sind, belegt eine im Sommer 2001 in den USA durchgeführten Studie [Kean

2003]. Die Tunnelmessungen wurden im Caldecott-Tunnel in der San Francisco Bay Area durchgeführt, welcher sich durch eine 4% Steigung auszeichnet. Durch Messungen des Verkehrs in beide Fahrtrichtungen konnte eine Abhängigkeit zur Motorleistung hergestellt werden.

Für die Ermittlung einer durchschnittlichen Alkenzusammensetzung in Kraftfahrzeugemissionen werden im Folgenden 3 Studien vorgestellt, welche im Zeitraum zwischen 1995 und 1997 durchgeführt wurden und deren Ergebnisse im guten Einklang mit einer Reihe weiterer Studien steht. Eine große Anzahl von Studien zur allgemeinen Schadstoffemission ermöglicht eine aktuelle Übersicht der Gesamtemissionen der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen. Untersuchungen zur Ermittlung der detaillierten Zusammensetzung der Alkenemission sind hingegen selten. Dies kann mitunter durch die im vorherigen Kapitel dargestellten Schwierigkeiten der Probenahme und Lagerung im Zusammenhang mit Zersetzungserscheinungen bzw. Oxidationsprozessen der Alkene erklärt werden. Die zu diskutierenden Alkenwerte wurden aus den in Tabelle 5.4 aufgeführten Studien entnommen.

Tabelle 5.4: Tunnelstudien, welche zur Ermittlung der Hauptemittenten in der Gruppe der Alkene herangezogen wurden

	Land	Region	Tunnelname	Probejahr	Literatur
Studie 1	Kanada	Vancouver	Cassiar	1995	Rogak 1998
Studie 2	Frankreich	Paris	Thias	1996	Touaty 2000
Studie 3	USA	San Francisco	Caldecott	1997	Kirchstetter 1999

Die Probenahme in Studie 2 (100 ml) und 3 (6 Liter in 2 Stunden) wurden mit evakuierten Edelstahlkanistern durchgeführt. In Studie 1 kamen Tedlarbags in Kombination mit „lung-sampling-boxes“ und Tetrafluorethylen-Schläuchen zum Einsatz (30 Liter in 3 Stunden). Diese Tedlarbags sind nach heutigem Wissenstand auf Grund von Kohlenwasserstoffblindwerten ungeeignet führ diese Art der Proben und können zu einer Verfälschung der Werte führen [Mittermaier 2004]. Angaben über den Zeitraum zwischen Probenahme und Messung finden sich in keiner der Studien. Der Vergleich der Daten untereinander wird durch die unterschiedlichen Bezugsgrößen erschwert. Während in Studie 2 Absolutwerte in ppbv angegeben werden, erfolgt die Darstellung der Werte in Studie 1 und 3 in Massenprozent der ausgewählten Kohlenwasserstoffe, welche bestimmt wurden.

Die Zusammensetzung der gesamten Kohlenwasserstoffemission im Tunnel wird von Touaty wie folgt angegeben: 46% Alkene, 35% Alkane und 19% Alkine. Mit 25 % liegt iso-Pentan im Vergleich der Einzelkomponenten an erster Stelle, gefolgt von Ethen (21,4 %). Mit jeweils ~10 % folgen Ethin, Propen und iso-Buten [Touaty 2000]. Ethen wurde in allen Studien mit deutlichem Abstand als Hauptemittent der Gruppe der Alkene bestimmt.

Tabelle 5.5: Hauptemittenten der Alkene in Abgasen von Kraftfahrzeugen

	Studie 1 [% mass of total]	Studie 2 [ppbv]	Studie 3 [% mass of total olefines]
Ethen	9.36	135.6	7.15
Propen		40.3	3.65
1-Buten/iso-Buten	2.66	14.01	2.87

Dies entspricht Untersuchungen aus USA [Fraser 1998], Canada [Gertler 1996] und Australien [Duffy 1996]. In den älteren Studien findet sich an zweiter Stelle Acetylen, während bei den neueren Studien dazu keine Angaben mehr gemacht werden. Dies kann durch den Einsatz von Katalysatoren erklärt werden. Das Verhältnis dieser beiden Hauptemittenten stellt den wichtigsten Indikator für Abgase von Fahrzeugen ohne Katalysator dar, welche heutzutage kaum noch im Straßenverkehr zu finden sind.

Eine graphische Übersicht der Emissionswerte findet sich in Abbildung 5.6, wobei diese lediglich als veranschaulichende Trendanalyse gesehen werden sollte, da besonders Werte mit geringen Gehalt mit Fehlerbereichen bis zu 100 % angegeben werden.

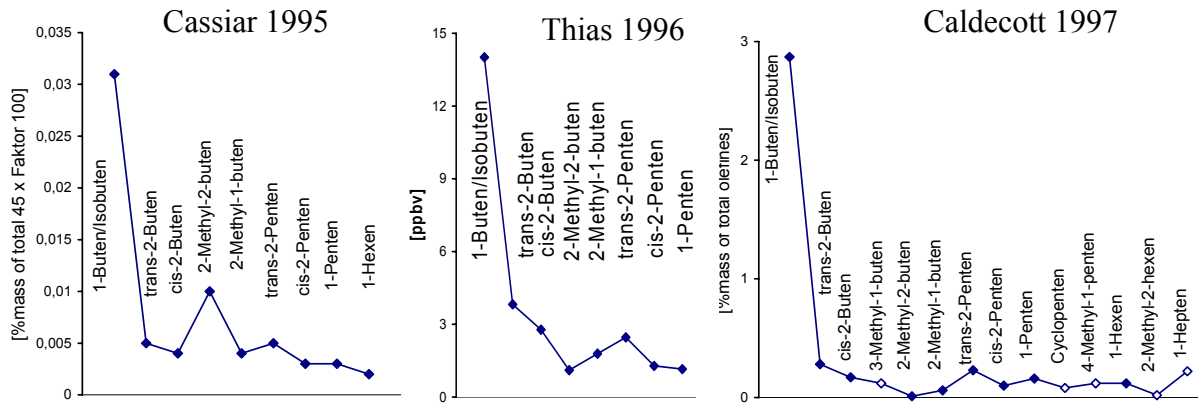


Abbildung 5.6: Graphische Übersicht der gemessenen Alkengehalte ab vier Kohlenstoffatomen in Kraftfahrzeugabgasen, gesammelt bei Tunnelmessungen

Aus der Gegenüberstellung der Alkenemittenten mit einer Molekülgröße ab 4 Kohlenstoffatomen in Abbildung 5.6 lassen sich eine Reihe von Rückschlüsse für die Dateninterpretation ziehen (siehe auch Tabelle 5.6).
Allem voran kann festgehalten werden, dass die Summe aus 1-Buten und iso-Buten alle drei Graphen dominiert. Somit ist mit hohen 1OH2C4/2OH1C4-bzw. 2M3OH1C4-Gehalten in emissionsgeprägten Luftproben zu rechnen. Ebenfalls einheitlich herausragend sind die Werte für trans-2-Penten, während cis-2-Penten unauffällig ist. Dies sollte zu einer charakteristischen Verteilung der Diastereomerenpaare 2OH3C5 I/II und 3OH2C5 I/II in Luftproben führen.
Wenig Bedeutung wird dem Verhalten von 2-Methyl-2-buten in den Messungen des Cassiar Tunnels beigemessen, da die Werte der anderen beiden Studien einheitlich unauffällig sind. Eine Erklärung für das Verhalten kann in der Verwendung der Tedlarbags durch Blindwerteintrag vermutet werden. Ebenfalls nicht ausgeschlossen werden kann eine Veränderung der Kraftstoffzusammensetzung nach 1995, welche sich im Emissionsmuster zwangsläufig widerspiegeln würde.

In USA wurde Ende 1995 der Alkengehalt in Kraftstoffen von 5,7 % auf 2,6 wt % reduziert. Hauptsächlich wurden jedoch C5- und C6-Alkene reduziert, welche etwa zwei Drittes des gesamten Alkengehalts im Kraftstoff ausmachen. Es ist zu erwarten, dass sich eine solche Änderung im Emissionsmuster der Fahrzeuge widerspiegelt. Dies wird in Kapitel 5.2 näher untersucht.

Eine detaillierte Übersicht der Alkengehalte, welche in den drei Studien ermittelt wurden sowie deren Schwankungen, sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Weitere Emittenten der Alkene in Abgasen von Kraftfahrzeugen

	Studie 1 Cassiar 1995 [% mass of total 45]	Studie 2 Thias 1996 [ppbv]	Studie 3 Caldecott 1997 [weight % of total]
cis-2-Buten	0,004 ± 0,0005	2,78 ± 1,72	0,17 ± 0,04
trans-2-Buten	0,005 ± 0,0007	3,82 ± 2,72	0,28 ± 0,04
1-Penten	0,003 ± 0,0005	1,15 ± 0,96	0,16 ± 0,08
cis-2-Penten	0,003 ± 0,0005	1,28 ± 1,3	0,1 ± 0,01
trans-2-penten	0,005 ± 0,0008	2,46 ± 2,46	0,23 ± 0,03
2-Methyl-1-buten		1,79 ± 1,39	0,06 ± 0,03
3-Methyl-1-buten			0,12 ± 0,03
2-Methyl-2-buten	0,01 ± 0,0038	1,11 ± 0,7	0,01 ± 0,02
Cyclopenten			0,08 ± 0,05
Weitere C5 Olefine			0,24 ± 0,15
1-Hexen	0,002 ± 0,0005		0,12 ± 0,02
4-Methyl-1-penten			0,12 ± 0,06
Weiterer C6 Olefine			0,34 ± 0,6
2-Methyl-2-hexen			0,02 ± 0,03
1-Hepten			0,22 ± 0,03
Okten-B1			0,13 ± 0,06

5.1.3 Online Messungen unter realen Fahrbedingungen

Neben den Untersuchungen an Prüfständen unter definierten Fahrbedingungen und den Immissionsmessungen in Straßentunneln, gibt es des Weiteren den Ansatz der Messungen unter realen Fahrbedingungen. Hierfür wird ein Fahrzeug mit on-board-Messtechnik ausgestattet, welche eine zeitaufgelöste Analyse der limitierten Schadstoffemissionen ermöglicht und zugleich eine Probenahme für differenzierte Laboranalysen erlaubt.

Es wurden bereits mehrere Projekte zur Abgasuntersuchung am fahrenden Fahrzeug unter Realbedingungen durchgeführt und veröffentlicht [Staab 1987, Lenaers 1996, De Vlieger 1997]. Diese beziehen sich jedoch ausschließlich auf ältere Fahrzeuge und bieten somit nur bedingt eine Grundlage für die Ermittlung der aktuellen Alkenemission durch Kraftfahrzeuge. Aus diesem Grund wird auf einen Vergleich zwischen unterschiedlichen Studien an dieser

Stelle verzichtet. Im Folgenden werden ausschließlich Werte einer Studie zitiert, welche im Mai und Juli 2001 in München durchgeführt wurde [Mittermaier 2002].

Von September 1998 bis Juli 2003 befasste sich das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderte Forschungsprojekt MOBINET mit Verkehrs- und Mobilitätsmanagement im Ballungsraum München. In diesem Rahmen wurde unter anderem untersucht, in wie weit der Verkehrsfluss in einer Großstadt den Schadstoffausstoß eines Pkw beeinflusst. Hierfür wurde ein Ford Mondeo (Baujahr 2000) mit umfassender Abgasanalytik ausgerüstet. Während CO, CO_2, NO, NO_2 und Gesamt-Kohlenwasserstoffe online mit einer Zeitauflösung von 1 Sekunde gemessen wurden, erfolgte die Untersuchung der Kohlenwasserstoffzusammensetzung durch gaschromatographische Laboranalysen von Abgasproben, welche in evakuierten Edelstahlbehälter gesammelt wurden (Sammelzeit ca. 20 Sekunden, Analyse mittels HRGC-FID).

Durch Prüfstandmessungen des Probefahrzeugs und acht weiteren Fahrzeugen konnten die Emissionscharakteristika des Probefahrzeugs in einen weiteren Rahmen gestellt werden. Rückschlüsse auf Flottenemissionen erhalten so ihre statistische Grundlage.

Die quantitative Laboranalyse erfolgte für mehr als 70 Kohlenwasserstoffen. Eine Publikation mit den detaillierten Ergebnissen wird derzeit vorbereitet. Die ermittelten Alkengehalte wurden freundlicherweise vom Forschungszentrum Jülich in einer persönlichen Mitteilung vorab zur Verfügung gestellt.

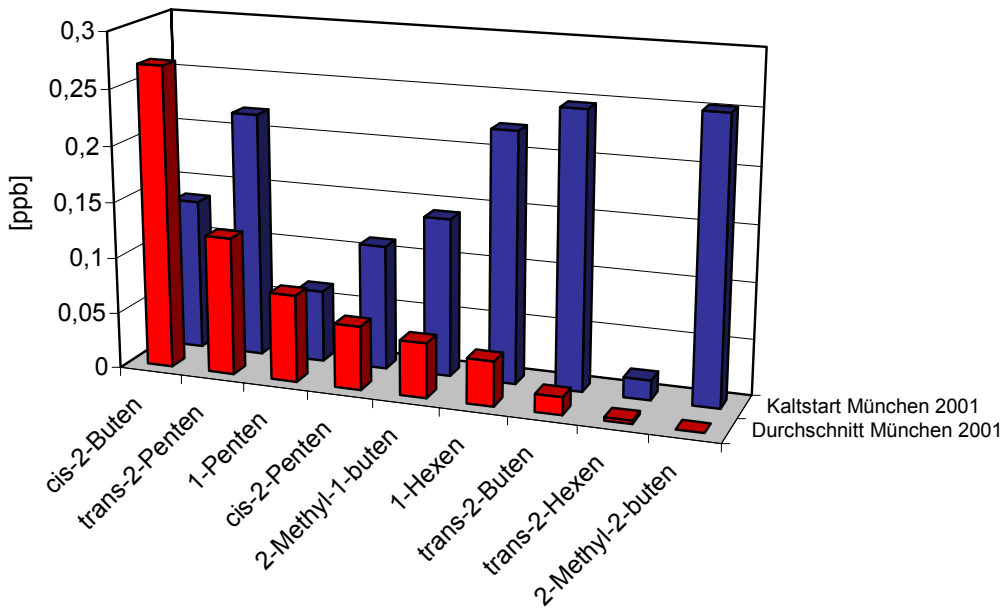


Abbildung 5.7: Emissionszusammensetzung der Alkene, gemessen unter realen Bedingungen am Fahrzeug mit on-board-Analytik in München 2001 [Mittermaier, persönliche Mitteilung]

5.1.4 Diskussion der Emissionsmessverfahren und der ermittelten Alkenmuster

Eine Gegenüberstellung der on-board-Analytik [Mittermaier 2002] mit der Rollprüfstandsanalytik des RWTÜV Essen liefert für die limitierten Schadstoffe eine hervorragende Übereinstimmung, sodass ein direkter Vergleich der ermittelten Emissionen erfolgen kann. Es zeigte sicht, dass die Vielzahl der Betriebsstände unter realen Fahrbedingungen am Rollenprüfstand nur unzureichend abgebildet werden. Beim Vergleich der Messwerte mit Berechnungen des Emissionsmodells CORPET III, dessen Grundlage Prüfstandsmessungen darstellen, bewirkt dies Schwankungen von bis zu einer Größenordnung [Mittermaier 2002]. Diese Abweichungen überschreitet deutlich die Differenz zwischen den gesetzlichen Emissionslimits Euro1 (Pflicht seit 1992) und Euro4 (Pflicht seit 2005). Die Emissionen auf der Basis von Prüfstandszyklen werden aus diesem Grund nicht weiter in die Untersuchungen mit einbezogen.
Tunnelmessungen hingegen stehen im guten Einklang mit den Ergebnissen des MOBINET-Projektes in München. Für den direkten Vergleich werden Werte herangezogen, welche 1997 im Caldecott Tunnel bei San Francisco/USA bestimmt wurden [Kirchstetter 1999, siehe Kapitel 5.1.2 Studie 3].

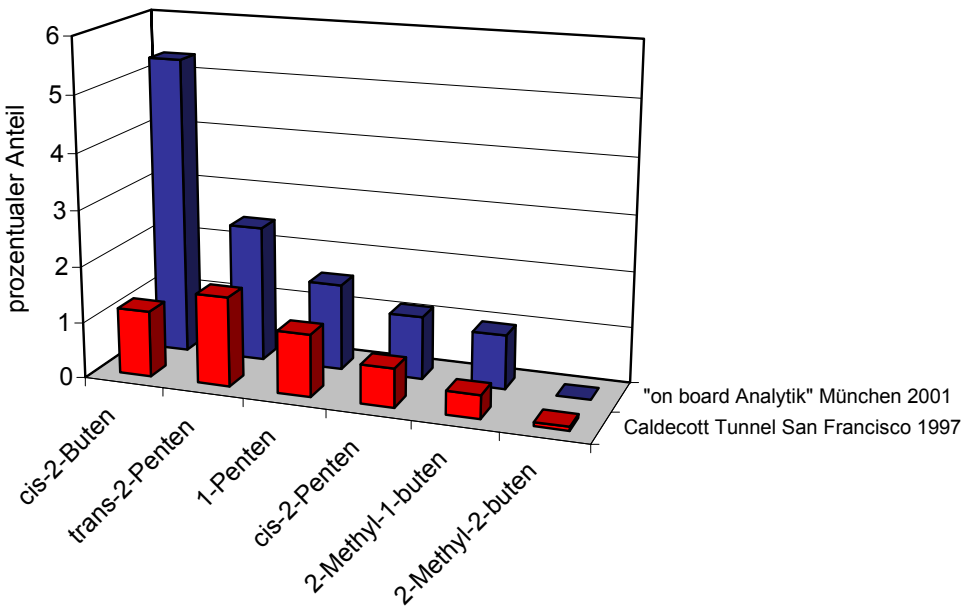


Abbildung 5.8: Ausgewählte Alkene aus Kraftfahrzeugemissionen. Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Tunnelmessungen und Messungen unter realen Fahrbedingungen

Für die graphische Darstellung der sechs Komponenten in Abbildung 5.8 wurde der prozentuale Anteil von insgesamt neun Alkenen ermittelt. Abgesehen von cis-2-Buten entsprechen sich die beiden unterschiedlichen Untersuchungsansätze in ihrer Aussage. Auch für die Hauptkomponenten Ethen, 1-Buten/Isobuten und Propen findet sich eine gute Übereinstimmung, wie in Abbildung 5.9 zu sehen ist. Es ist davon auszugehen, dass geringfügige Unterschiede auf Änderungen in der Kraftstoffzusammensetzung zurückzuführen sind, da die Messungen im Caldecott Tunnel in USA [Kirchstetter 1999] einige Jahre vor den on-board-Messungen in München durchgeführt wurden. Zudem handelt es sich bei dem Testfahrzeug in München um ein Ford Modell mit Baujahr 2000, dessen Emissionszusammensetzung auf Grund modernerer Technik und Katalysatorenentwicklung optimiert sein sollte gegenüber dem durchschnittlichen Mittelklassewagen in USA im Jahr 1997.

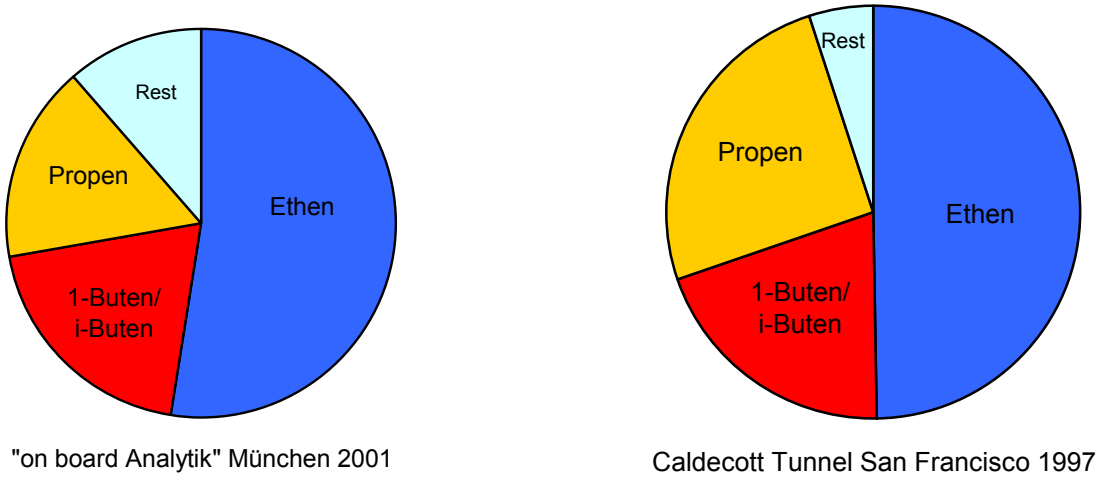


Abbildung 5.9: Ausgewählte Alkene aus Kraftfahrzeugemissionen. Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Tunnelmessungen und Messungen unter realen Fahrbedingungen

Im weiteren Verlauf wird der Datensatz, welcher durch on-board-Analytik ermittelt wurden, als Referenz für die Alkenzusammensetzung in Kraftfahrzeugemissionen herangezogen. Die in Abbildung 5.7 graphisch dargestellten Alkengehalte sind im Folgenden nochmals tabellarisch zusammengefasst:

Tabelle 5.7: Alkenzusammensatzung in Kraftfahrzeugemissionen, ermittelt durch on-board-Analytik [Mittermaier, persönliche Mitteilung]

Alken	Durchschnitt Emission München 2001 [ppb]
Ethen	2.66
Propen	0.83
1-Buten/ iso-Buten	1
trans-2-Buten	0.016
cis-2-Buten	0.27
1-Penten	0.078
2-Methyl-1-buten	0.049
trans-2-Penten	0.123
cis-2-Penten	0.057
2-Methyl-2-buten	0
1-Hexen	0.04
trans-2-Hexen	0.003

Wie an dieser Stelle bereits deutlich wird, gibt es eine Vielzahl von Faktoren, die maßgeblichen Einfluss auf die Bestimmung der Emissionswerte von Kraftfahrzeugen haben. Durch die Gegenüberstellung unterschiedlicher Verfahren konnten Vor- und Nachteile sichtbar gemacht und gegeneinander abgewogen werden.

Ein Vergleich von Studien zur Kraftfahrzeugemission ermöglicht es trotz einer Vielzahl unterschiedlicher Gehalte und Muster, ein allgemeines Emissionsmuster ungesättigter Kohlenwasserstoffen zu skizzieren.

Im folgenden Kapitel wird der Zusammenhang von Alkenmustern aus Fahrzeugemissionen mit dem in Kraftstoffen untersucht.

Diese Beziehung stellt das Bindeglied für die Mustervergleiche der Hydroxyalkylnitrate in virtuellen Belastungsmustern, Benzinumsetzungen und urbanen Luftproben dar.

5.2 Kraftstoffe als Emissionsquelle

5.2.1 Benzin – was ist das?

Gängige Ottomotorkraftstoffe, die sogenannten Benzine, bestehen hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffenverbindungen mit einer Kettenlänge von vier bis zwölf C-Atomen. Die Kraftstoffe werden mit verschiedenen Additiven versetzt, um die Leistung für die entsprechenden Motoren und Katalysatoren zu optimieren. Mittels dieser Additive werden auch Anpassungen an klimatische Verhältnisse des Einsatzortes, wie zum Beispiel extreme Hitze oder Kälte optimiert. Obwohl dies sehr einfach und übersichtlich klingt, stellt Benzin mit seinen mehreren hundert Inhaltstoffen ein recht komplexes Gemisch dar. Der optimale Kraftstoff sollte klopffest sein, keine zu hohe Verdunstung im Sommer aufweisen, jedoch im Winter leicht zu zünden sein. Des Weiteren ist eine optimale Verbrennung mit minimalem Rückstand anzustreben, was in erster Linie durch eine gute Abstimmung mit dem verwendeten Katalysatorsystem zu erzielen ist. Der Einfluss auf Mensch und Umwelt sollte möglichst gering sein. Letzteres erklärt, wieso der seit 1939 verwendete Antiklopfzusatz Tetraethylblei seit 1996 nicht mehr eingesetzt werden darf.

Wachsende PKW- bzw. LKW-Bestände und zunehmende Preissteigerungen, welche durch abnehmende Vorkommen hervorgerufen werden, erfordern ein Umdenken im Kraftstoffsektor. Regenerative Energieformen, Solarenergie und Windkraft spielen eine immer stärkere Rolle. Die Forschung im Bereich der alternativen Kraftstoffe, wie beispielsweise Rapsölmethylester und die Weiterentwicklung von alternativen Antriebsquellen wie Hybridtechnik sind im Vormarsch. Dennoch wird heutzutage immer noch der Großteil des benötigten Kraftstoffs durch Aufarbeitung von Erdöl in Raffinerien abgedeckt.
Die im folgenden Kapitel erzeugten virtuellen Belastungsmuster der Hydroxyalkynitrate werden von der Alkenzusammensetzung des unverbrannten Kraftstoffs geprägt. Zur weiteren Charakterisierung wird im nächsten Schritt die allgemeine Herstellungsprozedur in einer Raffinerie skizziert.

Das Ausgangsprodukt für gängige Kraftstoffe, wie Benzin, Diesel und Kerosin, ist das Rohöl. Dieses durchläuft in einer Ölraffinerie verschiedene Prozesse, welche in folgendem Diagramm schematisch dargestellt sind.

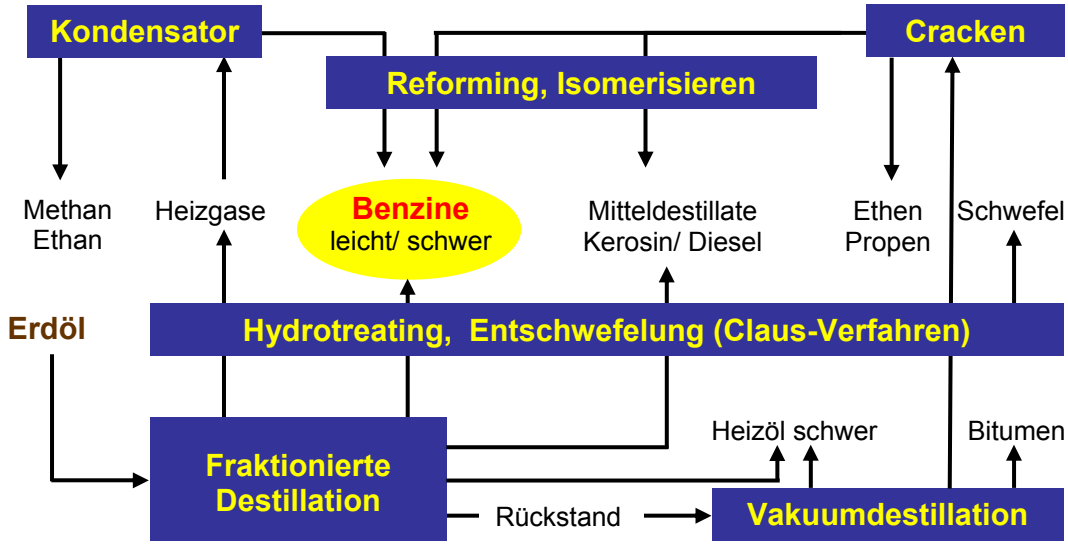


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der Erdölaufarbeitung [Quelle: Wikipedia]

Der Gesamtprozess der Benzingewinnung aus Rohöl lässt sich in drei Phasen einteilen.
Der erste Schritt, nach der Anlieferung an die Raffinerie und einer groben Vorreinigung durch Entsalzen, ist die fraktionierte Destillation. Hierbei wird in einer ersten Destillierkolonne bei Atmosphärendruck durch die unterschiedlichen Siedebereiche in Gas- und Leichtbenzin (Naphta), Dieselkraftstoff, Kerosin und leichtes Heizöl getrennt.
Zurück bleibt ein Rückstand aus schwer siedenden Kohlenwasserstoffen, der einem weiteren Destillationsprozess, der Vakuumdestillation, unterworfen wird. Hierdurch wird Vakuum-Gasöl mit schwer siedenden Kohlenwasserstoffen erhalten, welches durch so genanntes „Cracken“ in leichter siedende Produkte überführt werden kann. Es wird zwischen thermischem und katalytischem Cracken unterschieden. Letzteres ist für die Herstellung von Kraftstoff im Bereich der motorischen Verbrennung besser geeignet, da es eine vergleichsweise hohe Ausbeute an Aromaten und verzweigten Kohlenwasserstoffverbindungen aufweist. Die Crackprodukte werden dem Reformingprozess zugeführt, auf den im weiteren Verlauf des Abschnitts näher eingegangen wird.

Für die Produkte der fraktionierten Destillation unter atmosphärischen Bedingungen schließt sich ein Aufreinigungsschritt an, in dem die noch reichlich enthaltenen Schwefelverbindungen entfernt werden. Diese würden bei Verbrennung umweltschädliches Schwefeldioxid freisetzen. Beim sogenannten Hydrotreating, der zweiten Phase im Aufarbeitungsprozess von Erdöl, wird den Ölen Wasserstoff zugemischt und erhitzt. In einem

katalytischen Reaktor findet bei Temperaturen von 300-400 °C die Umsetzung zu Schwefelwasserstoff statt. Dieser wiederum wird durch Verbrennung mit Luftsauerstoff in einer Clausen-Anlage zu elementaren Schwefel oxidiert.

An dieser Stelle des Raffinerieprozesses liegt das reine Rohbenzin vor, welches vor der Auslieferung noch einem dritten Prozess unterworfen wird, dem Reforming. Hierbei handelt es sich um einen Veredelungsschritt, bei dem in erster Linie die Oktanzahl des Rohbenzins erhöht wird. Den Verbindungen wird durch hohe Drücke (20-50 bar) und hohen Temperaturen in Anwesenheit von einem Katalysator Wasserstoff entzogen. Diese Dehydrierung führt zu aromatischen, verzweigten und ungesättigten Verbindungen, welche im Gegensatz zu unverzweigten Verbindungen nicht zur vorzeitigen Selbstentzündung des Benzin-Luftgemisches im Zylinder eines Ottomotors, dem „Klopfen“, neigen.
Die Klopffestigkeit eines Kraftstoffes ist von zentraler Bedeutung und wird durch die Oktanzahl (OZ) beschrieben. Je höher diese „Research-Oktanzahl“ (ROZ) ist, desto klopffester ist der Kraftstoff und desto optimaler die Nutzungsbedingung für Ottomotoren.
1927 wurde von Graham Edgar ein Referenzsystem entwickelt, welches eine genaue Charakterisierung der Klopffestigkeit eines Kraftstoffes erlaubt. Es basiert auf zwei Reinstoffen mit ähnlichen Schmelz- und Siedepunkten, Verdampfungseigenschaften und Dichte. Entscheidend bei der Auswahl war das Kriterium, dass sie in großer Reinheit und ausreichende Menge herstellbar sind und maximale Unterschiede bezüglich des Klopfverhaltens aufzuweisen haben. Die Wahl fiel auf n-Heptan (OZ= 0), welches sich durch extrem schlechte Klopfeigenschaften auszeichnet, und Trimethylpentan (iso-Oktan, OZ= 100) mit hervorragender Eignung hinsichtlich der Klopffestigkeit. Die ROZ gibt an, wieviel Volumenprozent iso-Oktan sich in einer Mischung mit n-Heptan befinden muss, damit dieser die gleiche Klopffestigkeit aufweist wie der zu charakterisierende Kraftstoff.
Früher wurde dem Benzin zur Erhöhung der Klopffestigkeit bleihaltige, metallorganische Verbindungen wie Bleitetraethyl zugesetzt, jedoch stellten die bei der Verbrennung entstehenden Bleistäube ein zunehmendes Umweltproblem dar, sodass seit 1996 in Deutschland keine verbleiten Kraftstoffe mehr erhältlich sind.

Nach dem Veredelungsprozess werden die normgerechten Kraftstoffe in Tankwagen umgefüllt, wobei automatisch die markenspezifischen Zusätze zur Verbesserung der Eigenschaften zudosiert werden. Die Qualität des Benzins wird maßgeblich durch Art und Menge dieser zugesetzten Additive bestimmt. Es gibt kaum eine Raffinerie in Deutschland,

die nur eine Marke beliefert. Die in dieser Arbeit umgesetzten Kraftstoffe wurden von einer lokalen Jet-Tankstelle bezogen, welche vermutlich von der Mineralölraffinerie Oberrhein GmbH & Co. KG in Karlsruhe beliefert wird. Neben CONOCO, dem Mutterkonzern von JET sind unter anderem die großen Kraftstoffkonzerne Esso und Shell Gesellschafter der Raffinerie. Die Kraftstoffe unterscheiden sich somit hauptsächlich in der Zusammensetzung der Additive, Unterschiede in der Alkenzusammensetzung sind nicht zu erwarten. Somit kann für eine allgemeine Mustersimulation der Hydroxyalkylnitrate auf die Verwendung von Kraftstoffen unterschiedlicher Hersteller verzichtet werden [www.motorenlexikon.de, www.wikipedia.de, www.miro.de, Informationsbroschüren von Shell und OMV].

In der DIN EN 228 wurden durch die Europäische Union die Maximalwerte der in Benzin zulässigen Stoffgruppen festgelegt:

Max. 42 Vol.-% Aromaten
Max. 18 Vol.-% Alkene (Normalbenzin)
Max. 21 Vol.-% Alkene (Super/Super Plus)
Max. 1 Vol.-Benzol
Max. 150 mg/kg Schwefel
Max. 2,7 Masse-% Sauerstoff

Die restlichen Vol.-% bestehen aus Alkanen und diversen anderen Additiven.

Die Zusammensetzung der einzelnen Substanzklassen ist gesetzlich nicht geregelt. Somit liegen kaum Analysen der einzelnen Alkenkomponenten in deutschen Kraftstoffen vor. Die Ergebnisse einer Studie von 1992/1993, bei der die chemische Zusammensetzung von 48 Ottomotorkraftstoffen aus 12 unterschiedlichen Raffinerien untersucht wurde, sind im BIA-Report 1999 veröffentlicht. Identifiziert und ausgewiesen wurden ca. 200 kohlenwasserstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen mit Massenanteilen von mindestens 0,1 %.
In Tabelle 5.8 sind die Alkengehalte von Ottomotorkraftstoffen aus dieser Studie dargestellt.

Tabelle 5.8: Typische Kohlenwasserstoffgehalte der drei gängigen Ottomotorkraftstoffen in prozentualen Massenanteilen [BIA REPORT 5/99]

Alken	Normal bleifrei [%]	Super bleifrei [%]	Super plus bleifrei [%]
Butene	2,5	0,4	0,1
Pentene	3,1	0,1	0,2
Hexene	4,8	0,3	0,1
Heptene	1,2	0,2	0,3
Oktene	1	0,1	0,2
Nonene	2	0,7	0,4
Decene	1	0,7	0,2

Innerhalb der letzten Jahre wurden eine Reihe gesetzlicher Änderungen für die Zusammensetzung von Kraftstoffen durchgeführt. Die Auswirkungen auf relative Zusammensetzung der Alkene sind jedoch gering. Auch heute noch stellen Butene, Pentene und Hexene die Hauptvertreter dieser Substanzklasse in Ottomotorkraftstoffen dar.

In einem vom Forschungszentrum Jülich durchgeführten Vergleich von 7 gängigen Ottomotorkraftstoffen wurde die in Abbildung 5.11 dargestellte durchschnittliche Kohlenwasserstoffzusammensetzung ermittelt:

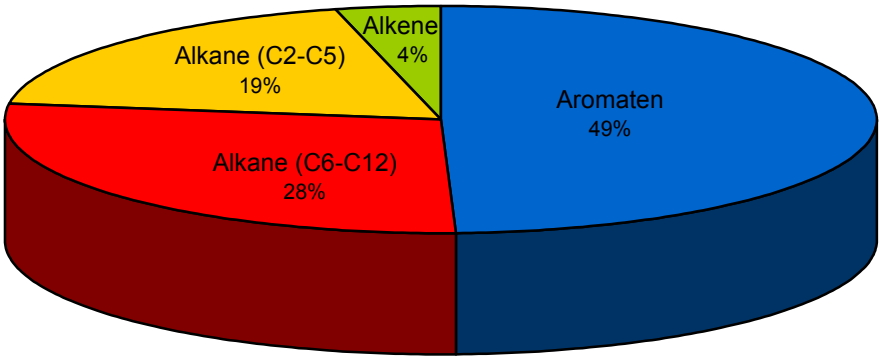


Abbildung 5.11: Durchschnittliche Zusammensetzung eines Ottomotorkraftstoffes [Mittermaier 2003]

5.2.2 Alkene in Ottomotorkraftstoffen

Es gibt eine Vielzahl von aktuellen Studien, welche sich mit der Kohlenwasserstoffzusammensetzung in Kraftstoffen auseinandersetzen. Wie jedoch schon eingangs erwähnt wurde, beschränkt sich ein Großteil der Untersuchungen auf eine Unterteilung in die Gruppen der gesättigten, ungesättigten und aromatischen Komponenten. Detaillierte Angaben zur Alkenzusammensetzung finden sich hingegen nur selten. Dies kann zum einen auf geringe Absolutgehalte in den Vielkomponentengemischen sowie zum anderen auf die mit der Kettenlänge zunehmende Komplexität der ungesättigten Verbindungen zurückgeführt werden.
Die extremen Anforderungen hinsichtlich der Trennung, Nachweisgrenzen und Identifizierung in einem solch vielfältigen Kohlenwasserstoffgemisch wie Benzin spiegeln sich nicht zuletzt in der Vielzahl der Methoden wieder, welche in der Literatur zur Bestimmung von Alkenen in Benzinen beschrieben werden. Neben der Optimierung der Trennbedingungen durch Einsatz ausgewählter Phasenmaterialien [Ramnäs 1993] wurden vor allem in der Massenspektrometrischen Detektion große Fortschritte gemacht. 1997 wurde beispielsweise von Roussis eine Methode veröffentlicht, welche durch CI(Aceton)-MS die Analyse von Alkenen in unbehandelten Benzinproben ermöglicht [Roussis 1997].

In den meisten Literaturstellen finden sich lediglich Gehaltsangaben in Abhängigkeit der Gesamt-Kohlenwasserstoffkettenlänge, nicht jedoch die für den Ansatz der virtuellen Belastungsmuster benötigten, spezifischen Gehaltsangaben für die einzelnen Vertreter einer Gruppe. Somit ist die Auswahl an Datensätzen, welche sich zur weiteren Bearbeitung in der vorliegenden Arbeite eignen, sehr eingeschränkt.

In Tabelle 5.9 sind Veröffentlichungen zusammengefasst, welche konkrete Einzelangaben zu Alkengehalten von Kraftstoffen machen.

Tabelle 5.9: Veröffentlichungen mit quantitativen Angaben zur Alkenzusammensetzung in Kraftstoffen

	Land	Probe	Literatur
1	Schweden	C6 Alkene in Petrol RON 98	Ramnaes 1993
2	Schweden	C4-C8 Alkene in Naphtha RON 95	Ramnaes 1994
3	USA	C4-C10 Alkene in Benzin mit 2% MTBE	DaMassa 1999
4	USA	C4-C8 Alkene in Benzingemisch (reg./prem.)	Kirchstetter 1999
5	USA	C4-C7 Alkene in Benzingemisch (reg./mid./prem.)	Harley 2000
6	Spanien	C4-C5 Alkene in unverbleitem Benzin	Montells 2000
7	Deutschland	C2-C8 Alkene in der Dampfphase von Benzin	Mittermaier 2003

In Tabelle 5.10 sind die ermittelten Alkengehalte von 4 Studien aus Tabelle 5.9 zusammengefasst. Die ermittelten Gehalte der Studien 1, 3 und 7 beziehen sich in erster Linie auf die Dampfphase von Benzin und nicht auf den flüssigen Kraftstoff. Angaben hierzu finden sich teilweise in Kapitel 5.2.3.

Bei den Werten in Tabelle 5.10 wurde von einem einheitlichen Analysenprinzip ausgegangen. Dennoch ist ein direkter Vergleich der Angaben auf Grund von unterschiedlichen Bezugssystemen nicht möglich. Bei fehlenden Angaben ist nicht nachvollziehbar, ob die Verbindungen nicht identifiziert wurden oder nicht nachweisbar waren. Lediglich bei Montells finden sich absolute Gehaltsangaben. Da lediglich die C4- und einige C5-Alkenvertreter untersucht wurden lässt sich aus diesen Angaben kein allgemeines Bild der Zusammensetzung in unverbleitem Benzin darstellen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Buten, Penten und Hexen die Hauptvertreter der Alkene in flüssigem Kraftstoff darstellen.

In Kapitel 5.2.1, Tabelle 5.8 wurden die Gehalte für C7-C10-Alkene in Normal Benzin mit 1 bzw. 2 Prozent angegeben [BIA Report 5/99]. Diese augenscheinlich hohen Gehalte spiegeln sich in Tabelle 5.10 nicht wider und lassen sich mit Hinblick auf die mit der Kettenlänge zunehmende Vielzahl möglicher Verbindungen hinreichend erklären.

Tabelle 5.10: Gemessene Alkenzusammensetzung in Kraftstoffen

	Ramnaes 1994	**Harley 2000**			**Kirchstetter 1999**	**Montells 2000**
	Naphtha	Reg. Benzin	Mid. Benzin	Prem. Benzin	Benzin	Benzin
Alken	[Relative Proportions]	[mass %]	[mass %]	[mass %]	[w% of total]	[g/l]
1-Buten		0,002	0,002	0,004	0,01	10,2
t-2-Buten		0,004	0,006	0,009	0,06	4,4
c-2-Buten		0,004	0,006	0,008	0,04	2,4
iso-Buten			0,002	0,004	0,01	
3-Methyl-1-buten	0,8	0,041	0,041	0,063	0,02	
1-Penten	3,7	0,009	0,014	0,022	0,06	0,5
2-Methyl-1-buten	6,5	0,013	0,018	0,027	0,12	0,7
E-2-Penten	9,9	0,026	0,029	0,034	0,25	1,2
Z-2-Penten	5,4	0,013	0,015	0,018	0,1	
2-Methyl-2-buten	12,7	0,028	0,035	0,049	0,37	2,5
Cyclopenten	*2,1*	0,008	0,008	0,01	0,04	
3,3-Dimethyl-1-buten	0,1					
4-Methyl-1-penten	0,6		0,002	0,003	0,02	
3-Methyl-1-Penten	0,8	0,002	0,002	0,003		
2,3-Dimethyl-1-buten	0,7					
Z-4-Methyl-2-penten	0,5				0,01	
E-4-Methyl-2-penten	1,5	0,006	0,007	0,008	0,07	
2-Methyl-1-penten	2,6	0,005	0,006	0,007	0,06	
1-Hexen	1,5	0,003	0,005	0,007	0,02	
2-Ethyl-1-buten	0,9				0,02	
E-3-Hexen	1,9	0,006	0,006	0,005		
Z-3-Hexen	0,8		0,002	0,002	0,05	
E-2-Hexen	4	0,008	0,009	0,009	0,09	
2-Methyl-2-penten	4,3	0,013	0,014	0,015	0,18	
Z-3-Methyl-2-penten	2,5	0,006	0,006	0,006	0,04	
Z-2-Hexen	2,2	0,004	0,004	0,005	0,04	
E-3-Methyl-2-penten	3,8		0,004	0,005	0,06	
2,3-Dimethyl-2-buten	0,9				0,03	
3-Methylcyclopenten	*1*		0,002	0,002	0,02	
4-Methylcyclopenten	*0,5*					
1-Methylcyclopenten	*4,2*	0,01	0,011	0,013	0,08	
Cyclohexen	*0,6*					
2,4-Dimethyl-1-penten	0,2				0,01	
3,3-Dimethyl-1-penten		0,01	0,009	0,01		
3-Methyl-1-hexen	0,1				0	
2-Ethyl-3-methyl-1-buten	0,1					
2,4-Dimethyl-2-penten	0,3					
5-Methyl-1-hexen	0,1				0,01	
2,3-Dimethyl-2-penten					0,03	
2,3-Dimethyl-1-penten	0,3				0,01	
c-4,4-Dimethyl-2-penten			0,001	0,001	0	

Fortsetzung Tab. 5.10

	Ramnaes 1994	**Harley 2000**			**Kirchstetter 1999**	**Montells 2000**
	Naphtha	Reg.	Mid.	Prem.	Benzin	Benzin
Alken	[Rel. Prop.]	[mass %]	[mass %]	[mass %]	[w% of total]	[g/l]
4,4-Dimethyl-1-penten					0,01	
E-2-Methyl-3-hexen	0,5	0,003	0,002	0,002	0,02	
4-Methyl-1-hexen	0,1	0,002				
E-4-Methyl-2-hexen	0,6					
Z-4-Methyl-2-hexen	0,3					
t/c-4-Methyl-2-hexen		0,006	0,005	0,004		
Z-2-Methyl-3-hexen	0,2	0,002	0,002	0,002		
E-5-Methyl-2-hexen	0,6					
Z-3,4-Dimethyl-2-penten	0,2	0,003	0,002	0,001	0,01	
Z-5-Methyl-2-hexen	0,3					
2-Methyl-2-hexen					0,03	
2-Methyl-1-hexen	0,9				0,02	
E-3,4-Dimethyl-2-penten	0,5					
1-Hepten	0,5					
2-Ethyl-1-penten	0,5					
E-3-Methyl-3-hexen	0,4	0,007	0,006	0,004	0,01	
Z-3-Methyl-3-hexen	0,3	0,004	0,003	0,003	0,02	
E-3-Hepten	1,6	0,011	0,01	0,01	0,02	
Z-3-Hepten	0,8					
2-Methyl-2-hexen	1,9					
Z-3-Methyl-2-hexen	0,9	0,019	0,016	0,013		
E-2-Heptene	1,3	0,005	0,004	0,004	0,01	
3-Ethyl-2-penten	0,4	0,003			0,06	
E-3-Methyl-2-hexen	1,2	0,012	0,011	0,01		
Z-2-Hepten	0,8	0,007	0,006	0,005	0	
2,3-Dimethyl-2-penten	0,5					
1,3-Dimethylcyclopenten	*1,2*					
1,4-Dimethylcyclopenten	*1*					
1,5-Dimethylcyclopenten	*0,9*					
1,2-Dimethylcyclopenten	*2*					
1-Ethylcyclopenten	*0,5*					
1-Methylcyclohexen	*0,7*					
C7-Olefin					0,01	
4-Methyl-1-hepten					0,04	
cis-2-methyl-3-hepten					0,15	
cis-6-Methyl-2-hepten					0	
C7-Cyclopente					0,05	
C4-Octen					0,05	
C8-olefin					0,04	
2-Methyl-2-hepten					0,04	
Nonen					0	
1-Undecen		0,01	0,01	0,011		

5.2.3 Die Beziehung zwischen Kraftfahrzeugemissionen und verwendeten Kraftstoffen

Untersuchungen belegen, dass Verdunstungsemissionen von Kraftfahrzeugen einen nicht zu unterschätzenden Beitrag zur Gesamtsituation der VOCs beitragen [Mittermaier 2003]. Ebenso werden durch den Vorgang des Betankens signifikante Mengen der untersuchten Komponenten freigesetzt [Kirchstetter 1999]. Während kürzerkettige Alkene hauptsächlich bei der Verbrennung von Kraftstoff entstehen, kann davon ausgegangen werden, dass Alkene mit fünf bis sieben Kohlenwasserstoffatomen in Kraftfahrzeugabgasen hauptsächlich durch den Eintrag von unverbranntem Benzin zu erklären sind [Ramnaes 1994]. Unter diesem Aspekt stellt sich die Frage, in wie weit sich die Alkenzusammensetzung des flüssigen Kraftstoffs in der Zusammensetzung der ermittelten Kraftfahrzeugemissionen widerspiegelt.
Die meisten Studien zur detaillierten Alkenzusammensetzung in Benzinen und Kraftfahrzeugemissionen untersuchen die Komponenten bis zu einem Molekülgerüst mit 5 Kohlenstoffatomen. Vereinzelt finden sich noch Untersuchungen zu 1-Hexen und 2-Methyl-2-penten. Diese Diskriminierung der längerkettigen Verbindungen wird auf die mit der Molekülgröße zunehmenden Komplexität und damit verbundene Schwierigkeiten bei der Identifizierung, Trennung und Quantifizierung zurückgeführt. Während Alkene mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen eine zu vernachlässigende Rolle in der Gesamtzusammensetzung der emittierten VOCs spielen, liegt der Massenprozentanteil der C6-Alkene immerhin im Bereich der C4-Alkene [Kirchstetter1999] und sollte nicht gänzlich außer Acht gelassen werden. Um einen allgemeinen Überblick über das Verhalten der C5- und C6-Alkene zum einen in Benzin zum anderen in der Benzingasphase zu geben, wird im folgenden eine etwas ältere Studie von Ramnaes vorgestellt [Ramnaes 1994]. Nicht die absolute Zusammensetzung des Kraftstoffes, welche nicht mehr dem aktuellen Stand entspricht, steht hier im Mittelpunkt sondern die Beziehung zwischen den Gehalten in den zu untersuchenden Phasen. In Abbildung 5.12 sind die resultierenden Gehalte von C5- und C6-Alkene dargestellt, welche in der schwedischen Studie ermittelt wurden. Wie zu erwarten sind die Gehalte der leichterflüchtigen C5-Alkene in der Gasphase höher als im flüssigen Kraftstoff, während bei den etwas schwerer siedenden C6-Alkenen zwar ebenfalls eine ähnliche Zusammensetzung in beiden Phasen zu erkennen ist, die absoluten Gehalte jedoch im flüssigen Kraftstoff höher sind. Die Verhältnisse verschieben sich in der Gasphase analog den Siedepunkten, diesem Trend folgen auch die in der Grafik nicht dargestellten C4-Verbindungen.

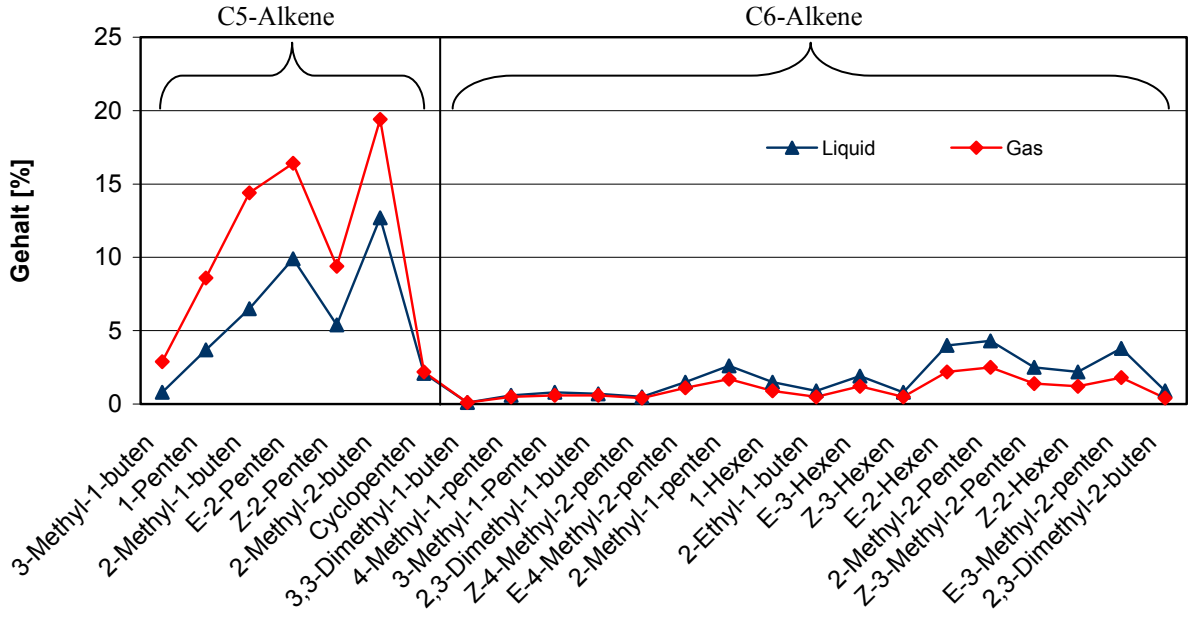


Abbildung 5.12: Relative Gehaltsprozente von untersuchten Alkenen mit 5 und 6 Kohlenstoffatomen in Benzin und in der Benzin-Gasphase [Ramnaes 1994]

Die allgemeine Aussage aus Abbildung 5.12 lässt sich durch Vergleiche von Kraftfahrzeugemissionen und der entsprechenden Benzinzusammensetzung in einen erweiterten Rahmen stellen. Das Vorkommen von C_3-C_{10} VOCs in verbleitem und unverbleitem Benzin sowie in den Abgasen von Autos mit und ohne Kataysatorentechnik wird in einer spanischen Studie vorgestellt [Montells 2000]. An einem Rollprüfstand wurden hierfür die Emissionen von zwei Testfahrzeugen untersucht. Der mit einem Katalysator ausgestattete Seat Ibiza wurde mit unverbleitem Benzin (98 Octan) betrieben, für den Nissan Sunny ohne Katalysatortechnik kam verbleites Benzin (98 Octan) zum Einsatz.

In Deutschland wurde 1996 der Verkauf von verbleitem Benzin eingestellt und die Anzahl der im Straßenverkehr befindlichen Fahrzeuge ohne Katalysatortechnik ist durch gesetzliche Auflagen extrem minimiert worden. Die zum Vergleich der Mustersimulationen herangezogenen Ulmer Luftproben in Kapitel 7 stammen aus dem Jahr 2005. Somit sind die Untersuchungen mit verbleitem Benzin und Fahrzeugen ohne Katalysatortechnik nur von untergeordneter Bedeutung. In Abbildung 5.13 sind die für diese Arbeit relevanten Alkenergebnisse der Studie [Montells 2000] graphisch wiedergegeben. Es ist lediglich ein Trendvergleich möglich, da unterschiedliche Bezugsgrößen gewählt wurden (Liter bzw. gefahrene Kilometer).

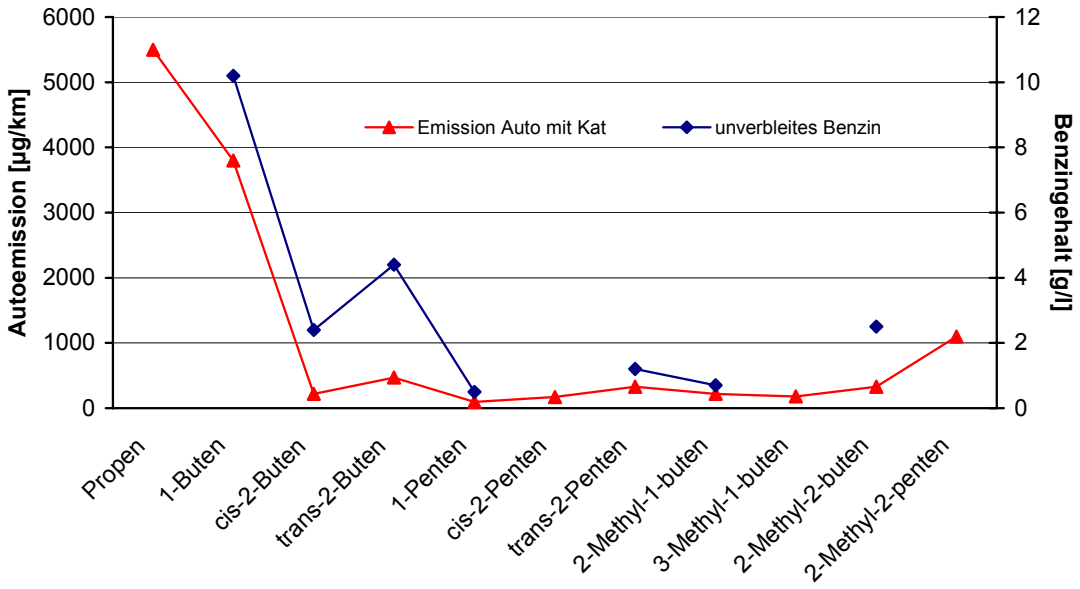


Abbildung 5.13: Vergleich des Alkenmusters in unverbleitem Benzin und im Automobilabgas [Montells 2000]

Der Kurvenverlauf für die Abgasmessungen des Pkw beschreibt einmal mehr die Dominanz von Propen, dessen Bildung in erster Linie durch den Verbrennungsprozess im Motor gefördert wird. Die untersuchten C4-C6 Alkene zeigen im Autoabgas einen vergleichbaren Trend zum Vorkommen in unverbleitem Benzin.

In Abbildung 5.14 sind die aktuellen Emissionswerte aus München [Persönliche Mitteilung siehe Kapitel 5.2.1], welche unter realen Fahrbedingungen gesammelt wurden, aufgetragen. Diesen Werten gegenüber gestellt ist die Zusammensetzung von Benzindampf.

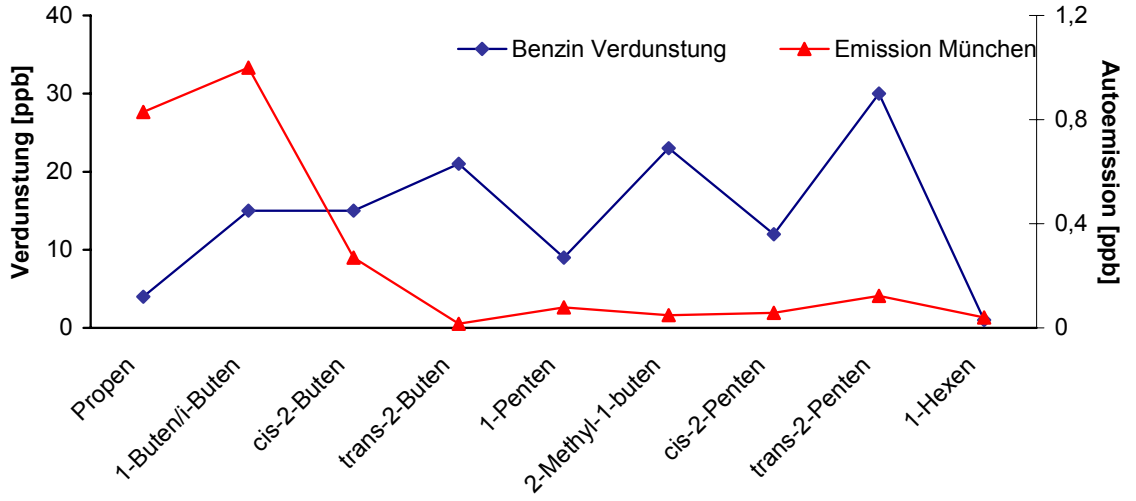


Abbildung 5.14: Vergleich der Alkengehalte in Verdunstungsproben des Benzin und in der Kraftfahrzeugemission [Mittermaier 2003, persönliche Mitteilung]

Obwohl die Gehalte jeweils in ppb angegeben sind und die Untersuchungen im gleichen Labor statt fanden, ist ein absoluter Vergleich der Daten nicht sinnvoll, da bei beiden Proben für die Analyse unterschiedliche Verdünnungsschritte durchgeführt wurden. Dennoch ist die Anreicherung von Propen und 1-Buten/Isobuten in Abgas durch einen Vergleich der Kurvenverläufe deutlich ersichtlich.

Dies steht in gutem Einklang mit den Ergebnissen, welche in einer Langzeitstudie in USA erzielt wurden. Hierbei wurden die Auswirkungen auf Kraftfahrzeugemissionen und Verdunstungsemissionen durch Änderung der Kraftstoffzusammensetzungen untersucht. Anfang 1996 wurden in Kalifornien ausgewählte Substanzgruppen im Benzin, darunter Alkene, Aromaten, Benzol und schwefelhaltige Verbindungen, deutlich reduziert. Zum Ausgleich erfolgte eine Erhöhung der sauerstoffhaltigen Komponenten. Die Auswirkung auf die Gesamtemission von VOCs konnte anhand von Tunnelexperimenten, welche 1995 und 1997 nahe San Francisco durchgeführt wurden, eindeutig belegt werden [Kirchstetter 1999]. In Abbildung 5.15 wird lediglich der aktuellere Teil der Studie in Bezug auf die Alkengehalte wiedergegeben.

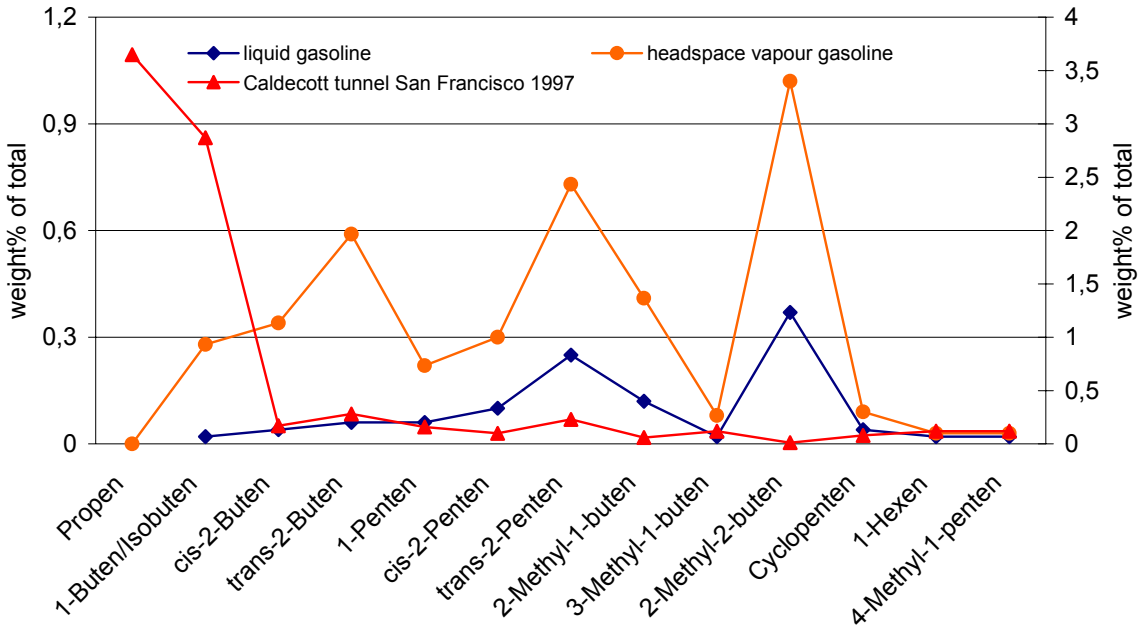


Abbildung 5.15: Vergleich des Alkenmusters in Benzin, Benzindampf und Kraftfahrzeugemissionen in USA 1997 [Kirchstetter 1999]

In diesem Kapitel wurde ein Einblick in unterschiedlichsten Studien gegeben, die sich auf vielfältige Weise mit dem Zusammenhang von Kraftstoffzusammensetzung und Kraftfahrzeugemissionen befassen. Es konnte gezeigt werden, dass die Zusammensetzung der Alkenemission durch Fahrzeuge in direkter Relation zur durchschnittlich eingesetzten Kraftstoffzusammensetzung steht.

Somit stellt Benzin eine geeignete Ausgangsmatrix für die Simulation von Alkenfolgemuster dar. Da die zum Vergleich herangezogenen Luftproben in Kapitel 7 das urban geprägte Belastungsmuster in Ulm wiedergibt, ist die Verwendung von lokal eingesetzten Kraftstoffen sinnvoll.

6 Umsetzung von Benzinkomponenten zu Hydroxyalkylnitraten

Wie bereits in Kapitel 5 deutlich wird, verbirgt sich hinter dem Begriff „Benzin“ ein komplexes Gemisch, welches neben gesättigten, ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen noch eine Vielzahl weiterer Komponenten enthält. Die gezielte Umsetzung einer einzelnen Verbindungsklasse in der Reaktionsmatrix Benzin unterliegt somit mehreren Einschränkungen. Für eine erfolgreiche Synthese von Hydroxyalkylnitratgemischen wurden unterschiedliche Ansätze zur Probenvorbereitung, Synthese und Probenaufarbeitung verfolgt, welche in Kapitel 6.1 detailliert dargelegt werden.
Die Reaktivität von Alkenen wird durch das Vorhandensein einer oder mehrerer Doppelbindungen im Molekül geprägt. Bekannte Reaktionswege dieser ungesättigten Verbindungen führen durch Kombination mit bereits bekannten Synthesewegen (siehe Kapitel 3.1) zu einem weitverzweigten Simulationsschema für Hydroxyalkylnitrate, welches in Kapitel 6.1.2 vorgestellt wird.
Trotz eines möglichst selektiven Synthese-Ansatzes können Nebenreaktionen und Verunreinigungen bei der Umsetzung mit Benzin nicht verhindert oder ausgeschlossen werden. Eine Vorreinigung der Matrix beziehungsweise Anreicherung der Alkene und eine abschließende Aufreinigung der Produktgemische sind zusätzlich unumgänglich. Für alle synthetischen Ansätze wurde in dieser Arbeit eine einheitliche Vor- bzw. Nachbehandlung angewandt, sodass die Unterschiede in den resultierenden Mustern einzig durch die Selektivität der Reaktionsmechanismen hervorgerufen werden. Mit den Einzelheiten der angewandten Umsetzungen, deren Mechanismen und Auswertung setzen sich Kapitel 6.2 - 6.6 auseinander.

Es muss davon ausgegangen werden, dass keiner der angewendeten Reaktionsmechanismen die Radikalchemie der realen Oxidationsvorgänge der Alkene in belasteter Luft widerspiegelt. Durch die unterschiedlichen Synthesen mit ihren vielfältigen Bildungswegen, welche sich unterschiedlichste Mechanismen zunutze machen, und die Kombination der einzelnen Ergebnisse kann jedoch ein realistischer Überblick über die möglichen Reaktionsprodukte gewonnen werden. Wie im Vergleich der synthetisierten Muster in Kapitel 7 zu sehen sein wird, bildet der kumulative Simulationsansatz eine solide Basis für den Vergleich mit realen Belastungsmustern.

6.1 Ansätze zur Vorbehandlung, Synthese und Aufreinigung der Kraftstoffe

Die Fehlerquellen bei der Darstellung von Belastungsmustern durch chemische Simulation sind vielfältig. Die einheitliche Vor- bzw. Nachbehandlung aller Simulationslösungen bildet die Legitimation für eine direkte Gegenüberstellung der Ergebnisse. Während auf diesem Weg keine Aussage über absolute Fehler im System getroffen werden kann, sind die Daten relativ zueinander vergleichbar. Diskriminierungen können somit auf den Schritt der chemischen Umsetzung reduziert werden.
Für die Synthesen wurden jeweils Aliquote der bereits vorgereinigten Kraftstoffe entnommen, sodass trotz Vorbehandlung von der gleichen Ausgangsmatrix für alle Umsetzungen ausgegangen werden kann. Die Reaktionen wurden bei unterschiedlichsten Bedingungen durchgeführt um ein breites Spektrum an Reaktionswegen abzudecken. Für die erforderliche Nachreinigung stand eine exakt gleichartige Behandlung aller Proben im Vordergrund.
Die folgenden Abschnitte geben einen Einblick in die Methodenentwicklung zur Vor- und Nachbehandlung der Kraftstoffe bzw. ihrer Reaktionsprodukte. Die im weiteren Verlauf beschriebenen Synthesen basieren auf einem Syntheseschema, welches im Hinblick auf die Reaktionsmöglichkeiten von Alkenen aufgestellt wurde.

6.1.1 Aufreinigung bzw. Anreicherung von Alkenen in Kraftstoffgemischen

Für Alkene in Kraftstoffen wurde durch die Europäische Union in DIN EN 228 ein maximal zulässiger Volumenanteil von 18 bzw. 21 Prozent festgelegt (siehe hierzu Kapitel 5.2.1). Dieser Grenzwert wird in Ottokraftstoffen jedoch bei weitem nicht erreicht, der durchschnittliche Alkengehalt liegt bei lediglich 4 Prozent [Mittermaier 2003]. Es ist zu erwarten, dass bei der direkten Umsetzung von Alkenen in der unbehandelten Matrix Benzin neben den angestrebten Reaktionen eine Vielzahl von Nebenreaktionen ablaufen. Diese können für den synthetischen Ansatz zur Mustersimulation in unterschiedlichen Ausmaßen hinderlich sein. Neben Störsignalen und Signalüberlagerungen mit deutlich höher konzentrierten Nebenprodukten sind es in erster Linie ungeeignete Reaktionen der Alkene, wie beispielsweise Polymerisation, welche eine zielgerichtete Synthese erheblich erschweren oder gar unmöglich machen. Um diese Effekte zu minimieren bietet sich eine Vorbehandlung der Kraftstoffe an.

6.1.1.1 Aufreinigung von Kraftstoffen durch Destillation

Die Gleichstromdestillation stellt eine der einfachsten Trenn- und Reinigungsmethoden für Flüssigkeiten dar. Auch wenn eine selektive Abtrennung von Alkenen auf diesem Weg nicht möglich ist, so werden hierdurch die schwerer flüchtigen Komponenten aus der Matrix entfernt. Durch einen hinreichend großen Destillationsbereich wird die vollständige Überführung der Alkene gewährleistet. Verluste bei den sehr leichtflüchtigen Verbindungen können durch entsprechende Kühlung der Vorlage minimiert werden.
Reaktionen wie Niederschlagsbildung und Polymerisation, welche bei Synthesen mit unbehandeltem Benzin zu erheblichen Problemen führten, konnten durch Vorbehandlung der Matrix mit dieser Reinigungsmethode behoben werden.
Folgende Kraftstoffe des Vertreibers „Jet“ wurden einer Destillation unterworfen:

Normal Benzin (ROZ 91) Super Benzin (ROZ 95) Super Plus Benzin (ROZ 98)

Ebenfalls wurden diverse Kraftstoffe aus der Schweiz mit entsprechenden Oktanzahlen aufgearbeitet. Die durchgeführten Synthesen führten jedoch zu keinen abweichenden Ergebnissen, womit auf eine weitere Darstellung dieser Kraftstoffe verzichtet wird.
Die Destillationen wurden einheitlich mit einer maximalen Badtemperatur von 200 °C durchgeführt. Dies entspricht einer maximalen Kopftemperatur von 180 °C. Die Wahl des relativ hohen Siedebereichs erklärt sich durch weitere Anwendung der gereinigten Kraftstoffe im Arbeitskreis zur Mustersimulation mit höher siedenden Ausgangsverbindungen [Eberhardt 2007, Argyrakis 2006].
Ist eine selektivere Abtrennung von Alkenen gewünscht, bietet sich eine Anreicherung durch Adsorptionschromatographie an.

6.1.1.2 Anreicherung von Alkenen durch Silberionen-Chromatographie

Ende der 30er Jahre wurde erstmals in der Literatur die Komplexbildung von Silbernitrat mit Alkenen diskutiert [Winstein 1938, Eberz 1937, Nichols 1952]. Dieser Mechanismus ermöglichte 1962 die Auftrennung von 18 Fettsäuremethylestern mit bis zu 2 Doppelbindungen. Nicht nur die Lipidchemie wurde hierdurch in der weiteren Entwicklung maßgeblich geprägt. Der Ansatz etablierte sich zudem im Bereich der Aufreinigung von

gesättigten Lösemitteln [Murray 1969] und findet bis heute breitgefächerte Anwendung [Dobson 1995].

Grundlage dieser Methode ist die reversible Ausbildung von polaren „charge-transfer" Komplexen zwischen ungesättigten, organischen Verbindungen mit Übergangsmetallverbindungen, wie beispielsweise Silbernitrat. Dieser Mechanismus lässt sich hervorragend zur Anreicherung von Alkenen nutzen, da ausschließlich nach Grad der Sättigung und nicht nach Kettenlänge unterschieden wird. Alkene fungieren hierbei als π-Donatoren und Silberionen als π-Akzeptoren, wobei ein Silberion gleichzeitig mit zwei ungesättigten Molekülen oder mit zwei Doppelbindungen ein und desselben Moleküls interagieren kann. Bei der Komplexbildung kommt es zur Ausbildung einer Sigma-Bindung zwischen dem besetzten 2pπ*-Elektronen der Doppelbindung und den freien 5s und p Orbitalen des Silberions. Ebenfalls beteiligt ist eine π-Akzeptor Rückbindung zwischen den freien antibindenden 2pπ*-Elektronen der Doppelbindung und den besetzten 4d Orbitalen des Silberions [Dobson 1995]. Während die reine Komplexbildung ausführlich untersucht wurde [Schnecko 1968], führen die unterschiedlichen Variablen in der Chromatographie weiterhin zu unvorhersagbaren Mechanismen. Hierbei spielen vor allem die Konzentration der Silberionen auf dem Adsorbens, der Grad der Hydratation, Temperatur, Luftfeuchte und die Zusammensetzung der mobilen Phase eine Rolle. Eine weitere Variable stellt die Lichtsensitivität des behandelten Adsorbens dar. Trotz Abdunklung durch Alufolie kann es nach geraumer Zeit zu autooxidativen Prozessen kommen, welche die Trennung nachhaltig beeinflussen.

Um eine vollständige Abtrennung der Alkene mit ausreichender Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, sind ausführliche Experimente mit Testmischungen durchzuführen. Besonders in komplexen Mischungen mit mehrfach ungesättigten und aromatischen Verbindungen muss die Trennkapazität des Systems für Alkene sorgfältig untersucht werden.

Als Einstieg in diese Methode wurde in Anlehnung an Literaturangaben eine Kieselgel-Schwerkraftsäule mit 20 Gewichtsprozent Silbernitrat wie folgt belegt und angewendet [www.lipidlibrary.co.uk/silver.html]:

Belegung von Kieselgel mit Silbernitrat und Durchführung der Benzinaufreinigung:
20 g geglühtes Kieselgel werden mit 4 g Silbernitrat, welches zuvor in wenig dem. Wasser gelöst wurde, belegt. Anschließend wird bei 100°C–120°C für 24 Stunden im Ofen ausgeheizt. 5 ml Normalbenzin, welches bereits durch Destillation vorgereinigt wurde, werden auf den Säulenkopf gegeben und mit 30 ml Hexan gespült. Mit 150 ml eines Gemisches aus Hexan/ Diethylether (3:1 Vol.-%) wird eluiert. Das Eluat wird im Stickstoffstrom auf 200 µl iso-Oktan eingeengt und direkt zur Synthese eingesetzt.

Mehrere Faktoren sprachen für den Einsatz eines Benzinaliqoutes, welches zuvor der alternativen Voreinigung durch Destillation unterzogen wurde. Ein Aliquot des destillierten Normal-Benzin, welches zusätzlich über eine Silberionensäule eluiert wurde, wurde analog einem lediglich destilliertem Benzinaliquots umgesetzt. Durch einen Vergleich der Reaktionsergebnisse können in erster Linie Rückschlusse auf die Auswirkung des zusätzlichen Reinigungsschritts gezogen werden.
Der Beschreibung der Umsetzungen vorweggenommen werden kann, dass eine Alkenanreicherung aus Benzin mittels einer mit Silbernitrat belegten Kieselgelsäule nach dem oben beschriebenen Ansatz nur wenig erfolgreich ist. Es wurden deutlich weniger Hydroxyalkylnitrate detektiert als bei der Vergleichsumsetzung von Benzin, welches lediglich der Vorreinigung durch Destillation unterzogen wurde. Ohne weiterführende Untersuchungen zur Vollständigkeit der Abtrennung und zur Reproduzierbarkeit wird die potentielle Diskriminierung von Komponenten als relativ hoch eingestuft. Ein selektives Anreicherungsverfahren wie die Vorbehandlung mit silbernitratbelegtem Kieselgel ist anzustreben, für die Vorreinigung des Kraftstoffes jedoch nicht zwingend notwendig. Da durch die destillative Vorbehandlung des Benzins eine Alternative mit zufriedenstellenden Ergebnissen zur Verfügung stand, war der Aufwand für eine Weiterentwicklung der Silberionenchromatographie nicht gerechtfertigt, sie kam somit in dieser Arbeit nicht weiter zur Anwendung.

6.1.2 Aufreinigung der Reaktionsprodukte

Unabhängig vom Syntheseweg wurden alle Reaktionsgemische einem Aufreinigungsschritt unterworfen. Neben einer Anreicherung der Zielkomponenten können somit Störsignale sowie Verunreinigungen der gaschromatographischen Trennsysteme durch Reaktions-rückstände minimiert werden. Während bei der Aufreinigung von Referenzsubstanzen die

Produkte klar definiert sind und das Aufreinigungsverfahren auf diese optimiert werden kann, stellt das Umsetzungsgemisch mit der Ausgangsmatrix Benzin eine neue Herausforderung an die Aufreinigung.

6.1.2.1 Dünnschichtchromatographie

Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, konnten die Syntheselösungen der Referenzverbindungen mittels Dünnschichtchromatographie erfolgreich von Verunreinigungen befreit und in Einzelkomponenten aufgetrennt werden. Die Trennkapazität des gewählten Systems erwies sich jedoch als nicht ausreichend für die Aufreinigung der komplexen Vielkomponenten-Gemische der Benzinumsetzungen. Dies wird anhand des nachfolgenden Beispiels veranschaulicht.
Bei der Einzelsynthese von 2-Hydroxy-1-nitrooxy-pentan/1-Hydroxy-2-nitrooxy-pentan (2OH1C5/1OH2C5) aus den entsprechenden Bromhydrinen kann unter optimierten Trennbedingungen deutlich in die drei Elutionsbereiche Edukte, Produkte und Verunreinigung/Nebenprodukte getrennt werden. Setzt man das gleiche Trennsystem für die Syntheselösung des Benzins ein, welche ebenfalls über Bromhydrine hergestellt wurde, erhält man nach der Entwicklung der Dünnschichtplatte einen breiten Kegel, dem keine eindeutigen Bereiche mehr zugeordnet werden können.

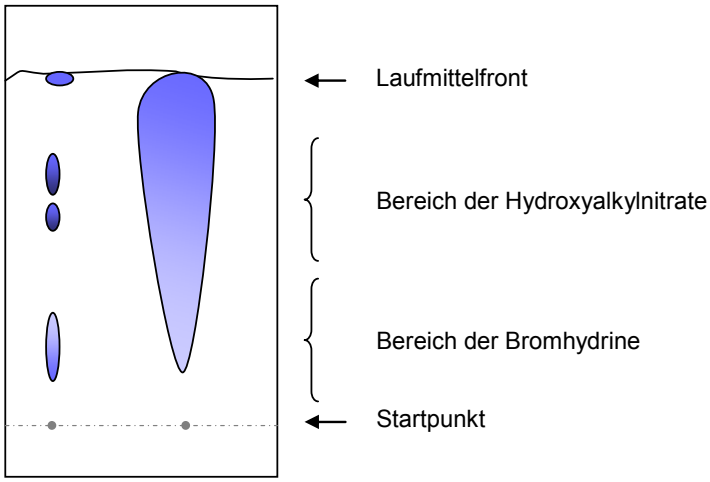


Abbildung 6.1: Schematisiertes Resultat einer typischen DC-Trennung von Syntheselösungen,
Links: Hydroxyalkylnitratlösung von 2OH1C5/1OH2C5 über Bromhydrinen,
Rechts: Hydroxyalkylnitratlösung von Benzin über Bromhydrine

Eine Alternative zur zeitintensiven Optimierung dieser Methode stellt die Aufreinigung durch Säulen-Flüssig-Chromatographie dar.

6.1.2.2 Hochdruckflüssigchromatographie

In Kapitel 4.1 wurde das für diese Arbeit entwickelte Verfahren zur Isolierung der Einzelstandards aus Syntheselösungen vorgestellt. Anhand der absoluten Retentionszeiten der C2-C10 Referenzverbindungen konnte ein Retentionsbereich definiert werden, welcher eine gezielte Fraktionierung der Kraftstoffsyntheselösungen ermöglicht. Zur Eingrenzung des Retentionsbereichs wurden die Elutionszeiten von 2-Hydroxy-1-nitrooxy-ethan (2OH1C2) und 2-Hydroxy-1-nitrooxy-decan (2OH1C10) herangezogen. Somit wurde sichergestellt, dass die zu erwartenden Hydroxyalkylnitrate mit einem Kohlenstoffgerüst von 4-8 Atomen, kollektiv aufgefangen werden. Eine Diskriminierung einzelner Komponenten im Synthesekollektiv ist nicht wahrscheinlich. Durch die Entwicklung einer standardisierten HPLC-Aufreinigungsprozedur mit hoher Reproduzierbarkeit kann ausgeschlossen werden, dass Unterschiede in den resultierenden Mustern der Syntheselösungen durch die Nachreinigung hervorgerufen wurden.

6.1.3 Von allgemeinen Reaktionen der Alkene hin zum Syntheseschema

In dieser Arbeit sind lediglich Reaktionswege und -mechanismen zur Umsetzung der Alkengemische von Interesse, bei denen die ungesättigten Verbindungen über möglichst wenige Zwischenstufen zu Hydroxyalkylnitraten umgesetzt werden können. In Abbildung 6.2 folgt ein kurzer Überblick über die theoretisch relevanten Reaktionen von Alkenen.
Nicht mit aufgeführt ist die katalytische Hydrierung von Doppelbindungen, da hierbei gesättigte Alkane entstehen, welche sich nicht zur direkten Weiterumsetzung zu Hydroxyalkylnitraten eignen. Ebenso finden Polymerisationsreaktionen keine Erwähnung. Diese Reaktionen laufen bevorzugt bei Anwesenheit von Katalysatoren wie beispielsweise Säuren, Radikalen, Basen und Übergangsmetallen ab und sind für die hier durchgeführten Simulationen äußerst hinderlich. Dieser Reaktionsweg wurde unter anderem durch die destillative Vorbehandlung der Matrix nach Möglichkeit unterbunden.
Eine detaillierte Beschreibung der unten aufgeführten Mechanismen findet sich jeweils bei der Darstellung der experimentellen Durchführung und der daran anschließenden Ergebnisdiskussion.

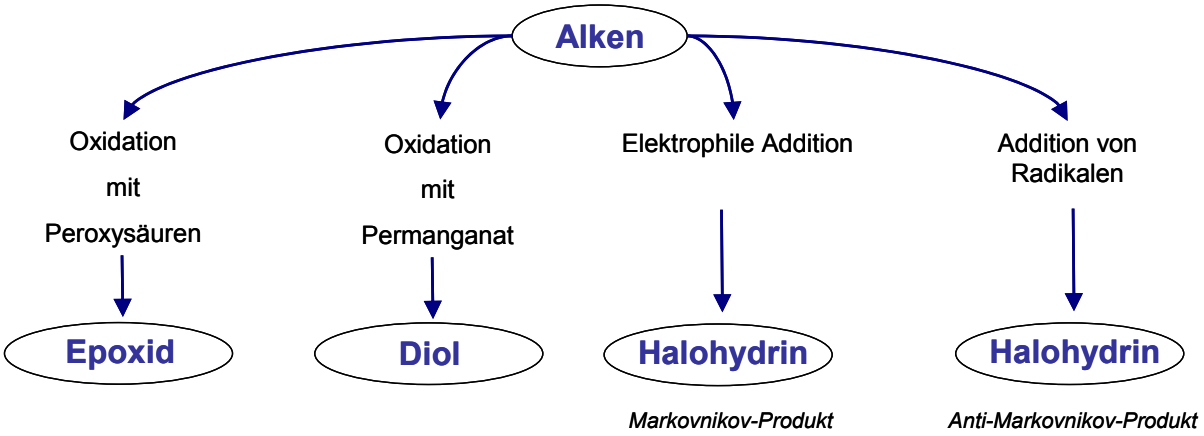


Abbildung 6.2: Überblick über die relevanten Reaktionsmöglichkeiten von Alkenen

Je nach Reaktionsmechanismus und Reagenz kommt es zur Ausbildung unterschiedlicher Regio- und Stereoselektivitäten, welche die resultierenden Hydroxyalkylnitratmuster maßgeblich prägen.
Eine vollständige Trennung zwischen Halohydrinen aus elektrophiler und radikalischer Addition ist in der praktischen Durchführung nur schwer umsetzbar. Während die Umsetzung von frisch destilliertem Alken mit beispielsweise HBr hauptsächlich das erwartete Markovnikov-Produkt bildet, kommt es bei einer Umsetzung in Gegenwart von Sauerstoff zu Gemischen der Markovnikov- und anti-Markovnikov-Produkte. Grund hierfür sind Radikale, welche aus Peroxiden entstehen, wenn das betreffende Alken der Luft ausgesetzt wird.
Allgemein folgen sowohl die elektrophile wie auch die radikalische Addition dem gleichen Mechanismus: Das eintretende Nucleophil greift das höher substituierte Kohlenstoffatom an, da dieses in stärkerem Maße positiv polarisiert ist. Der Unterschied in der resultierenden Regioselektivität kommt durch die unterschiedliche Natur der Nucleophile zustande.

Die gewählten Reaktionen sollen den Umsatz aller im Gemisch vorhandenen Alkene gewährleisten. Trotz sorgfältiger Auswahl kann die Diskriminierung einzelner Verbindungen nicht ausgeschlossen werden. So wurde durch Anwendung und Kombination unterschiedlicher Reaktionsmechanismen und Reagenzien versucht, eine breite Basis für die Schlussfolgerungen zur Musteranalyse zu schaffen.
Die folgende Abbildung 6.3 stellt das der Mustersimulation zugrunde liegende Syntheseschema dar.

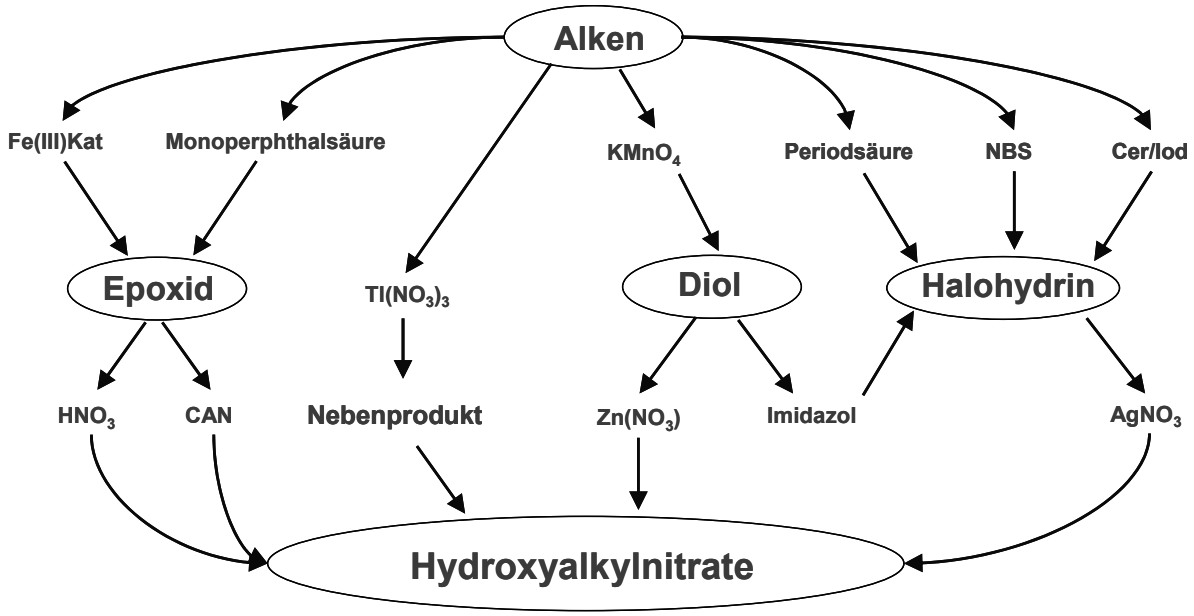
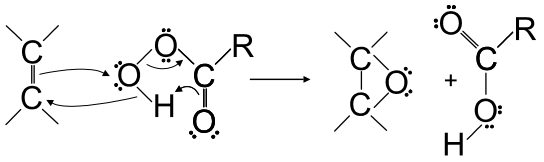


Abbildung 6.3: Schematischer Überblick über die angewandten Synthesewege der Umsetzung von Alkenen zu Hydroxyalkylnitraten

In den folgenden Kapiteln werden die einzelnen Synthesewege vorgestellt und miteinander verglichen. Für die Erarbeitung eines allgemeingültigen Musters wurde abschließend an jedes Kapitel je eine repräsentative Probe pro Umsetzungsmechanismus ausgewählt.
In Kapitel 6.6 erfolgt eine Gegenüberstellung der ausgewählten Benzin-Referenzproben.
Erstmals wird auf die klassische Darstellung der HRGC-MSD-Chromatogramme von Organonitrate verzichtet. Anstelle des für Organonitratverbindungen üblicherweise gebräuchlichen Nitrationsignals m/z 46 erfolgt die Darstellung aufgeteilt in charakteristische Alkoxyfragmentspuren, welche in Kapitel 4.2 herausgearbeitet werden konnten.
Durch diese zusätzliche Signalselektion wird eine deutlich übersichtlichere, graphische Gegenüberstellung mehrerer Proben ermöglicht.

6.2 Epoxidierung mit anschließender Nitratisierung

Eine klassische Reaktion in der Synthesechemie zur Darstellung eines vielseitig einsetzbaren Zwischenproduktes ist die Epoxidierung. Bereits seit über 100 Jahren ist die Bildung von Oxacycloalkanen, den songenannten Epoxiden, durch Peroxysäuren von großer Bedeutung [Jørgensen 1989]. Der klassische Ablauf der Reaktion lässt sich wie folgt beschreiben.



(R 6.1)

Während das elektrophile Sauerstoffatom in einem cyclischen Übergangszustand an die π-Bindung des Olefins addiert wird, kommt es simultan zu einer Übertragung des Protons der Peroxycarbonsäure auf ihre eigene Carbonylgruppe. Das Elektronenpaar der π-Bindung des Alkens ist formal an der Bildung einer Bindung zum elektrophilen Sauerstoffatom beteiligt.
Die Reaktivität der Doppelbindung gegenüber Peroxycarbonsäuren steigt mit zunehmender Alkylsubstitution, was die Möglichkeit selektiver Oxidationen eröffnet [Vollhardt 1995].

Bei der Oxidation von kurzkettigen Olefinen und elektronenarmen Verbindungen treten die Nachteile dieser Methode in den Vordergrund. Trotz langen Reaktionszeiten und Optimierungen liegen die Umsetzungen dieser oxidierten Verbindungen nur noch bei wenigen Prozent. Durch Einsatz alternativer Oxidationswege mittels Oxon [Murray 1989, Denmark 1995], Natriumhydrogenchlorid [Klawonn 2003] und säurekatalysierte Umsetzungen mit Wasserstoffperoxid [Arias 1983] oder m-Chlorperbenzoesäre in Benzol [Bach 1997] konnten die Ausbeuten dieser „trägen“ Verbindungen deutlich erhöht werden. Die Durchführung der Synthesen ist jedoch meist mit hohem zeitlichem und technischem Aufwand verbunden. Für terminale Alkene, welche lange Zeit das Sorgenkind in diesem Bereich darstellten, können auf diesem Weg nur bedingt befriedigende Ergebnisse erzielt werden.

Ende der 80er Jahre verlagerte sich die Forschungsarbeit im Bereich der Epoxidsynthese auf Metallkomplex-katalysierte Umsetzungen. Hierbei kann man heute in drei Kategorien unterteilen: Heterogene Umsetzungen, Umsetzungen mit löslichen Metalloxiden und Umsetzungen mit homogen koordinierenden Komplexen [Lane 2002].
Neben teuren Titan- und Silberkatalysatoren konnte vor allem mit Mangan- und Eisenkomplexen beachtliche Erfolge erzielt werden [Lane 2002, Zhang 1991, Palucki 1994, Adam 1995, Dubois 2003].

Die Eingrenzung für die Wahl einer geeigneten Methode zur Umsetzung der Alkengemische in Kraftstoffen erfolgte im ersten Schritt nach Sicherheits- und Umweltaspekten sowie mit Hinblick auf einfache Verfügbarkeit und geringen Kosten- und Zeitaufwand. Während viele Systeme eine möglichst regioselektive Umsetzung bestimmter funktioneller Vertreter

anstreben, wurde im vorliegenden Fall nach einer allgemeinen Methode gesucht, welche sich auch zur Umsetzung kurzkettiger Alkene mit einem Molekülgerüst von lediglich 4 oder 5 Kohlenstoffatomen eignet. Der erfolgreiche Einsatz eines Eisenkatalysators zur katalytischen Umsetzung von solchen Alkenen mit Peressigsäure [Dubois 2003] wird in Kapitel 6.2.2 dargestellt.

Nach erfolgreicher katalysierter Darstellung der Epoxide erfolgte im unmittelbaren Anschluss die Umsetzung dieser Gemische zu Hydroxyalkylnitraten. Durch zeitnahes Arbeiten konnten so Zersetzungen der empfindlichen Oxacyclo-Verbindungen vermieden werden.
Mit dem klassischen Verfahren nach Nichols erfolgt die Ringöffnung in Salpetersäure über einen S_N2-Mechanismus [Nichols 1953]. Bei dieser Reaktion lagert sich im ersten Schritt ein Proton an den Epoxidsauerstoff an, bevor im zweiten Schritt der trans-Angriff des Nitrations erfolgt. Hierbei bevorzugt das Nucleophil den höher substituierten Kohlenstoff als Angriffspunkt. Die Konfiguration des ursprünglichen Moleküls wird somit beibehalten, aus einem cis-Alken bildet sich folglich ausschließlich ein R, R- bzw. S, S- Produkt, aus dem trans- Olefin erhält man die R, S- bzw. S, R-Verbindung. Ein Nachteil dieser Methode liegt in den stark sauren Reaktionsbedingungen sowie in den moderaten Ausbeuten von durchschnittlich 50 % [Nichols 1953].
Iranpoor stellte 1995 eine milde Alternative zur Herstellung von β-Nitratoalkoholen aus Epoxiden vor [Iranpoor 1995]. Der Einsatz eines Cer-Katalysators erhöht die Ausbeuten deutlich. Diese Methode wurde als geeigneter Vergleichansatz zur Umsetzung mit Salpetersäure eingestuft und wird im Anschluss an die Metall-katalysierte Epoxidierung mit Peressigsäure in Kapitel 6.2.2 beschrieben.

6.2.1 Epoxidierung durch Monoperphthalsäure

In der Literatur wird häufig die Verwendung von meta-Chlorperbenzoesäure zur Epoxidierung empfohlen, da diese schneller als Monoperphthalsäure reagiert und zudem käuflich erwerbbar ist. Für die Epoxidierung der Kraftstoffgemische wurde dennoch Monoperphthalsäure verwendet. Diese lässt sich nach erfolgter Reaktion einfach durch Ausfällen als Phthalat aus der Lösung entfernen. Zudem ist die Herstellung aus dem entsprechendem Säureanhydrid einfach und mit guter Ausbeute im Labor durchzuführen. Bei entsprechender Kühlung ist eine Lagerung über einen längeren Zeitraum ohne größere

Zersetzung möglich. Die Synthese erfolgt in Anlehnung an eine Arbeit von Royals [Royals 1955].

Herstellung der Monoperphthalsäure:

30 g Phthalsäureanhydrid werden im Mörser sehr fein zerkleinert und in einer Mischung aus 50 ml Wasserstoffperoxid (30 %-ig) und 200 ml Diethylether suspendiert. Es wird für einige Stunden gerührt bevor der Feststoff abfiltriert wird. Die wässrige Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt und 2 mal mit Ether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und 3 mal mit 50 ml einer 40 %-igen $(NH_4)SO_4$-Lösung ausgeschüttelt. Mit Na_2SO_4 wird getrocknet bevor die Etherlösung in ein verschließbares Gefäß überführt wird, in welches frisch geglühtes Na_2SO_4 vorgelegt wurde.

Die Gehaltsbestimmung erfolgt durch Titration mit Kaliumjodid-Lösung. Die Persäure oxidiert hierbei das Iodid zu Iod, dessen Gehalt durch Umsatz mit Natriumthiosulfat bestimmt werden kann. Es wurden mehrere Ansätze zur Herstellung durchgeführt, wobei die Konzentrationen aller Lösungen im Bereich zwischen 0,51–0,57 mol/l lagen. Nach Lagerung im Kühlschrank über einen Zeitraum von mehreren Monaten konnten Zersetzungserscheinungen beobachtet werden. Die Verwendung über einen Zeitraum von mehreren Wochen brachte bei entsprechender Lagerung keine Probleme mit sich.

Epoxidierung von Benzin mit Monoperphthalsäure (10)

30 ml Monoperphthalsäure (in Ether) werden in einem 100 ml Rundhalskolben im Eisbad vorgelegt. 300 µl des Kraftstoffdestillats werden langsam zugetropft. Es wird für weitere 2 Stunden im Eisbad gerührt bevor über Nacht im Eisbad belassen wird. Die gefilterte Lösung wird durch mehrfaches Ausschütteln mit 10 %iger NaOH-Lösung von der Phthalsäure befreit. Durch Zugabe von Na_2SO_4 wird die organische Phase getrocknet und im Stickstoffstrom auf 1 ml eingeengt.

Die Nitratisierung der Epoxide erfolgte mit Salpetersäure, diese Umsetzung wurde bereits in Kapitel 3.1 für die Darstellung von Referenzverbindungen vorgestellt. Dort findet sich auch die allgemeine Synthesevorschrift (9).

Für die unmittelbaren Messungen mittels HRGC-ECD wurde ein 10 µl Aliquot der Lösung in 100 µl Hexan verdünnt. Aus Stabilitätsgründen bietet sich für die Lagerung der Syntheselösung das Einengen auf einen schwerer flüchtigen Keeper an. Alle Simulationslösungen wurden somit vor der Weiterverarbeitung auf 1 ml iso-Oktan eingeengt.

Zur Umsetzung wurden Aliquote von destilliertem Normal Benzin (N200) und destilliertem Super Benzin (S200) eingesetzt. Da bei der massenspektrometrischen Auswertung keine signifikanten Unterschiede zwischen den Umsetzungen der beiden Kraftstoffe festgestellt werden konnte, wird auf eine getrennte Ergebnisdiskussion verzichtet und lediglich ein Vertreter dargestellt.

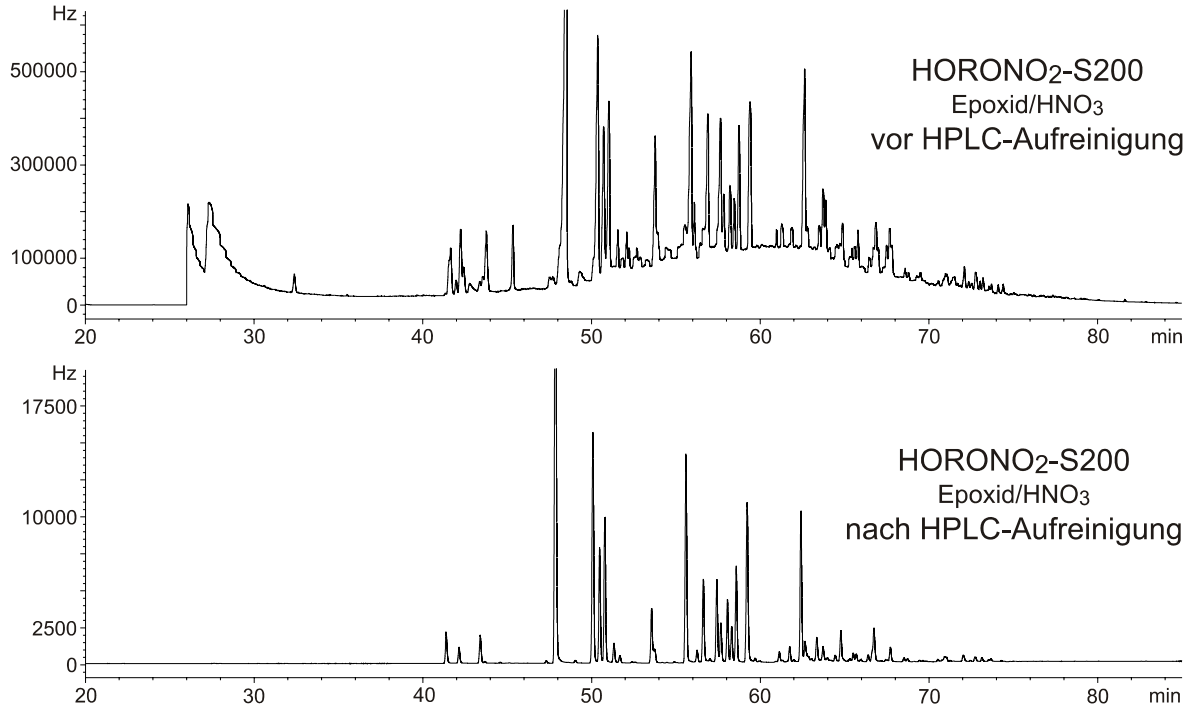


Abbildung 6.4: HRGC(CP Sil 5CB)/ECD Chromatogramm der Umsetzung von destilliertem Super Benzin mit Monoperphthalsäure und HNO_3 zu Hydroxyalkylnitraten ($HORONO_2$-SEpo) vor und nach der HPLC-Aufreinigung

In Abbildung 6.4 werden die HRGC-ECD-Chromatogramme der Umsetzung von Super Benzin vor und nach der Aufreinigung durch HPLC (siehe Kapitel 6.1.2) gezeigt. Sehr deutlich ist die effiziente Untergrundabtrennung zu erkennen.

Ein Vergleich mit weiteren Umsetzungen über Epoxide findet sich in Kapitel 6.2.

Als Vertreter für die Epoxidierung mit Monoperphthalsäure mit anschliessender Nitratisierung durch Salpetersäure wurde die Probe $HORONO_2$-NEpo gewählt, welche die Umsetzung von destilliertem Normal Benzin repräsentiert.

6.2.2 Epoxidierung durch Peressigsäure unter Einsatz eines Eisen-Katalysators

Für die Funktionalisierung von niederen Alkenen und solchen mit sterischer Hinderung ist der Einsatz alternativer Epoxidierungsmethoden bzw. die Unterstützung durch Katalysatoren notwendig. Große Ähnlichkeiten weisen relativ kostengünstige Mangan- und Eisenkomplexe auf, welche sowohl auf Grund von umweltrelevanten Aspekten wie auch bzgl. ihrer Toxizität für diese Arbeit in Betracht gezogen wurden. Vor allem ihre Porphyrinkomplexe treten zunehmend durch Ähnlichkeiten zu biologisch relevanten Verbindungen und Prozessen in den Mittelpunkt der Forschung [Jørgensen 1989].
Die Herstellung des ausgewählten μ-oxo-Eisen(III)-Komplexes sowie die Umsetzung mit 24 %-iger Peressigsäure nach Dubois ist in Kapitel 3.1 als Syntheseweg (8) für die Herstellung von Referenzsubstanzen beschrieben und wird an dieser Stelle als bekannt vorausgesetzt**.**

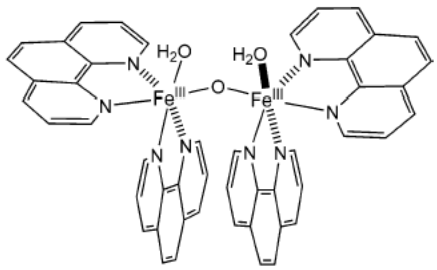


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung des $[((phen)_2(H_2O)Fe^{III})_2(\mu\text{-}O)]^{+4}$-Komplexes. Diese Form wird als das aktive Dimer in der katalytischen Umsetzung vermutet [Dubois 2003]

Zur Mustersimulation wurde die Epoxidierung mit 200 μl destilliertem Normal Benzin analog Syntheseweg (8) durchgeführt. Für einen Vergleich mit der Synthese über Monoperphthalsäure wurden die Reaktionslösungen analog zur Probe „$HORONO_2$-NEpo“ mit Nitriersäure umgesetzt und über HPLC nach dem entwickelten Standardverfahren aufgereinigt.
Dubois beschreibt in seiner Veröffentlichung eine Abhängigkeit der Epoxidausbeuten vom vorherrschenden pH-Wert, wobei das Optimum abhängig von der umzusetzenden Substanz ist

[Dubois 2003]. Während die Umsetzungen mit Kraftstoffen unterschiedlicher Oktanzahl (Normal, Super, SuperPlus) keine deutlichen Unterschiede im resultierenden Muster der Hydroxyalkylnitrate lieferten, führten Variationen des Ansatzes hinsichtlich der eingesetzten Mengen an Peressigsäure und der Reaktionszeiten zu Unterschieden in den relativen Signalintensitäten. Tabelle 6.1 gibt einen Überblick über durchgeführten Variationen, wobei alle Ansätze im Anschluss an die Epoxidierung mit Nitriersäure zu Hydroxynitratgemischen umgesetzt wurden.

Tabelle 6.1: Übersicht der Variationen im Ansatz zur katalytischen Epoxidierung von Normal Benzin

Reaktions-bedingungen	Menge eingesetzter Peressigsäure/ [µl]	Reaktionszeit im Eisbad/ [min]	Zusätzliche Änderung
Kat	100	5	
Kat II	200	30	
Kat III	400	120	
Kat IV	200	120	
KatPCS	100	30	Nach 25 min Zugabe von 100µl Perchlorsäure (70%-ig)

Durch eine Verdopplung der Peressigsäure und Verlängerung der Reaktionszeit auf 30 Minuten (KatII) konnte eine deutliche Zunahme im Bereich der verzweigten Vertreter beobachtet werde. Der Gesamtumsatz der Verbindungen mit 6 und mehr Kohlenstoffatomen im Molekülgerüst wird insgesamt deutlich gesteigert. Eine weitere Verlängerung der Reaktionszeit oder Erhöhung der Menge an Peressigsäure führte hingegen zu keiner weiteren Verbesserung des Umsatzes, vielmehr liegen die Resultate im Bereich zwischen den der Umsetzungen von $HORONO_2$-NKat und $HORONO_2$-NKatII. Die Zugabe von Perchlorsäure am Ende der Reaktion scheint die Bildung der terminalen Verbindungen zu fördern, jedoch finden sich bei diesem Ansatz auch deutlich mehr unerwünschte Nebenprodukte.

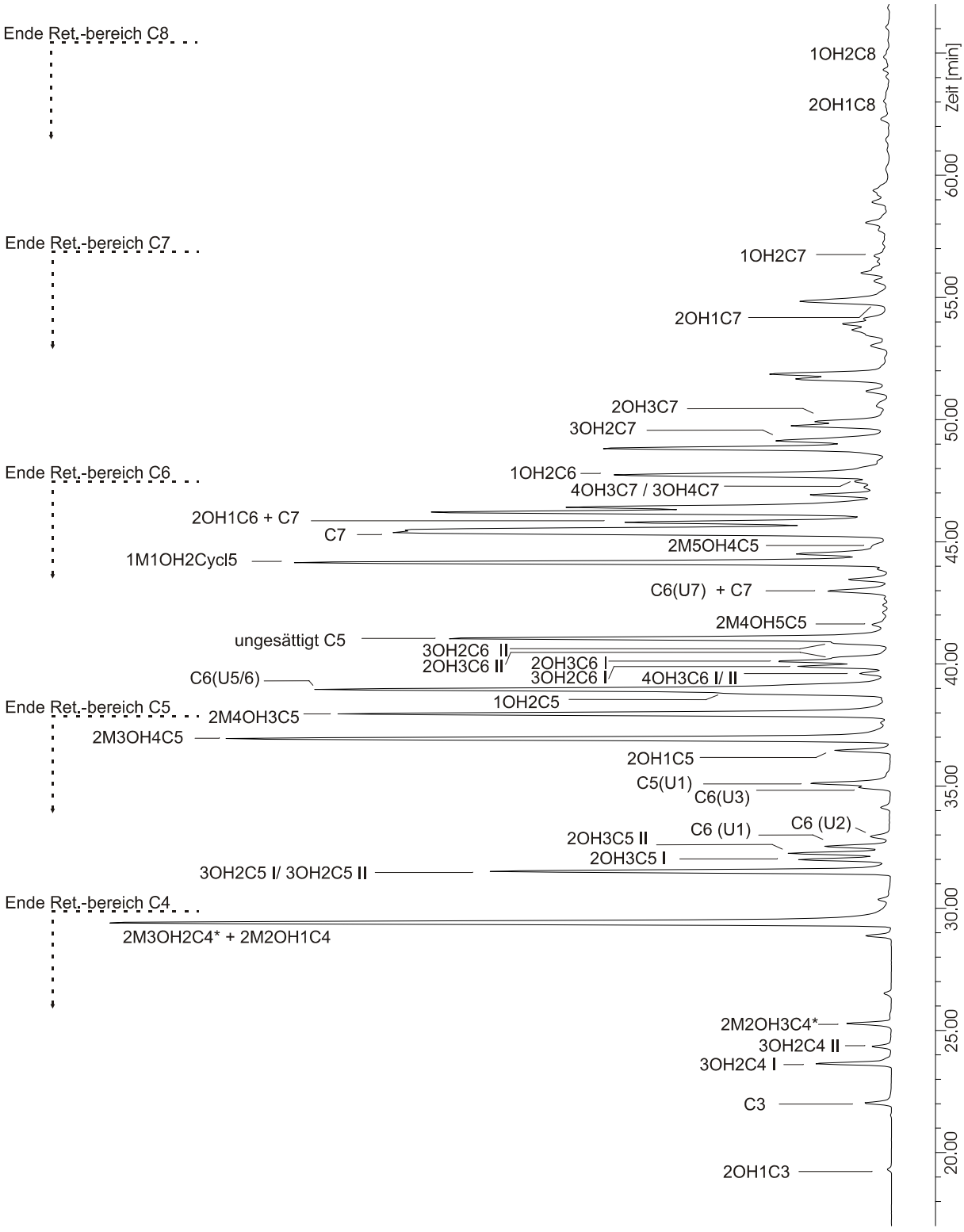


Abbildung 6.6: HRGC(VF1 MS 1µm)/MSD (ECNI) (m/z 46):
Hydroxyalkylnitrate aus einer Umsetzung von destilliertem Normal Benzin mit Fe^{II}-Kat/Peressigsäure und anschließender Nitratisierung durch Salpetersäure (aufgereinigt durch HPLC), Methode: GC-MSD1

Als Vergleichsgrundlage dient im weiteren Verlauf das Resultat der Umsetzung von destilliertem Normal Benzin unter den Bedingungen von KatII, dessen gaschromatographischen Untersuchung mit massenspektrometrischer Detektion im SIM 46-Modus in Abbildung 6.6 dargestellt ist. Die Diskussion hierzu findet sich in Kapitel 6.2.3, wo ebenfalls der Vergleich mit den Umsetzungen über alternative Reaktionswege dargestellt ist.

Eine Alternative zur Nitratisierung durch gesättigte Salpetersäure stellt eine Reaktion mit Cerammoniumnitrat (CAN) dar [Iranpoor 1994], bei der es durch einen Elektron-Transfer-Prozess zur Bildung eines radikalischen Epoxoniumkations kommt, welches durch Angriff des Nucleophils ONO_2^- zu dem korrespondierenden Alkoxyradikal überführt wird. Die praktische Durchführung wird im Folgenden beschrieben:

Nitratisierung von Epoxiden unter Verwendung von Cerammoniumnitrat (CAN) (11)
In einen 25 ml Rundhalskolben werden unter Rühren 80 mg NH_4NO_3 zu einer Mischung aus 0,6 ml Wasser und 3,4 ml Acetonitril gegeben. Nach Zugabe von 0,5 ml Epoxidlösung werden 55 mg CAN zugegeben und man kocht für 2 Stunden unter Rückfluss bei 80 °C. Die Lösung wird in ein Zentrifugenglas überführt und im Stickstoffstrom vom Lösemittel befreit. Nachdem die gelbliche Lösung mit 15 ml Wasser aufgenommen wurde, schüttelt man 3 mal mit 20 ml Ether aus. Die vereinten organischen Phasen werden über eine Natriumsulfat-Mikrosäule getrocknet und im Stickstoffstrom auf 1 ml iso-Oktan eingeengt.

Nachteilig wirkt sich die Verdünnung durch Zugabe von Wasser aus, da insbesondere die kurzkettigen Vertreter der Hydroxyalkylnitrate als Alkohole nur teilweise aus diesem Medium mit Ether zu extrahieren sind. Auch führen schon geringste Reste des Lösemittels Acetonitril für Hydroxyalkylnitrate zu Bevorzugung der wässrigen Phase gegenüber der Etherphase. Aus diesem Grund wurde die Originalvorschrift in abgewandelter Form durchgeführt, anstelle von 15 ml reinem Wasser kam eine gesättigte Natriumchlorid-Lösung zum Einsatz, was sich bereits bei anderen Reaktionen als förderlich erwiesen hat. Laut Literatur kann die Ausbeute in Abhängigkeit von der Epoxidstruktur durch Einsatz von tetra-n-Butylammoniumnitrat in reinem Acetonitril geringfügig erhöht werden [Iranpoor 1994].

Das Ergebnis der Umsetzung von der Epoxidlösung „Epoxid-NKat“ nach der oben beschrieben Durchführung weist auf deutliche Schwächen gegenüber der Nitratisierung mit Salpetersäure hin. Aus diesem Grund wurde auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen für Alkengemische und weitere Vergleichsumsetzungen verzichtet. Das Resultat der gaschromatographischen Untersuchung der Probe $HORONO_2$-NKC wird im folgenden Kapitel 6.2.3 in Verbindung mit den Resultaten der bereits vorgestellten Proben $HORONO_2$-NKatII und $HORONO_2$-NEpo dargestellt.

6.2.3 Diskussion der Ergebnisse

In Abbildung 6.6 ist die für Nitrate charakteristische Massenspur m/z 46 der Syntheselösung $HORONO_2$-NKat II abgebildet. Ein Grossteil der gebildeten Verbindungen eluiert wie zu erwarten im Bereich der C5-C7 Hydroxyalkylnitrate. Trotz möglichst selektiver Umsetzung und sorgfältiger Aufreinigung lässt sich das Vorhandensein von Verbindungen, welche nicht zur Gruppe der gesättigten Hydroxyalkynitraten gehören, aber dennoch das charakteristische Signal bei m/z 46 aufweisen, nicht ausschließen. Für eine eindeutige Zuordnung der gesättigten Hydroxyalkylnitrate wird die Unterteilung in weitere Massenspuren zur Hilfe genommen.

In Kapitel 4.2 konnte gezeigt werden, dass es für Hydroxyalkylitrate neben dem bekannten Fragment m/z 46 (Nitrition) noch weitere, charakteristische Fragmente gibt. In Abhängigkeit von der Molekülkettelänge können Massenspuren extrahiert werden, welche in Kombination mit dem Auftreten der Massenspur m/z 46 selektiv für Hydroxyalkylnitrate sind.

Graphisch ist dies in Abbildung 6.7 veranschaulicht. Durch Extraktion von selektiven Massenspuren (Alkoxyfragmente, siehe Kapitel 4.2) aus dem MSD-Chromatogramm von $HORONO_2$-NKatII kann die graphische Darstellung deutlich übersichtlicher gestaltet werden.

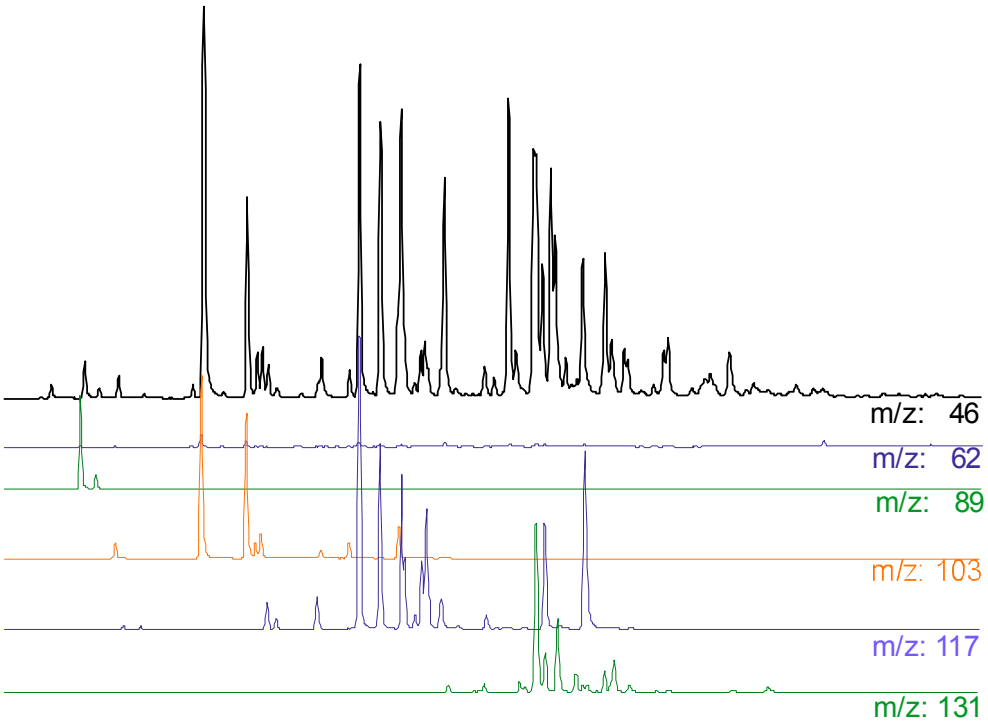


Abbildung 6.7: HRGC(VF1 MS 1µm)/MSD (ECNI)
Umsetzung von dest. Normal Benzin mit Fe^{II}-Kat/Peressigsäure und anschließender Nitratisierung durch Salpetersäure (aufgereinigt durch HPLC), Zuordnung siehe Abb. 6.6. Dargestellt ist die Massenspur m/z 46 sowie weitere charakteristische Fragmentspuren für Hydroxyalkylnitrate mit 4-7 Kohlenstoffatomen (m/z 89= C4, m/z 103= C5, m/z 117= C6, m/z 131= C7)

In Abbildung 6.8 ist das Resultat der Umsetzung von destilliertem Normal Benzin mit Fe^{II}-Kat/Peressigsäure und anschliessender Nitratisierung untergliedert in die selektiven C4 (m/z 89), C5 (m/z 103), C6 (m/z 117) und C7 (131) Alkoxyfragmentmassenspuren dargestellt. Für einen direkten Vergleich sind in derselber Abbildung die entsprechenden Chromatogramme für die Proben $HORONO_2$-NEpo und $HORONO_2$-NKC dargestellt.

Während die absoluten Signalintensitäten der Proben untereinander nicht verglichen werden können, sind die Signalintensitäten der Alkoxyfragmentspuren innerhalb einer Probe als absolut anzusehen. Die Darstellung wurde jeweils auf das größte Signal der dargestellten 4 Massenspuren normiert.

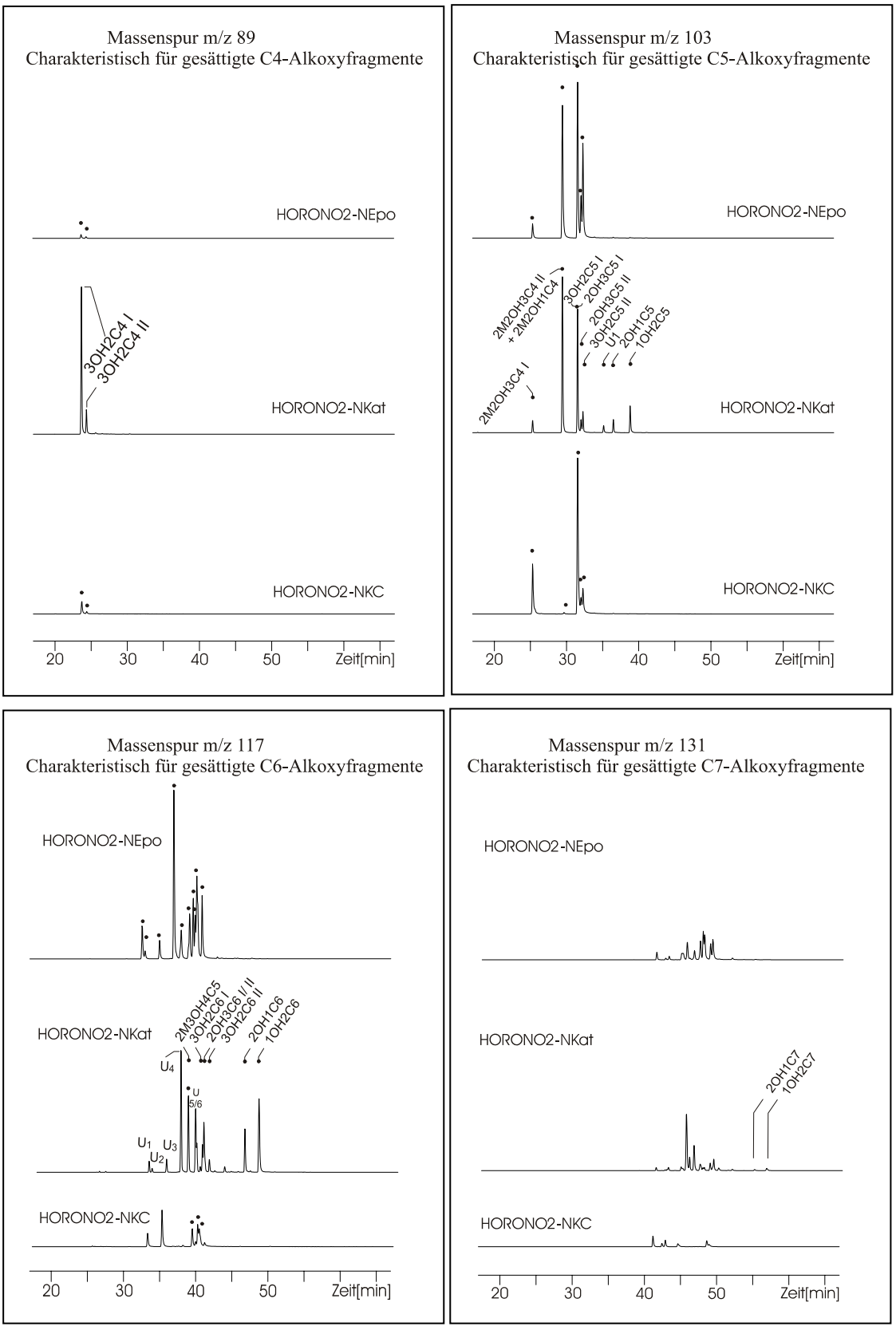


Abbildung 6.8: HRGC(VF1 MS 1µm)/ MSD(ECNI): Methode GC-MSD 1
Überblick über die charakteristische C4-C7 Alkoxyfragmentmassen der HPLC-Hydroxynitratfraktionen von Umsetzungen mit destilliertem Normal Benzin nach verschiedenen Methoden

In allen vier dargestellten Massenspuren (Abbildung 6.8) weist diejenige Probe die größte Signalvielfalt- zudem mit hoher Signalintensität- auf, welche unter Zuhilfenahme des µ-oxo-Eisen(III)-Komplexes epoxidiert und anschließend mit Salpetersäure zu Hydroxyalkylnitraten umgesetzt wurde. Der extreme Intensitätssprung zwischen $HORONO_2$-NKat II und $HORONO_2$-NKC überrascht (siehe Abbildung 6.8, Vergleich der Intensitäten).

Der Unterschied kommt durch die verschiedenen Reaktionswege der Epoxide zu Hydroxynitraten zustande. Auf Grund der in der Literatur beschriebenen Umsetzungen wurde hier ein ähnliches Ergebnis erwartet. Die Signale ähneln sich in ihrer Zusammensetzung jedoch belegt die Dominanz eines C5-Signals bei $HORONO_2$-NKC die von Iranpoor beschriebene starke Abhängigkeit der Ausbeuten von den Reaktionsbedingungen, die sich für einzelne Alkene deutlich unterscheiden können.

Für die Simulation von Belastungsmustern durch Umsetzung der Alkene in einer Benzinmatrix ist Nitratisierung mit Nitriersäure durch seine Signalvielfalt somit deutlich besser geeignet, auch wenn der Gesamtumsatz eventuell geringer ausfällt.

Im Vergleich der Proben $HORONO_2$-NEpo und $HORONO_2$-NKat II kann der in der Literatur beschriebene Vorteil der katalytischen Umsetzung bestätigt werden. Während die Signalintensitäten der katalytisch umgesetzten C4-Verbindungen im Bereich der dominierenden C5- und C6-Signale liegen, ist die Bildung der entsprechenden Verbindungen in der Umsetzung ohne Katalysator kaum wahrzunehmen. Gleiches gilt für die Bildung der endständigen Verbindungen, welche ausschließlich in der katalytischen Reaktion identifiziert werden können.

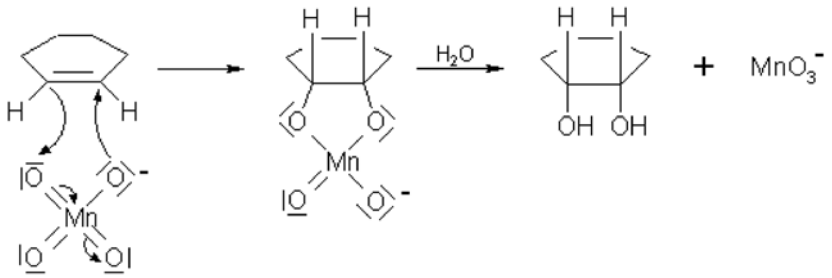
Für spätere Gegenüberstellungen mit Untersuchungsergebnissen aus Benzinumsetzungen, welche nicht über die Zwischenstufe der Oxacycloalkanen dargestellt werden, wird die Probe $HORONO_2$-NKatII (Abbildung 6.6) als Referenzsynthese für die Gruppe der Epoxidierungen mit anschließender Nitratisierung herangezogen.

Aus diesem Grund wurde die Selektivität dieser Umsetzung nochmals hinsichtlich der Molekülgröße und der Stellung der Doppelbindung im Molekül im Hinblick auf die Bildung der entsprechenden Hydroxyalkylnitrate untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, dass der Umsatz von 1-Penten im Vergleich zu 1-Decen wie zu erwarten um mehr als 50% abnimmt. Überraschend ist das Verhältnis der gebildeten Paare 2OH1CX und 1OH2CX, welches für X= 5-10 bei 45 bis 55 Prozent liegt.

Auf Abweichungen im relativen Intensitätsverhalten von cis/trans Produktpaaren wie beispielsweise 3OH2C5 I/II und 2OH3C5 I/II wird bei der Ergebnisdiskussion in Kapitel 6.6 ausführlich eingegangen.

6.3 Hydroxylierung mit Permanganat und Nitratisierung der Diole

Bei der Umsetzung von Alkenen zu Diolen handelt es sich wie bereits bei der Epoxidierung um einen oxidativen Prozess. Während Oxo-Cycloverbindungen meist nur eine Zwischenstufe in der Funktionalisierung von Alkenen darstellen, finden Diole häufig als stabiles Endprodukt Verwendung.
Die Umwandlung der Alkengemische in Kraftstoffen zu vicinalen syn-Diolen erfolgte durch Einsatz von Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel. Dieser Reaktion liegt, wie bei der bereits beschriebenen Epoxidierung, der Mechanismus der elektrophilen Addition zugrunde.



(R 6.2)

Durch einen elektrophilen Angriff auf das Alken werden drei Elektronenpaare simultan so verschoben, dass ein cyclischer Ester entsteht. Durch Übertragung von zwei Elektronen des Alkens kommt es zur Reduktion des Mangan(VII) zu Mangan(V). Aus sterischen Gründen werden die beiden Sauerstoffatome des Permanganats auf der gleichen Seite des π-System eingeführt. In Gegenwart von Wasser hydrolisiert dieses instabile Intermediat und es kommt zur Freisetzung des syn-Diols sowie einer instabilen Mangan(V)-Verbindung. Diese disproportioniert und führt zur Bildung von unlöslichem MnO_2, dem sogenannten Braunstein.
Unbefriedigend ist die geringe Ausbeute der Reaktion, welche beispielsweise für Cyclookten bei lediglich 7% liegt [Weber 1972]. Durch Einsatz von Katalysatoren sowie alternativer Reduktionsmitteln konnte die Ausbeute dieser Methode deutlich gesteigert werden.
Ansätze, bei denen die Kraftstoffaliquote nach der klassischen Permanganatmethode ohne Zuhilfenahme eines Katalysators umgesetzt wurden, führten zu keinen verwertbaren Ergebnissen. Weber berichtet von einer mehr als 6-fachen Erhöhung der Ausbeute durch den Einsatz eines Phasentransferkatalysator (PTC) [Weber 1972]. Dieser Ansatz kam in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz und wurde wie folgt durchgeführt.

Hydroxylierung von Alkenen durch $KMnO_4$ unter Verwendung eines PTC (12)

In einen 50 ml Rundhalskolben werden je 4 ml Dichlormethan und Natronlauge (40 %-ig) sowie 40 mg Benzyltriethylammoniumchlorid vorgelegt. Nach Zugabe von 7 ml destilliertem Kraftstoff wird im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Die Zugabe von 623 mg Kaliumpermanganat erfolgt über einen Zeitraum von 2 Stunden, die Reaktion wird für weitere 12 Stunden bei 0°C gerührt. Der entstandene Braunstein wird durch SO_2 entfernt und die Syntheselösung wird mit 50 ml Ether aufgeschlämmt. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase 3 mal mit 20 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen werden über einer Natriumsulfat-Mikrosäule getrocknet und die Reaktionslösung im Stickstoffstrom auf das für die Weiterreaktion benötigte Volumen eingeengt.

Die Abtrennung des Braunsteins bzw. der daran anschließende Schritt der Phasentrennung erzeugten erheblichen Schwierigkeiten in der praktischen Durchführung. Eine Minimierung des Problems konnte unter anderem durch eine deutliche Erhöhung der Lösemittelmengen erzielt werden.

Um die Diole in die entsprechenden Hydroxyalkylnitrate zu überführen, bietet sich eine Methode von Sarma an [Sarma 1994], welche in der Literatur erfolgreich zur Synthese von kurzkettigen Hydroxyalkylnitraten angewendet wurde [Treves 2000].

Teilnitratisierung von Diolen unter Verwendung von Zinknitrathexahydrat (13)

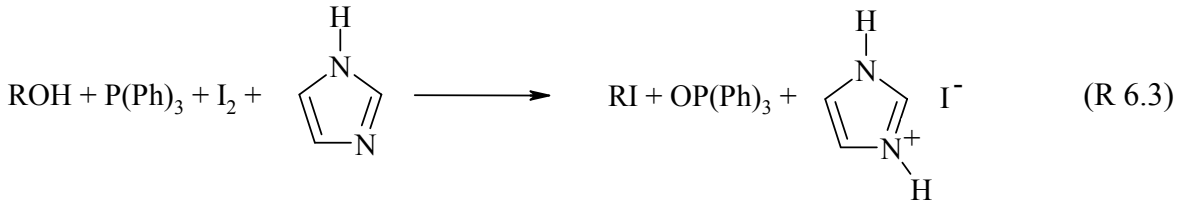
Unter Eiskühlung werden in einem 25 ml Rundhalskolben 0,6 g Zinknitrathexahydrat in 5 ml ACN gelöst und 2 mmol Diol zugegeben. Nach Zugabe von 2mmol Diisopropylcarbodiimid (DPC) wird die Eiskühlung entfernt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und die Syntheselösung wird im Stickstoffstrom eingeengt.

In der Originalvorschrift wird das extrem giftige Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) verwendet, welches in der vorliegenden Arbeit durch das etwas weniger toxische Diisopropylcarbodiimid (DPC) ersetzt wurde. Um auszuschließen, dass die Umsetzung hierdurch beeinträchtigt wird, wurde die Reaktion in der oben beschriebenen, abgewandelten Form mit käuflichem 1,2-Hexandiol als Referenzverbindung durchgeführt. Die erfolgreiche Umsetzung mit hoher Ausbeute konnte mittels HRGC-ECD bestätigt werden.

Als problematisch erwies sich die Umsetzung der hydrolisierten Kraftstoffaliquote. Trotz unterschiedlicher Ansatzgrößen erfolgte keine erfolgreiche Umsetzung. Die Ursachen hierfür sind unklar. Da die Umsetzung von 1,2-Hexandiol, welches nach Synthesevorschrift (12) aus

1-Hexen synthetisiert wurde, ebenfalls erfolglos verlief, wurden keine weiteren Versuche unternommen, die synthetisierten Diollösungen unter Verwendung von Zinknitrathexahydrat umzusetzen.

Als Alternative bietet sich die Umsetzung der Diole über eine Teiljodierung an, bei der im zweiten Schritt durch Zugabe von festem Silbernitrat hauptsächlich Hydroxyalkylnitrate gebildet werden [Castedo 1992]. Bei vicinalen Diolen werden selektiv die primären Alkoholsubstituenten durch Zugabe von Triphenylphosphin und Jod unter Inversion der Konfiguration halogeniert. Im nachfolgenden Austausch des Jodsubstituenten mit der Nitratgruppe kommt es erneut zur Inversion der Konfiguration, weshalb man diesen Zweistufenmechanismus auch als doppelte Inversion bezeichnet. Die Synthesedurchführung (7) für diese Umsetzung wurde bereits in Kapitel 3.1 beschrieben.



(R 6.3)

Die Umsetzung wird von den Autoren als „one-pot-synthesis“ bezeichnet, da die Zugabe des Silbernitrats direkt im ursprünglichen Reaktionsgefäß erfolgt. Hierdurch entfällt der Abtrennungsschritt des Imidazols, welches als Protonenfänger fungiert und im Verlauf der Reaktion als Iodid ausfällt. Da jeder Reinigungs- bzw. Extraktionsschritt eine potentielle Quelle für Ausbeuteverluste ist, erscheint dieser Umsetzungstyp als erstrebenswert.

Problematisch für die Aufreinigung ist in Analogie zum homologen Umsatz mit Silbernitrat (2) die Wahl des Lösemittels. Ein Großteil der Hydroxyalkylnitrate verbleibt bei Extraktion mit Ether gleichfalls wie das überschüssige Silbernitrat in der polaren Acetonitrilphase. Aufreinigungsversuche durch den Einsatz von belegten Kieselgelsäulen führten ebenfalls zu nicht befriedigenden Ergebnissen. Letztendlich wurden die über Säulen vorgereinigten Syntheselösungen auf 100 µl eingeengt, wobei am Zentrifugenglas deutlich das Ausfallen von Rückständen zu beobachten war. Das Konzentrat wurde in ein sauberes Gefäß überführt und auf 1ml iso-Oktan eingeengt. Durch diese Prozedur konnten die Verunreinigungen deutlich minimiert werden.

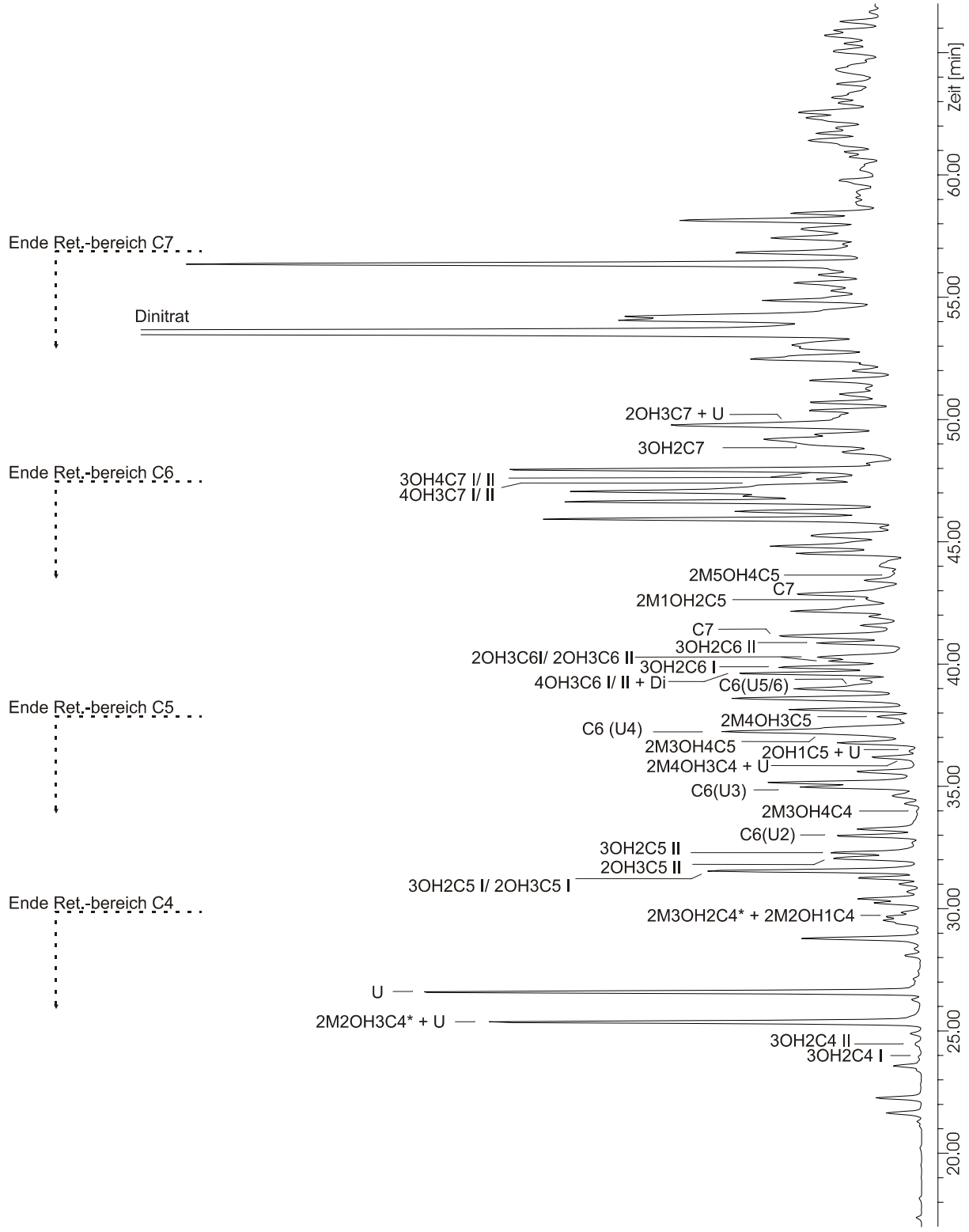


Abbildung 6.9: HRGC(VF1 MS 1µm)/MSD (ECNI) (m/z 46): Hydroxyalkylnitrate aus einer katalytische Umsetzung von destilliertem Normal Benzin mit Kaliumpermanganat und anschließender Teiliodierung und Nitratisierung durch Silbernitrat (aufgereinigt durch HPLC), Methode: GC-MSD1

Ein weiterer Nachteil des Acetonitril zeigte sich in den Chromatogrammen der HPLC-Aufreinigung. Schon geringste Mengen ACN reichen aus, um das Retentionsverhalten der Substanzen nachhaltig zu verändern. Im UV-Chromatogramm ist ein deutlicher Anstieg der Grundlinie sowie Verschiebungen der Retentionszeiten zu beobachten.

Das Chromatogramm in Abbildung 6.9 zeigt die Umsetzung von destilliertem Normal Benzin. Die bisher dominanten Signale der C5- und C6-Hydroxyalkylnitrate treten deutlich in den Hintergrund. Zudem weist die Umsetzungen trotz Aufreinigung eine Reihe unbekannter Verbindungen auf, deren Spektren beinahe ausnahmslos durch ein Signal bei m/z= 127 geprägt sind. Dies weist darauf hin, dass die letzte Teilreaktion nur unvollständig abgelaufen ist. Die Bildung von Alkyldinitraten lässt sich durch das Vorliegen nicht-vicinaler Alkohole erklären. Mit zunehmenden Abstand zwischen den beiden Diolsubstituenten im Molekül sinkt der Nachbargruppeneffekt, eine Iodierung alle Alkoholgruppen wird wahrscheinlich.
Nicht untersucht wurde an dieser Stelle das Verhalten von mehrfach ungesättigten Verbindungen. Die hieraus resultierenden ungesättigten Hydroxyalkylnitrate führen ebenfalls zu Signalen mit der Massenspur 46 amu. Das veränderte Retentionsverhalten in der HPLC-Aufreinigung durch Spuren von Acetonitril gewährleistet nicht mehr die eindeutige Abtrennung dieser Verbindungen.
Einmal mehr wird an dieser Stelle die entscheidende Rolle der zusätzlich aufgenommenen Massenspuren bzw. die Extraktion zusätzlicher Massenspuren aus dem Gesamtscan der HRGC-MSD(ECNI)-Messungen deutlich. Hier können die resultierenden Hydroxyalkyl-nitrate getrennt nach Molekülgröße unter Ausblendung der nicht auszuwertenden Verbindungen abgebildet werden. Für die Probe $HORONO_2$-Nimid findet sich diese „reduzierte“ Darstellung im Kapitel 6.6 (Abbildung 6.12, 6.13 und 6.14) im direkten Vergleich zu den übrigen Referenzumsetzungen.

6.4 Halohydrierung mit anschließender Nitratisierung

Die Umsetzung zu Halohydrinen ist eine wichtige Zwischenstufe in der Synthesechemie zur Funktionalisierung von Alkenen. Durch einen elektrophilen Angriff an die Doppelbindung kommt es zur Addition eines Elektrophils, welche im zweiten Schritt von einer Anlagerung des Nucleophils gefolgt wird. Hierbei kann es in Abhängigkeit vom umgebenden Medium zu Konkurrenzreaktionen kommen. Auf diesem Weg werden neben Halohydrinen vor allem auch Dihalogen- und Methoxyhalogenverbindungen hergestellt.

Gleichwohl die chlorierten Verbindungen unter den Halohydrinvertretern als die reaktionsfähigsten gelten, wird im vorliegenden Fall eine Umsetzung zu Brom- bzw. Iodverbindungen bevorzugt. Die Erklärung hierfür liefert die weitere Umsetzung mit Silbernitrat zu Hydroxyalkylnitraten. Der Austausch eines Iod- bzw. Bromsubstituenten durch die Nitratgruppe führt zu vertretbaren Ausbeuten. Bei der analogen Synthese mit Chlorverbindungen kann hingegen nur eine geringfügige Umsetzung beobachtet werden.
Neben der Funktionalisierung von Alkenen durch N-Bromsuccinimid, wurde eine Reihe von Reaktionen zur Synthese von Iodhydrinen durchgeführt. Ein Großteil der angewandten Reaktionswege kann nach eigener Abschätzung durchaus als erfolgreich bezeichnet werden. Jedoch führte die Instabilität vor allem der gebildeten Iodhydrine zu einer umgehenden Zersetzung, sodass eine weitere Umsetzung mit Silbernitrat, obgleich im direkten Anschluss an die Halohydrierung durchgeführt, nur noch bedingt sinnvoll war. Die Aufreinigung der Syntheselösungen durch HPLC bestärkte die Vermutung, dass letztendlich nur geringe Mengen an Hydroxyalkylnitraten gebildet wurden. Ein hohes Grundlinienrauschen deutet auf das Vorhandensein einer beträchtlichen Menge an Zersetzungsprodukten hin.

Allen Halohydrierungsansätzen gemeinsam ist die nachfolgende beschriebene Nitrierung mit Silbernitrat. Dieser Syntheseweg kam bereits zur Darstellung von Referenzverbindungen zum Einsatz. Der in Kapitel 3.1 beschrieben homogene Ansatz (2) erwies sich im Verlauf der praktischen Synthesearbeiten jedoch als problematisch. Während für die monofunktionellen Vertreter der Organonitrate eine einfache Abtrennung des überschüssigen Silbernitrats durch Extraktion der Organonitrate mit Hexan möglich ist, verbleiben Hydroxyalkylnitrate bei dieser Prozedur zum Großteil in der polaren Acetonitrilphase. Hierduch wird eine Abtrennung der Syntheserückstände erschwert. Zudem wird bei der Umsetzung von Olefinen in Kraftstoffen mit deutlichem Überschuss an Reagenzien gearbeitet um eine vollständige Umsetzung der abgeschätzten Menge der enthaltenen Alkene bzw. deren Folgeprodukte zu gewährleisten. Dies lässt eine zusätzliche Belastung mit Silbernitrat vermuten. Die Lösung für dieses Problem wurde durch den Übergang vom homogenen zum heterogenen Ansatz erzielt, dessen Durchführung wie folgt beschrieben werden kann.

Allgemeine Synthesevorschrift zum Umsatz mit Silbernitrat (heterogener Ansatz) (14)

1,2 g $AgNO_3$ werden in möglichst wenig Acetonitril gelöst. 3 g geglühtes Kieselgel werden mit dem gelösten Silbernitrat gleichmäßig belegt und in einen mit Alufolie abgedunkleten Rundkolben überführt. 500 µl Halohydrin-Ether-Mischung werden in 5 ml Hexan verdünnt und zugegeben. Nach mehrstündigem Rühren wird der Ansatz im Minimum 12 Stunden im Dunkeln stehengelassen. Nachdem die Hexanphase mit einer Pipette abgezogen wurde, wird das Kieselgel 3 mal mit einem Pentan/Aceton-Gemisch (4/1 Gew.-%) gespült. Dieses aceotrope Gemisch wird im Stickstoffstrom eingeengt und zur Hexanlösung gegeben, welche dann auf ihr halbes Volumen eingeengt wird. Nach Waschen mit gesättigten NH_4Cl- und $NaHCO_3$-Lösungen wird über eine Natriumsulfat-Mikrosäule getrocknet und im Stickstoffstrom auf 1 ml iso-Oktan eingeengt.

Der Umsatzvergleich von homogener und heterogener Durchführung mittels GC-ECD-Chromatogrammen zeigt eine deutliche Minimierung des Untergrunds, sowie eine Vervielfachung der Ausbeute mit dem oben beschriebenen Ansatz. Da die Produkte vieler Halohydrinsynthesen in Ether vorliegen, wurde der heterogene Ansatz zudem an Stelle von Hexan mit Ether als Lösungsmittels durchgeführt. Dies führt ebenfalls zu einer Verbesserung im Vergleich zum homogenen Ansatz, weist jedoch Schwächen gegenüber der homogenen Umsetzung in Hexan auf. Ebenfalls sehr gute Ergebnisse konnte mit Aceton bzw. Chloroform als polarem Lösungsmittel erzielt werden. Hierbei kam es jedoch zeitweise zu nicht erklärbaren Suspensionserscheinungen mit dem Adsorbens, welches ein Abtrennen nach Reaktionsende extrem erschwerte. Durch das Spülen des Kieselgels mit einer Mischung aus Aceton/Pentan, welches in Anlehnung an den Aufarbeitungsprozess von Realluftproben erfolgt, kann eine vollständige Extraktion der polaren Hydroxyalkylnitrate gesichert werden. Zudem erlaubt das azeotrope Mischungsverhältnis ein verlustfreies Einengen des Lösungsmittels ohne hohe Temperaturen bzw. Druck.

Die homogene Umsetzung mit Silbernitrat in Hexan nach oben beschriebener Prozedur (14) kam im Anschluss an alle nachfolgend beschriebenen Umsetzung zu Halohydrinen zum Einsatz.

6.4.1 Halohydrierung durch N-Bromsuccinimid

N-Halosuccinimide findet sich in der Literatur vornehmlich im Zusammenhang mit radikalischen Additionsreaktionen in Allylstellung [Organikum 1993]. Bei Wahl der geeigneten Reakionsbedingungen sind diese elektrophilen Reagenzien jedoch ebenfalls für die Überführung von Alkene in ihre korrespondierenden Halohydrine geeignet [Urankar 2005, Smietana 2000]. Während sich in alkoholischen Lösungen bevorzugt Halogenether bilden, kommt es in wässrigen Medien zur Ausbildung der angestrebten Halohydrine. Die Umsetzungen der Kraftstoffe mit N-Iodsuccinimid führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen, wohingegen die elektrophile Addition an Olefine durch N-Bromsuccinimid als erfolgreich bezeichnet werden kann. Die Halohydrierung wurde nach folgendem Ansatz durchgeführt.

Allgemeine Synthesevorschrift (15)

30 ml H_2O (bidest.) werden in einem 100 ml Rundhalskolben im Eisbad vorgelegt. Nach Zugabe von 2 ml destilliertem Benzin werden unter Rühren 900 mg (0.005 M) N-Bromsuccinimid zugeführt. Nach ca. 3 Stunden wird das Eisbad entfernt und noch kurze Zeit bei RT weitergerührt, bis kein gelber Feststoff mehr zu erkennen ist. Die Lösung wird mit NaCl gesättigt, in einem Scheidetrichter 3 mal mit 5 ml Diethylether ausgeschüttelt und über eine Na_2SO_4-Mikrosäule getrocknet bevor im Stickstoffstrom auf wenige 100 µl eingeengt wird.

Schon kurze Zeit nach Reaktionsende wird eine braun-schwarze Verfärbung der Lösung beobachtet, welche auf beginnende Zersetzung zurückgeführt wird. Zudem wurde die Konsistenz der Lösung durch Polymerisationsreaktionen, zähflüssiger. Versuche, die Lösung im Anschluss an die Extraktion über eine SiO_2-Säule aufzureinigen, brachten keine Verbesserung. Letztendlich wurde die Lösung, um Zersetzungen zu vermeiden, umgehend nach Abblasen des Ethers in 5 ml Hexan aufgenommen und direkt nach Synthesevorschrift (14) mit Silbernitrat umgesetzt. Die relativ langen Reaktionszeiten mit Silbernitrat, die für eine möglichst vollständige Umsetzung bis zu mehreren Wochen betragen können, sind nicht unbedingt förderlich für die Umsetzung der eher instabilen Zwischenprodukte. In Versuchen wurde gezeigt, das n-Hexylbromid bei analoger Durchführung mit gleicher Reaktionsdauer eine um 10% höhere Ausbeute aufweist als die entsprechende Iodverbindung [Ferris 1953], sodass für diese Arbeit einmal mehr Bromhydrine den Iodhydrinen vorzuziehen sind.

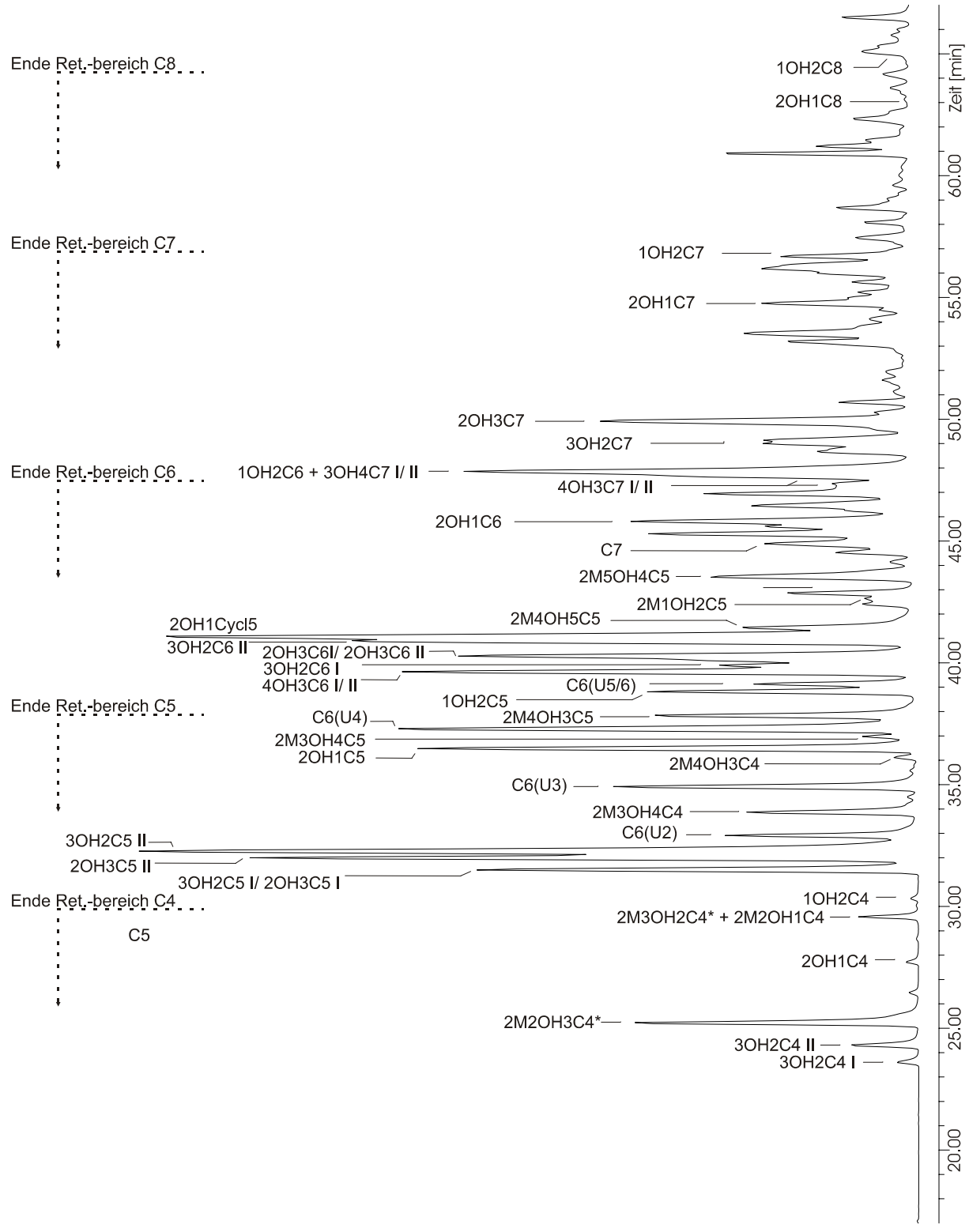
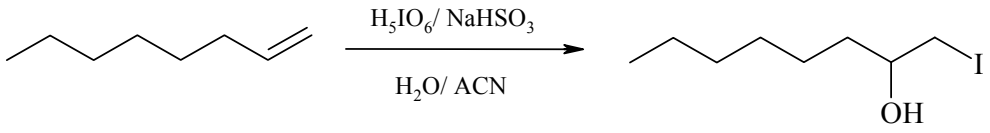


Abbildung 6.10: HRGC(VF1 MS 1 µm)/MSD (ECNI) (m/z 46):
Hydroxyalkylnitrate aus einer Umsetzung über eine Halohydrierung von destilliertem Normal Benzin durch N-Bromsuccinimid mit anschließender Nitratisierung durch Silbernitrat aufgereinigt durch HPLC), Methode GC-MSD 1

In Abbildung 6.10 ist die Umsetzung von destilliertem Normal Benzin mit N-Bromsuccinimid und nachfolgender Nitratisierung durch Silbernitrat dargestellt. Der Signalschwerpunkt liegt im Retentionsbereich der C5- und C6-Hydroxyalkylnitrate. Im hinteren Bereich des Chromatogramms findet sich eine Vielzahl kleinerer Signale, was auf verzweigte Verbindungen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen hindeutet. Eine detaillierte Diskussion der aussagekräftigen Alkoxyfragmentspuren findet im Anschluss in Kapitel 6.6 (Abbildung 6.12, 6.13 und 6.14) statt.

6.4.2 Halohydrierung durch Perjodsäure

Das dominierende Problem bei der Herstellung von Jodhydrinen ist die ausgeprägte Reversibilität der Reaktion sowie die Instabilität der Produkte, sobald sie vom Lösemittel befreit werden. Keine Ausbeute konnte bei der direkten Umsetzung von Alkenen mit Jod in wässrigem Medium erzielt werden [De Corso 2001]. Um eine nachhaltige Jodhydrierung an der Doppelbindung von Alkenen durchzuführen, bedarf es neben der richtigen Wahl des Lösemittels vor allem sehr milder Reaktionsbedingungen. Gute Ergebnisse werden in der Literatur mit einem Ansatz von Masuda beschrieben [Masuda 1994, De Corso 2001]. In einem Wasser-Acetonitril-Gemisch wird durch Anwesenheit eines Reduktionsmittels aus Perjodsäure in situ Hypojodsäure gewonnen. Hierbei spielt die Wahl des Reduktionsmittels eine entscheidende Rolle. Während $NaHPO_3$ und $FeSO_4$ inert reagieren, lassen sich mit Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$ bereits Umsetzungen beobachten, eine Optimierung wird durch Einsatz von $NaHSO_3$ erreicht, wobei Ausbeuten der Markovnikov Produkte von bis zu 90 % beschrieben werden.



(R 6.4)

Die Selektivität der Umsetzung ist stark von der Zugabedauer des Reduktionsmittels geprägt. Bei einmaliger Zugabe der wässrigen $NaHSO_3$-Lösung wurde wie bei der Zugabe über 2 Stunden eine Abnahme der Ausgangsverbindung um 95% beobachtet. Während bei der einmaligen Zugabe lediglich 40% 1-Iod-2-hydroxyoktan isoliert werden konnten, lag die Ausbeute bei Zugabe des Reduktionsmittels über einen längeren Zeitraum bei 90%. Die Umsetzung der destillierten Benzinaliquote erfolgte in Anlehnung an den von Masuda beschriebenen Ansatz [Masuda 1994].

Allgemeine Synthesevorschrift (16)

Zu 1,4 g Periodsäure in 10 ml Acetonitril werden unter Rühren 2 ml destilliertes Benzin gegeben. 12 ml einer 1M $NaHSO_3$-Lösung werden über einen Zeitraum von 75 Minuten tropfenweise zugegeben, wobei nach einiger Zeit eine gelb- bräunliche Verfärbung der Lösung zu beobachten ist. Nach weiteren 15 Minuten werden 3 ml H_2O (bidest.) zugegeben und die Lösung wird 3 mal mit je 10 ml Ether ausgeschüttelt. Nach zweimaliger Behandlung mit Na_2SO_3 wird über Na_2SO_4 getrocknet und im Stickstoffstrom auf das ölartige Produkt eingeengt.

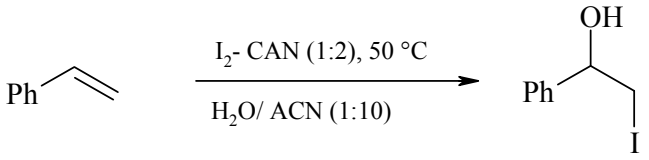
Die Reaktion mit Silbernitrat (14) kam im direkten Anschluss in modifizierter Form zum Einsatz, da diese Umsetzung zu Beginn der Synthesenoptimierung durchgeführt wurde. Zu diesem Zeitpunkt wurde der homogene Ansatz mit einem Lösemittelgemisch aus Hexan/Aceton durchgeführt, welches im späteren Verlauf vermehrt zu Schwierigkeiten in der Abtrennung des Adsorbens geführt hat und in Folge dessen durch Hexan ersetzt wurde.

Obwohl die für diese Umsetzung eingesetzte Kraftstoffmenge im Vergleich zur katalysierten Epoxidierung um ein 10 faches höher angesetzt wird, liegt die Ausbeute an Hydroxyalkylnitraten lediglich bei einem Zehntel der Vergleichsumsetzung. Dies wird in erster Linie auf die sehr hohe Zersetzungstendenz der Intermediate zurückgeführt. Hinzu kommen die mäßigen Ausbeuten bei der Austauschreaktion von iodierten Verbindungen mit Silbernitrat, welche bei gleicher Reaktionsdauer durchschnittlich 10 Prozent unter der von bromierten Verbindungen liegen [Ferris 1953].

Bedingt durch die niedrigen Konzentrationen der durch HPLC aufgereinigten Syntheselösungen ist eine graphische Auswertung der HRGC-MSD Messungen im Scan-Modus durch ein relativ hohes Signal-Rausch-Verhältnis erschwert. Das Ergebnis kann wie folgt zusammengefasst werden. Die Signale der C4- und C6-Hydroxyalkylnitrate entsprechen in ihrer Aussage den Ergebnissen der NBS-Umsetzung und bedürfen keiner separaten Diskussion. Das resultierende Chromatogramm der Massenspur m/z 103, welches der C5-Alkoxyspur der Hydroxynitratverbindungen entspricht, wird deutlich von einem nicht aufgelösten Signal dominiert, welches den Verbindungen 2-Hydroxy-3-nitrooxy-pentan II (2OH3C5 II) und 3-Hydroxy-2-nitrooxy-pentan II (3OH2C5 II) zugeordnet werden kann. Alle weiteren Signale entsprechen in ihrem relativen Vorkommen ebenfalls weitgehend der Umsetzung mit N-Bromsuccinimid.

6.4.3 Halohydrierung durch Iod mit Cer-Katalysator

Der dritte erfolgreiche Ansatz zur Iodohydrierung erfolgte nach einer von Horiuchi vorgestellt Methode. Durch Zusatz von Cer (IV)-Salzen bzw. Eisen (III)-Sulfat wurde die Ausbeute von cyclischen trans-Iodohydrierungen auf über 50% gesteigert. Für die im Folgenden dargestellte Umsetzung einer nicht cyclisch eingebunden Doppelbindung lag die Ausbeute sogar bei 99% [Horiuchi 1996].



(R 6.5)

Durch den Einsatz von Cer-Ammoniumnitrat (CAN) werden neben Iodhydrinen auch iodierte Nitratverbindungen gebildet. Diese im vorliegenden Fall eher unerwünschte Reaktion kann durch eine Abwandlung der Durchführung mit Cersulfat unterdückt werden, so dass die Bildung des angestrebten Verbindungstyps gefördert wird.

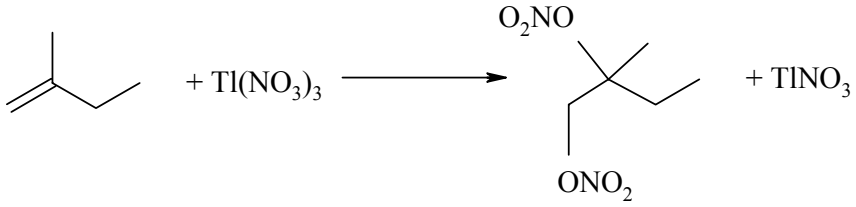
Allgemeine Synthesevorschrift (17)

Zu einem Gemisch aus 20 ml Wasser (bidest.) und 2 ml Acetonitril werden 930 mg Cersulfat gegeben. Unter Rühren erfolgt nun die Zugabe von 190 mg Iod sowie 2 ml des destillierten Kraftstoffs. Nach 3 Stunden Heizen unter Rückfluss bei 50°C wird das Cersalz durch Filtration abgetrennt und das Filtrat mit 20 ml Wasser (bidest.) in einen Scheidetrichter überführt. Nach mehrfacher Extraktion mit Ether wird die vereinte organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat und Natriumsulfit gewaschen. Das Trocknen erfolgt über eine Na_2SO_4–Mikrosäule. Die Lösung wird nach dem Einengen im Stickstoffstrom umgehend in 5 ml Hexan verdünnt und nach Synthesevorschrift (14) mit Silbernitrat weiter umgesetzt.

Die resultierenden MSD (ECNI)-Chromatogramme weisen, wie schon bei den Umsetzungen mit Periodsäure, eine hohe Ähnlichkeit zu den Umsetzungen über N-Bromsuccinimid auf. Die Muster der Signale, welche über drei unterschiedliche Halohydrierungswege gewonnen wurden, entsprechen sich somit im Großen und Ganzen. Hinsichtlich der Signalintensitäten, liegen die Umsetzungen mit Periodsäure- bzw. mit Cersalz/Iod weit unter denen mit NBS. Für die Gegenüberstellung der Methodenergebnisse in Kapitel 6.6 (Abbildung 6.12, 6.13 und 6.14) wird somit die Probe HORONO$_2$-NNBS repräsentativ für Kraftstoffumsetzungen über Halohydrine diskutiert.

6.5 Hydroxyalkylnitrate als Nebenprodukte bei der Umsetzung mit $Tl(NO_3)_3(H_2O)_3$

Als letzter Simulationsansatz für die Umsetzung von Alkengemischen aus Kraftstoffen zu Hydroxyalkylnitraten wird eine Reaktion vorgestellt, welche eigentlich für die Synthese von Alkyldinitraten eingesetzt wird, die allgemeine Synthesevorschrift (4) findet sich in Kapitel 3.1 bei der Darstellung von Referenzverbindungen. Durch Reaktion von Olefinen mit $Tl(NO_3)_3$ kommt es zur Bildung von vicinalen Alkyldinitrate, sowie weiteren nicht vicinalen Vertreter, welche zum Teil durch Wasserstoff-Verschiebungen erklärt werden können [Bertsch 1974, Quellette 1976, McKillop 1978]. Zudem ist bekannt, dass sich in einer Nebenreaktion die entsprechenden Carbonylalkylverbindungen bilden können.



(R 6.6)

Der Ablauf dieser Reaktion scheint äußerst komplex zu sein, massenspektrometrische Untersuchungen von Umsetzungen mit Referenzverbindungen weisen auf eine Reihe weiterer, zum Teil unbekannter, Reaktionsprodukte hin [Kastler 1999b].

Bei Verwendung von nicht-wässrigen Lösemitteln wie Pentan oder Hexan kommt es in einer Nebenreaktion zur Bildung von Hydroxyalkylnitraten, wobei eine Reihe nicht-vicinaler und stark verzweigter Verbindungen durch Umlagerungen möglich sind [Quellette 1976].

Bei der Umsetzung von Olefinen mit $Tl(NO_3)_3(H_2O)_3$ in Pentan wurde beobachtet, dass in einer Nebenreaktion auch Hydroxyalkylnitrate gebildet werden [persönliche Mitteilung Argyrakis].

$$R_1C{=}CR_2 + Tl(III)(NO_3)_3(H_2O)_3 \xrightarrow{\text{Pentan}} R_1C(ONO_2)C(ONO_2)R_2 + R_1C(ONO_2)C(OH)R_2 + Tl(I)(NO_3) + 2H_2O + HNO_3 \quad \text{(R 6.6a)}$$

HNO_3 ist in Pentan eine sehr schwache Säure und kann durch die nachfolgend dargestellte Reaktion gebildet werden:

$$H_2O + NO_3^- \longrightarrow HNO_3 + OH^- \qquad \text{(R 6.6b)}$$

Nachdem der Übertrag von zwei Elektronen aus dem Alken zur Reduktion des Tl(III) zu Tl(I) führen kann, kommt es formal zur Ausbildung von R1C(+)-C(+)R2, welches sich nicht durch zwei NO_3(-) Gruppen zum Dinitrat stabilisieren, sondern durch ein NO_3^- und OH^-, welches durch die R 6.6b gebildet wird, zum Hydroxyalkylnitrat stabilisieren kann.

Für die Dinitrat-Bildung wurde beobachtet, dass es zu einer Wanderung der Doppelbindung kommt. So wurde bei der Umsetzung von 2-Hexen neben dem erwartete 2,3-Dinitrooxy-hexan (2,3C6) auch die Bildung von 1,2-Dinitrooxy-hexan (1,2C6) und 3,4-Dinitrooxy-hexan (3,4C6) beobachtet. Zudem kann sich während der Addition einer Nitrooxygruppe an die Doppelbindung ein Allylsystem bilden, welches zur Wanderung der Doppelbindung führt, sodass nicht nur vicinale Alkyldinitrate, sondern auch nicht-vicinale Dinitrate gebildet werden. Bei der Umsetzung von 3-Hexen wurden als Nebenprodukte (im Bereich von 5-10%) auch die nicht-vicinalen 2,4- und 2,5-Dinitrate gebildet [Argyrakis 2006]. Ob die Bildung von Hydroxyalkylnitraten den gleichen mechanistischen Regeln unterliegt, wurde nicht untersucht.

Die Umsetzung von Normal Benzin mit $Tl(NO_3)_3$ wurde im Rahmen einer Diplomarbeit zur Simulation von Alkyldinitratmustern im Arbeitskreis durchgeführt [Argyrakis 2006]. Zur Untersuchung hinsichtlich der Bildung von Hydroxyalkylnitraten wurde die freundlicherweise zur Verfügung gestellte Syntheselösung der flüssigchromatographischen Benzinsynthesen-Aufreinigungsprozedur unterworfen. Da für diese Synthese das für die vorliegende Arbeit vorgereinigte Benzin (destilliert) verwendet wurde, können Unterschiede zu anderen Benzinumsetzungen, gleichwohl wie bei den eigens durchgeführten Umsetzungen, auf den Umsetzungsmechanismus an sich zurückgeführt werden. Abbildung 6.10 zeigt das MSD-Chromatogramm der charakteristischen Nitratspur m/z 46, die Auswertung und ein Vergleich zu anderen Umsetzungen erfolgt im folgenden Kapitel anhand der charakteristischen Alkoxyfragmentspuren.

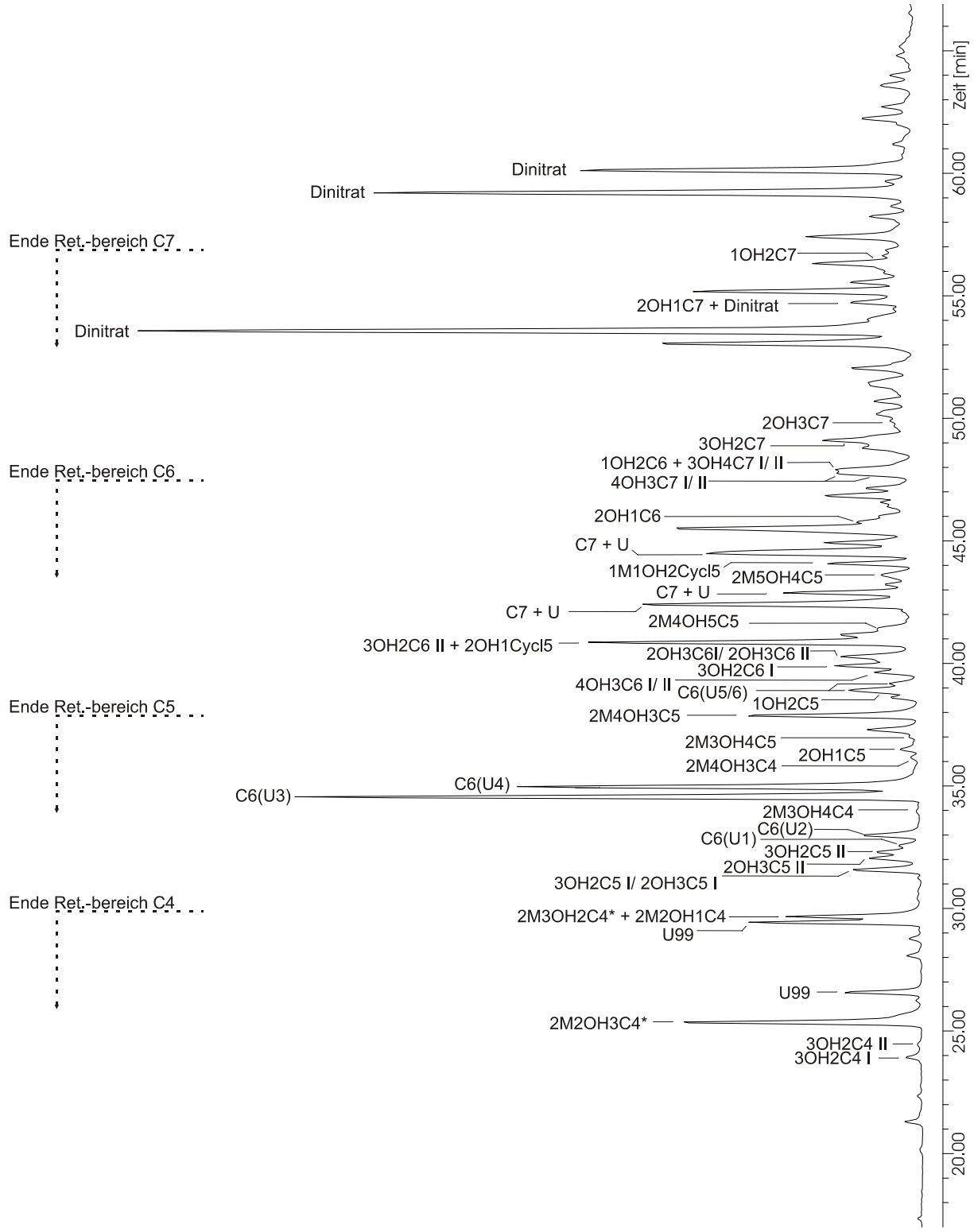


Abbildung 6.11: HRGC(VF1 MS 1µm)/MSD (ECNI) (m/z 46): Hydroxyalkylnitrate aus einer Umsetzung von Normal Benzin mit $Tl(NO_3)_3$ mit Abtrennung der in einer Nebenreaktion entstanden Hydroxyalkynitrate durch HPLC, Methode GC-MSD 1

6.6 Auswertung und Diskussion der Benzinumsetzungen

In Kapitel 6.2-6.5 wurden Ansätze zur Umsetzung von komplexen Alkengemischen aus Kraftstoffen zu Hydroxyalkylnitraten vorgestellt. Durch die Wahl von unterschiedlichen Reaktionsmechanismen und -reagenzien konnte eine breite Basis für die Erstellung eines Referenzmusters erarbeitet werden. Der Einsatz von Kraftstoffen mit unterschiedlichen ROZ spiegelte sich in den Ergebnissen nur unwesentlich wider. Eine Diskussion der Umsetzungen mit Normal Benzin deckt die entscheidenden Erkenntnisse ab, womit eine repräsentative Darstellung der Ergebnisse durch die vier Normal Benzin Referenzproben als gewährleistet gilt.
Im Folgenden werden die charakteristischen Alkoxfragmentspuren der C4-(m/z 89), C5-(m/z 103) und C6-Verbindungen (m/z 117) diskutiert. Da eine Normierung auf die Ausgangsmenge auf Grund unterschiedlicher Reinigungs- und Aufarbeitungsprozeduren nicht möglich ist, wurden die Signale relativ normiert. Hierfür wurde für jede Probe der größte Peak aus dem Kollektiv der C4-, C5- und C6-Alkoxyfragmentspuren bestimmt und die Signalstärke (y-Achse) gleich 100% gesetzt. Dies erlaubt eine relative Abschätzung der Repräsentanz im Gesamtkollektiv der gebildeten Hydroxyalkylnitrate.

6.6.1 Umsetzung der C4-Alkene in destilliertem Normal Benzin

In Abbildung 6.12 sind die Alkoxyfragmentspuren der C4-Verbindungen mit m/z 89 dargestellt.
Das geringe Vorkommen von Buten in Benzin führt erwartungsgemäß zu allgemein geringen Signalstärken der kurzkettigen C4-Verbindungen.

Die katalytische Oxidation mit Peressigsäure (NKatII) hebt sich durch zwei Merkmale deutlich vom restlichen Kollektiv ab. Zum einen liegt das relative Signal bei nahezu 10%, was der 10 fachen Intensität von NImid und $NTl(NO_3)_3$ entspricht. Zudem liegt eine deutliche Dominanz von 3OH2C4 I (R, R/ S, S) gegenüber 3OH2C4 II (R, S/ S, R) vor. Die relativ hohe Signalintensität kann durch den Einsatz des μ-oxo-Eisenkatalysators erklärt werden, was jedoch gleichzeitig dem Peakverhältnis von 3OH2C4 I/II entgegensteht. Der Autor [Dubois 2003] beschreibt für 2-Hepten eine 5:1 Präferenz der cis- gegenüber der trans-Umsetzung. Im Chromatogramm von NKatII dominiert eindeutig 3OH2C4 I, welches dem Ergebnis aus der Umsetzung der cis-Verbindung entspricht.

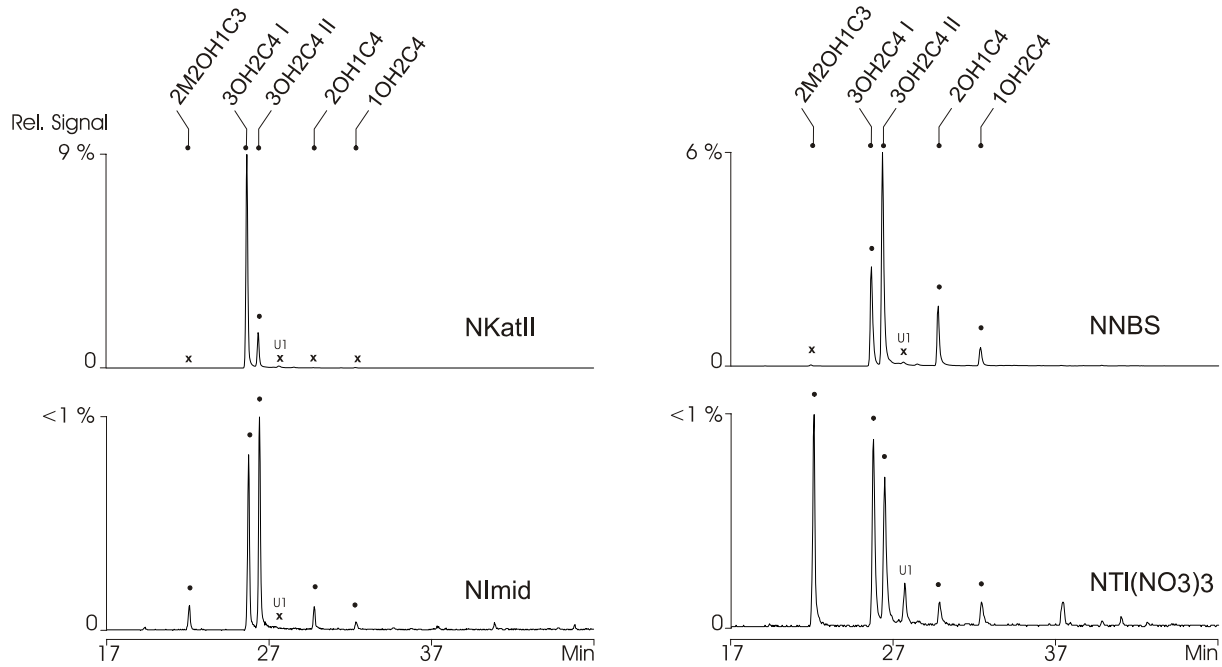


Abbildung 6.12: HRGC(VF1 MS 1µm)/MSD (ECNI) (m/z 89):
Überblick über die für C4- Hydroxyalkylnitrate charakteristische Massenspur der Hydroxynitratfraktionen aus Umsetzungen mit destilliertem Normal Benzin

Auch bei den Umsetzungen mit NBS/$AgNO_3$ (NNBS) und MnO_4/Iod/$AgNO_3$ (NImid) sind die Produkte aus 2-Buten am stärksten vertreten. Das Verhältnis von 3OH2C4 I/ II entspricht dem theoretischen Ergebnis der Umsetzung. Ebenfalls vorhanden sind die Reaktionsprodukte aus 1-Buten, wobei auch hier das Produktverhältnis der Theorie entspricht.
Es kann davon ausgegangen werden, dass 2-Methyl-1-propen auf Grund des niedrigen Siedepunktes (-6,9 °C) nicht (mehr) im vordestillierten Benzin vorhanden ist, sodass das herausragende Auftreten von 2M2OH1C3 bei der Umsetzung mit $Tl(NO_3)_3$ auf einen radikalischen Bildungsmechanismus oder Umlagerungen während der Umsetzung hindeutet. Dies lässt auch eine Interpretation des unbekannten Signals U1 zu, bei dem es sich um 2M3OH1C3 handeln könnte, welches jedoch nicht als eindeutig zuordenbare Referenzsubstanz vorlag.
Für eine allgemeine Musteranalyse im Hinblick auf den Vergleich mit realen Belastungsmustern bleibt festzuhalten, dass es bei 3OH2C4 I/II um die wichtigsten Vertreter mit 4 Kohlenstoffatomen handelt, bei radikalischem Umsatz gewinnt 2M2OH1C3 an Bedeutung.

6.6.2 Umsetzung der C5-Alkene in destilliertem Normal Benzin

In Abbildung 6.13 lässt sich für die C5-Verbindungen ein ähnliches Umsetzungs-Schema wie für die bereits diskutierten C4-Verbindungen feststellen.

Während bei KatII die cis-Verbindungen, 3OH2C5 I und 2OH3C5 I, den signifikanten 3er Peak aus 2-Penten prägen, stellt das Signal von 3OH2C5 II (R, S/ S, R) in der Probe NNBS (NBS/$AgNO_3$) das stärkste Signal der C5-Verbindungen dar. Des Weiteren finden sich bei allen Umsetzungen das Produktpaar 2M2OH3C4/2M3OH2C4. Dies spricht für das tatsächliche Vorkommen von 2-Methyl-2-buten in Benzin, da Umlagerungsreaktionen zumindest in der KatII-Umsetzung eher unwahrscheinlich sind.

Die individuelle Zuordnung der 2 Produkte aus 2-Methyl-2-buten kann über den Reaktionsmechanismus der Umsetzungen hergeleitet werden. Aus sterischen Aspekten wird die Bromierung der Doppelbindung durch NBS nicht am methylsubstituierten Kohlenstoff erfolgen, sodass die Verbindung 2-Hydroxy-2-methyl-3-nitrooxy-buten (2M2OH3C4) bevorzugt gebildet werden sollte. Dies steht im Einklang mit Überlegungen aus der KatII-Umsetzung. Der Angriff auf das Epoxid durch das nucleophile Nitration erfolgt bevorzugt am methylsubstituierten Kohlenstoffatom, sodass hauptsächlich die Verbindung 3-Hydroxy-2-methyl-2-nitrooxy-buten (2M3OH2C4) entstehen sollte, was in Abbildung 6.12 bestätigt wird und im Einklang mit den Erkenntnissen aus der NBS-Umsetzung steht.

Die Probe NNBS bietet sich im internen Vergleich der C5-Verbindungen als Referenz an. Neben der relativ hohen Präsenz im Gesamtbild der Umsetzung (relatives Signal 99%), finden sich hier alle Produkte, welche aus einfach ungesättigten Verbindungen mit bis zu einer Methylverzweigung entstehen können.

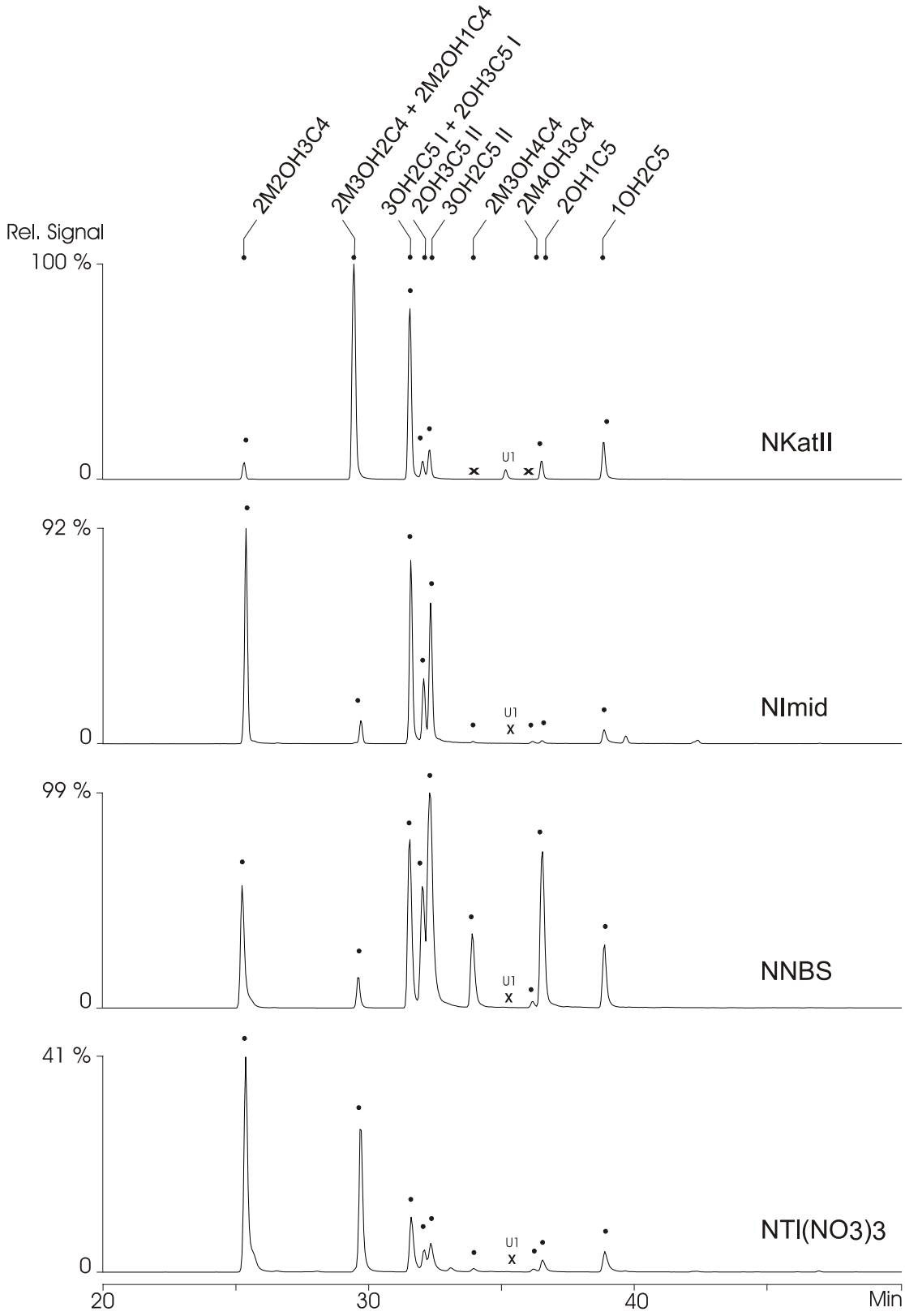


Abbildung 6.13: HRGC(VF1 MS 1µm)/MSD (ECNI) (m/z 103):
Überblick über die für C5-Hydroxyalkylnitrate charakteristische Massenspur der Hydroxynitratfraktionen aus Umsetzungen mit destilliertem Normal Benzin

6.6.3 Umsetzung der C6-Alkene in destilliertem Normal Benzin

Der Interpretation der Ergebnisse aus Abbildung 6.14 wird eine theoretische Überlegung hinsichtlich der zu erwartenden Signale vorangestellt. Die Produkte aus den unverzweigten C6-Verbindungen 1-, 2- und 3-Hexen führen zu den Signalpaaren 2-Hydroxy-1-nitrooxy-hexan/1-Hydroxy-2-nitrooxy-hexan (2OH1C6/1OH2C6), 2-Hydroxy-3-nitrooxy-hexan I/II/3-Hydroxy-2-nitrooxy-hexan I/II (2OH3C6 I/II / 3OH2C6 I/II) und 4-Hydroxy-3-nitrooxy-hexan I/II (4OH3C6 I/II), wobei sich 4OH3C6 I/II auf dem verwendeten Trennsäulesystem nicht separieren lässt und 2OH3C6 I/II lediglich angetrennt wird.

Die Zahl der möglichen Produkte aus verzweigten Verbindungen wird mit zunehmender Kohlenstoffanzahl umfangreicher. Für einfach verzweigte C6-Olefine kommen vier Pentene mit einer Methylgruppenverzweigung an 2-Position und zwei mit einer Verzweigung in 3-Position in Frage. Obwohl nur 5 der daraus möglichen 12 Hydroxyalkynitrate als Referenzsubstanz vorliegen, kann eine Zuordnung der fehlenden 7 Verbindungen hergeleitet werden. Dies wird durch Kombination aus komplexen Alkengemisches in Benzin und unterschiedlichen Reaktionsmechanismen sowie einer unpolaren Trennsäule ermöglicht.
Die bekannten Signale der unverzweigten Vertreter in Abbildung 6.14 folgen den bereits erläuterten Beobachtungen der analogen C4- und C5-Vertreter in den Abbildung 6.12 und 6.13.

Die Abhängigkeit des Produktverhältnisses von der Stabilität des gebildeten Carbeniumions wird nochmals im Vergleich der Umsetzungen NKatII und NNBS am Beispiel von 2-Hydroxy-1-nitrooxy-hexan/1-Hydroxy-2-nitrooxy-hexan (2OH1C6/2OH1C6) deutlich.
Beide Reaktionen verlaufen nach der Regel von Markovnikov, sodass mit NBS eine Bromierung von 1-Penten am endständigen Kohlenstoffatom erfolgt und die OH-Gruppe an 2-Position eingeführt wird. Die Epoxidverbindung aus 1-Penten wird bei einem Angriff durch das Nucleophil bevorzugt an dem Kohlenstoff geöffnet, welches stärker positiviert ist, so dass 1OH2C5 entsteht.

Im internen Vergleich der C6-Verbindungen aller Referenzproben zeigt sich eine große Übereinstimmung hinsichtlich der Signalanzahl.

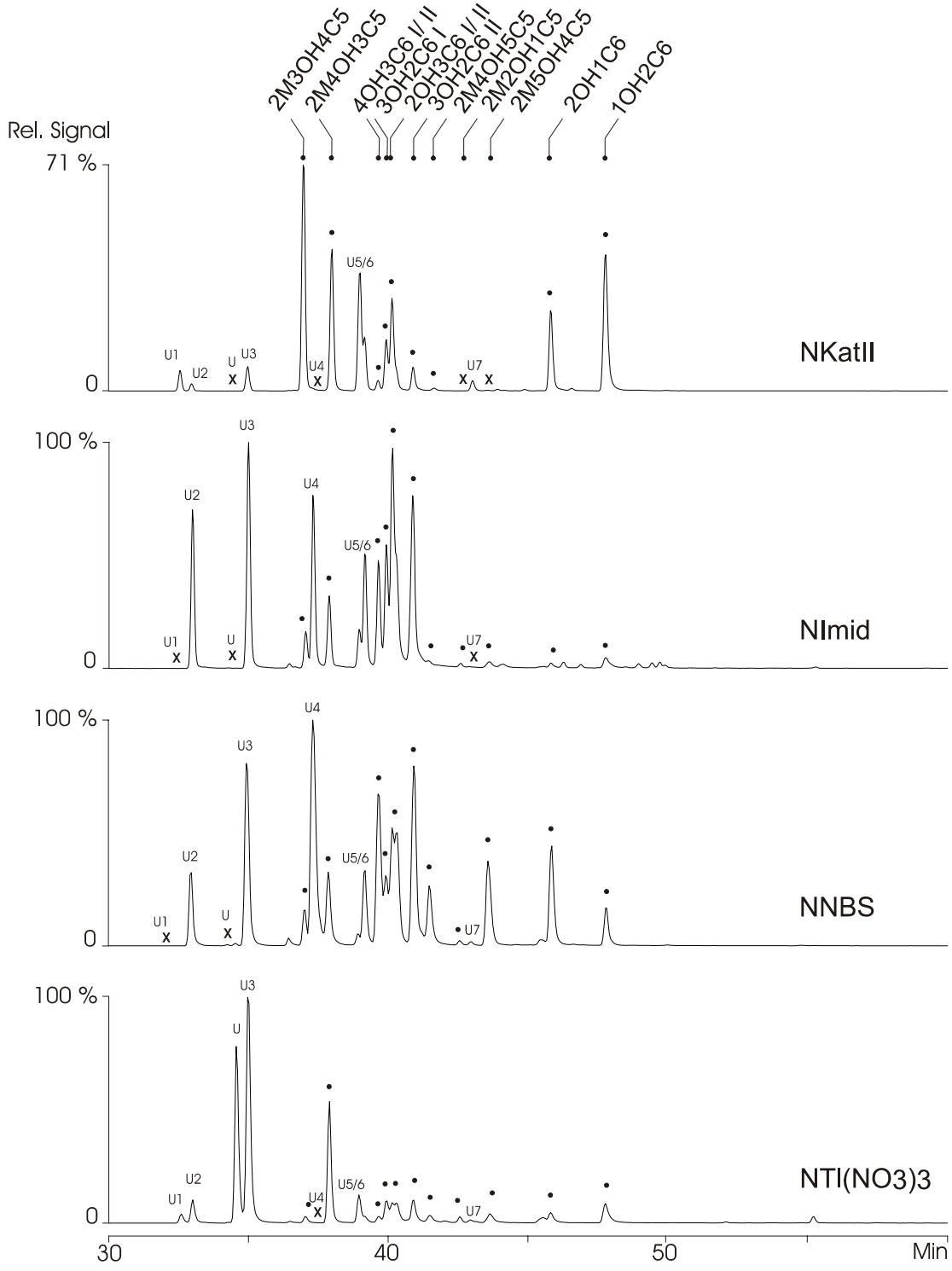


Abbildung 6.14: HRGC(VF1 MS 1µm)/MSD (ECNI) (m/z 117):
Überblick über die für C6-Hydroxyalkylnitrate charakteristische Massenspur der Hydroxynitratfraktionen aus Umsetzungen mit destilliertem Normal Benzin

Bei allen 4 Umsetzungen konnten die Produkte der unverzweigten Verbindungen sowie die Produkte aus 2-Methyl-3-penten, 3-Hydroxy-2-methyl-4-nitrooxy-pentan/4-Hydroxy-3-methyl-3-nitrooxy-pentan (2M3OH4C5/3M4OH3C5) identifiziert werden.

Auch die Zuordnung von 4-Hydroxy-2-methyl-5-nitrooxy-pentan/5-Hydroxy-2-methyl-4-nitrooxy-pentan (2M4OH5C5/ 2M5OH4C5) kann bei 3 der 4 Referenzumsetzungen erfolgen. Schwieriger ist die Zuordnung der Produkte aus 2-Methyl-1-penten. Lediglich ein Produkt konnte als Referenzsubstanz hergestellt werden, wobei unklar bleibt, ob es sich um 2-Hydroxy-2-methyl-1-nitrooxy-pentan (2M2OH1C5) oder 1-Hydroxy-2-methyl-2-nitrooxy-pentan (2M1OH2C5) handelt.

Folgende Überlegung hat zu einer Zuordnung des Signals sowie zur Identifizierung von U7 geführt.
Bei der Umsetzung von 2-Methyl-2-buten wurde bei der KatII-Umsetzung bevorzugt die Verbindung gebildet, bei welcher die Nitratgruppe an der Verzweigung positioniert ist. Bei den Umsetzung NImid, NNBS und $NTl(NO_3)_3$ wird hingegen bevorzugt die Verbindung gebildet, bei der die OH-Gruppe an der Verzweigung positioniert ist. Überträgt man dies auf die Umsetzung von 2-Methyl-2-penten, sollte bei NKatII vornehmlich 1-Hydroxy-2-methyl-2-nitrooxy-pentan (2M1OH2C5), bei allen anderen Proben vornehmlich 2-Hydroxy-2-methyl-1-nitrooxy-pentan (2M2OH1C5) gebildet werden. Erschwert wird die Zuordnung durch geringe Signalstärken im betreffenden Retentionsbereich. Dennoch liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der synthetisierten Referenzverbindung um 2M2OH1C5 handelt. Die wenig später eluierende Verbindung U7, welches vorwiegend bei KatII auftritt, entspricht dann demnach der Verbindung 2M1OH2C5.

Für die Zuordnung der Produkte aus 2-Methyl-2-penten werden die gleichen Überlegungen hinsichtlich der Signalverhältnisse herangezogen, was zu einer Fokussierung auf die angetrennten Signale U5/6 führt. Auch der Retentionsbereich der Verbindungen liegt wie zu erwarten zwischen den Produkten von 2-Methyl-1-penten und 2-Methyl-3-penten. Somit ist eine Zuordnung von U5 als 3-Hydroxy-2-methyl-2-nitrooxy-pentan (2M3OH2C5) und U6 als 2-Hydroxy-2-methyl-3-nitrooxy-pentan (2M2OH3C5) begründet.

An dieser Stelle noch nicht diskutiert wurden die beiden ungesättigten C6-Verbindungen mit einer Methylverzweigung in 3-Position. Da sich die Retentionszeiten der Hydroxyalkylnitrate

auf der verwendeten Trennsäule verkürzen, je weiter die Verzweigung im Molekül nach innen wandert, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den als U1-U4 bezeichneten Signalen um die bisher noch in der Zuordnung fehlenden Verbindungspaare 2-Hydroxy-3-methyl-3-nitrooxy-pentan/3-Hydroxy-3-methyl-2-nitrooxy-pentan (3M2OH3C5/3M3OH2C5) (U1/U2) und 2-Hydroxy-3-methyl-1-nitrooxy-pentan/1-Hydroxy-3-methyl-2-nitrooxy-pentan (3M2OH1C5/3M1OH2C5) (U3/U4) handelt.

Bei der Umsetzung mit $Tl(NO_3)_3$ tritt ein weiteres Signal „U“ auf, welches bei keiner der anderen Umsetzungen beobachtet werden kann. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei erneut um eine Verbindung handelt, welche aus einer Umlagerungsreaktion hervorgeht.

Tabelle 6.2: Vermutete Identität der unbekannten C6-Hydroxyalkylnitrat U1-U7

Unbekanntes Signal	Vermutete Identität
U1	3-Methyl-2-hydroxy-3-nitrooxy-pentan (3M2OH3C5)
U2	3-Methyl-3-hydroxy-2-nitrooxy-pentan (3M3OH2C5)
U3	3-Methyl-2-hydroxy-1-nitrooxy-pentan (3M2OH1C5)
U4	3-Methyl-1-hydroxy-2-nitrooxy-pentan (3M1OH2C5)
U5	2-Methyl-3-hydroxy-2-nitrooxy-pentan (2M3OH2C5)
U6	2-Methyl-2-hydroxy-3-nitrooxy-pentan (2M2OH3C5)
U7	2-Methyl-1-hydroxy-2-nitrooxy-pentan (2M1OH2C5)

Die Gegenüberstellung der Simulationsergebnisse mit einem virtuellen Chromatogramm, welches auf Grundlage der Zusammensetzung von Benzin erstellt wurde, sowie mit dem realen Belastungsmuster in der Region erfolgt in dem sich anschließenden Kapitel 7.

7 Musteranalyse von Hydroxyalkylnitraten

Auf Grundlage von Messwerten zu Alken-Emissionen durch Kraftfahrzeugverkehr kann die Erstellung virtueller Chromatogramme dieser Verbindungen sowie ihrer fraglichen Folgeprodukte in der Atmosphäre erfolgen. Die Abhängigkeit dieser Emissionszusammensetzung vom verwendeten Kraftstoff wurde in Kapitel 5 dargestellt. Durch chemische Transformation der Alkengemische in Benzinen wurde ein weiterer Datensatz für die Untersuchung zum Vorkommen von Hydroxyalkylnitraten in der Atmosphäre auf Grundlage von Kraftstoffemissionen erstellt. Es ist zu erwarten, dass sich in urban belasteten Luftpaketen eine Mischung dieser beiden Belastungsmuster findet.

Die Auswahl für die Ermittlung von repräsentativen Belastungsmustern auf Grundlage von chemischen Umsetzungen der Kraftstoffe wurde im vorherigen Kapitel herausgearbeitet. Die Frage nach dem tatsächlichen Belastungsmuster in einer Realprobe ist hingegen noch offen. Kapitel 2 beschäftigt sich bereits allgemein mit den Vorraussetzungen für eine repräsentative Probe. Für die Auswahl einer repräsentativen Referenzluftprobe zum Vergleich mit simulierten Belastungsmustern gibt es eine Reihe weitere Kriterien zu beachten, welche in Kapitel 7.1 vorgestellt werden.

Für die Erstellung der virtuellen Referenzchromatogramme in Kapitel 7.2 werden sowohl die Basisdaten zur Alkenemission eines fahrenden PKWs sowie die Alkenzusammensetzung in der Verdunstungsemission eines PKWs aus Kapitel 5 herangezogen. Hieraus können die virtuell möglichen Belastungsmuster der Hydroxyalkylnitrate abgeleitet werden. Für die Abschätzung der Umsatzverhältnisse bzw. die Simulation von Signalintensitäten zeigt sich die Notwenigkeit eines kombinatorischen Ansatzes.
In wie weit sich die virtuellen Belastungsmustern in den chemischen Simulationen wiederfinden wird im Anschluss in Kapitel 7.3 behandelt. Durch eine Gegenüberstellung charakteristischer Alkoxyfragmentspuren können Rückschlüsse auf Signale gezogen werden, deren Einordnung ohne zusätzliche Informationen aus anderen Quellen nicht möglich ist.

Letztendlich wird es durch optimierte Simulationsansätze möglich sein, die direkte Ursache-Wirkung-Beziehung zwischen Kraftfahrzeugemissionen und dem Vorkommen von Hydroxyalkylnitraten in der Atmosphäre sichtbar zu machen.

7.1 Muster der Hydroxyalkylnitrate in Luftproben aus Ulm

Für die Auswahl einer repräsentativen Luftprobe, welche sich zum hier angestrebten Mustervergleich eignet, gilt es mehrere Kriterien zu beachten. Als Grundvoraussetzung sollten die beide „Referenzmedien“ Luft und Benzin eine gleichartige „Quelle“ haben. Die prinzipielle Zusammensetzung der Kraftstoffe, welche zum einen im Labor untersucht wurden und zum anderen dem Verbrennungsprozess im Kraftfahrzeugmotor zugeführt werden, sollte sich somit entsprechen.
Da das untersuchte Benzin von einer Jet-Tankstelle nahe der Universität Ulm bezogen wurde, bietet sich die Betrachtung eines Luftaliquotes an, welches ebenfalls dieser Region entstammt. Der Arbeitskreis Ballschmiter betreibt seit Jahren auf einem Balkon des Universitätsgebäudes am Eselsberg eine Beprobungsanlage für Luft. Somit stand eine Reihe von aufgearbeiteten, repräsentativen Proben aus den Jahren 2005 und 2006 zur Verfügung [Soor 2007]. Zahlreiche Doktorarbeiten im Arbeitskreis basieren auf Luftanalysen dieses Probenahmeortes, sodass die lokalen Eintragsquellen hinreichend untersucht und bekannt sind [Kastler 1999b, Schoop 2001; Eberhardt 2007]. Die regionalen Gegebenheiten des Ortes sind für die Definition einer repräsentativen Vergleichsprobe sehr günstig. Das Universitätsgelände liegt auf dem bewaldeten „Oberen Eselsberg“ im Norden der 120 000 Einwohnern zählenden Stadt Ulm.

Bei normaler Wetterlage ist der Eintrag von Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden vor allem durch mehrere Hauptverkehrswege geprägt, welche sich im nahen Umfeld der Universität befinden. Hierzu zählen unter anderem die Autobahn A8 sowie die Bundesstrasse B10 und eine stark frequentierte Umgehungsstrasse. Zufahrtswege, 2 Parkhäuser sowie etliche Freistellplätze führen den Verkehr direkt bis an die Hauptgebäude der Universität heran. Wenige hundert Meter vom Probenahmeort entfernt befindet sich ein botanischer Garten, welcher von dichtem Waldgebiet eingegrenzt wird. Wie sich in Kapitel 9 zeigen wird, ist der Einfluss der biogenen Punktquelle auf die Bildung von Organonitrate im Sommer nicht zu unterschätzen. Dieser Aspekt steht hier jedoch nicht im Vordergrund. Vielmehr wird für den Vergleich eine Referenz angestrebt, welche ein jahreszeitlich unabhängiges, verkehrsgeprägtes Grundbelastungsmuster widerspiegelt.
In Abbildung 7.1 ist das Chromatogramm der Luftprobe L14 zu sehen. Die Probenahme erfolgte im Winter 2006, am 30.01.06, bei – 4 °C Außentemperatur. Die achtstündige Probenahme begann um 9 Uhr vormittags und wurde bei wolkenlosem Himmel und absoluter

Windstille durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Aufarbeitung finden sich in der Dissertation von Soor [Soor 2007] sowie in Kapitel 9.

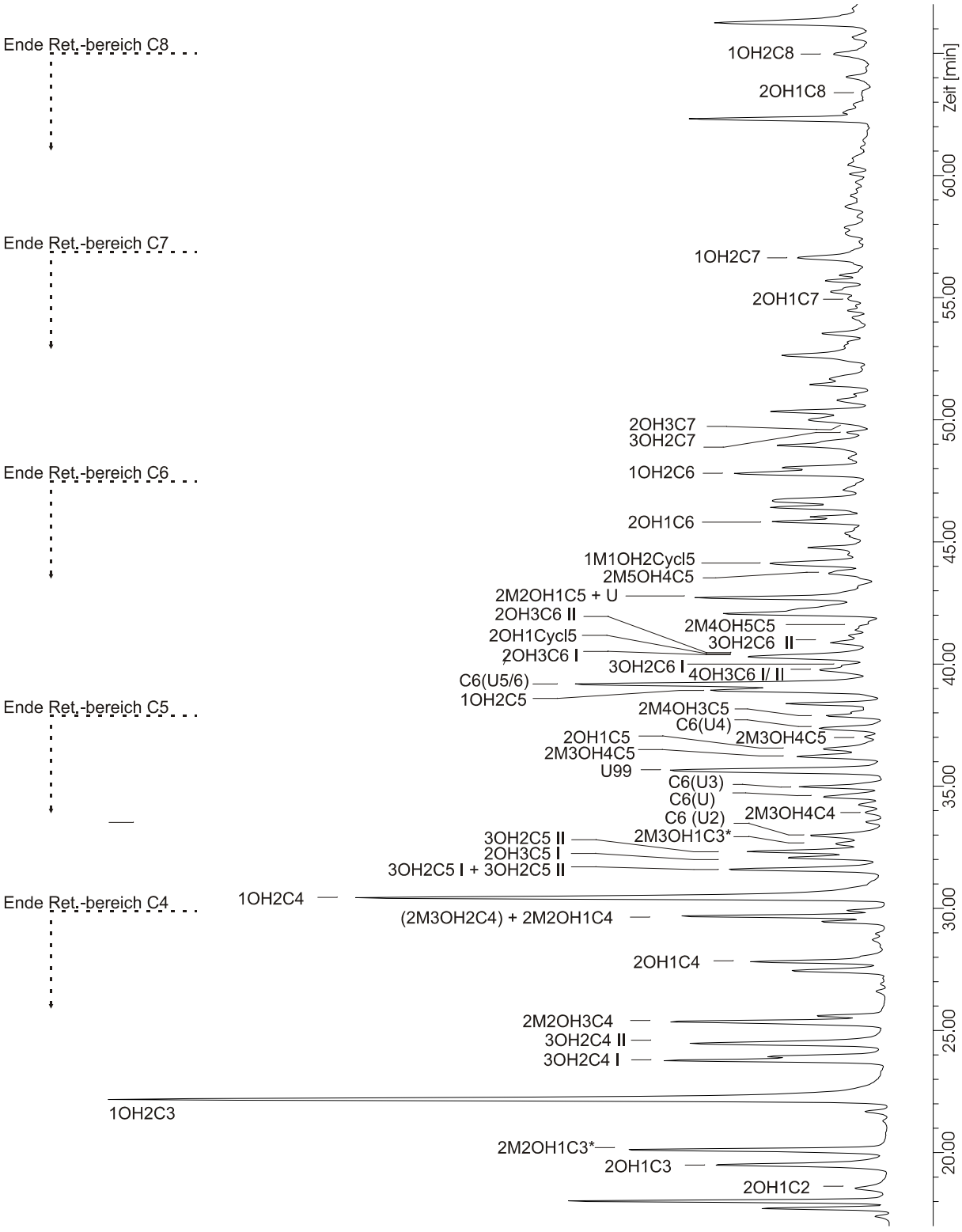


Abbildung 7.1: HRGC(VF1 MS 1µm)/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Luftprobe L14 Ulm 30. Januar 2006, Aliquot 1 m³, HPLC Trennbedingung L4, Hydroxynitratfraktion

Die Auswertung der massenspektrometrischen Untersuchung wurde mit weiteren regionalen Proben verglichen. Das Vorkommen der Hydroxyalkylnitrate in L14 entspricht dem durchschnittlichen Muster der Grundbelastung. Nicht berücksichtigt wurden die absoluten Gehalte in den Proben, lediglich das relative Verhältnis der zugeordneten Komponenten mit einem Kohlenstoffgrundgerüst von mindesten drei Atomen ist an dieser Stelle von Interesse.
Die ersten Untersuchungen zum Vorkommen von Hydroxyalkylnitraten wurden 1992 in Ontario/Kanada durchgeführt [O'Brien 1995]. Durch weitere Messreihen nahe Vancouver/Kanada im August 1993 konnten die Ergebnisse für die Tendenz im Verhalten von Hydroxyalkylnitraten bestätigt werden [O'Brien 1997]. Neben 2OH1C2 wurden 2OH1C3, 1OH2C3, 2OH1C4, 1OH2C4 und 3OH2C4 gefunden, wobei keine Angaben gemacht wurden, welches der beiden Diastereomere von 3OH2C4 untersucht wurde. Unter den angegebenen Messbedingungen ist eine Trennung der beiden Komponenten zu erwarten, jedoch kommt es zu Koelutionen mit weiteren Verbindungen. Für Hydroxyalkylnitrate wird der Bestimmung von Verteilungskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten immer größere Bedeutung zugemessen. Dennoch konnten abgesehen von Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis keine aktuelleren Daten aus Feldmessungen bezüglich des realen Verhaltens dieser Komponenten gefunden werden.
Die Resultate von O'Brien stehen im guten Einklang mit den bisherigen Ergebnissen im Arbeitskreis [Kastler 1998, 1999b, 2000, Fischer 1999, 2000]. Das vorliegende Chromatogramm einer Ulmer Luftprobe in Abbildung 7.1 spiegelt die prinzipiellen Erkenntnisse zum Vorkommen der Hydroxyalkylnitrate in urbaner Luft, graphisch dargestellt, wider.
Der Signal-Schwerpunkt liegt wie erwartet klar im vorderen Bereich des Chromatogramms, welches dem Retentionsbereich der leichflüchtigen C3- und C4-Hydroxyalkylnitrate entspricht. Dies lässt sich vor allem auf die hohen C3- und C4-Alkengehalte in der Luft zurückführen. Wie bereits in Kapitel 1 dargelegt wurde, ist in erster Linie mit dem Auftreten von vicinalen Hydroxyalkylnitraten zu rechnen. Dies kann durch die Zuordnung im Chromatogramm bestätigt werden – nahezu alle signifikanten Signale können durch vicinale Referenzsubstanzen identifiziert werden.
Der initiative Angriff auf Alkene durch OH-Radikale in der Atmosphäre führt bevorzugt zur Bildung von sekundären Hydroxylalkylperoxyradikalen, welche besser stabilisiert werden können als die primären Radikalverbindungen (siehe auch Kapitel 1, Tabelle 1.3 und Tabelle 1.4).

Das Verhältnis von 2-Hydroxy-1-nitrooxy-propan zu 1-Hydroxy-2-nitrooxy-propa (2OH1C3/1OH2C3) mit ~ 1:4 bzw. 2-Hydroxy-1-nitrooxy-butan zu 1-Hydroxy-2-nitrooxy-butan (2OH1C4/1OH2C4) mit ~ 1:3 in Abbildung 7.1 unterstreicht diese Vorgabe, auch die analogen Verbindungen mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen verhalten sich entsprechend.

Der Einfluss durch Umweltfaktoren bzw. unterschiedliche Wind-/Wetterverhältnisse auf relative Verbindungsverhältnisse wird in Kapitel 9 ausführlich anhand der Referenzserie „Madeira“ erläutert.
Für den Vergleich einer urbanen Realprobe mit Belastungen in virtuellen bzw. simulierten Mustern, wie er an dieser Stelle angestrebt wird, sollte in erster Linie die Repräsentanz der Vergleichsprobe und die Identität der Komponenten sichergestellt sein. “Wer“ in „welchem Verhältnis“ zur Diskussion steht, wird durch Abbildung 7.1 beantwortet, die Frage nach dem „Warum“ (kommt die Komponente in dieser Menge vor), stellt sich ausführlich an anderer Stelle (siehe Kapitel 9).

7.2 Virtuelle Chromatogramme auf der Basis gemessener Alken-Konzentrationen

Messkampagnen zum realen Vorkommen von Alkenen bilden die Grundlage für die Erstellung virtueller Chromatogramme von Hydroxyalkylnitraten. Trotz umfangreicher Datensätze zu Gesamtgehalten von gesättigten, ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen in unterschiedlich belasteten Luftmassen, finden sich kaum detailliert aufgegliederte Aussagen über Alkengehalte (siehe Kapitel 5). Eine Auftrennung der Gesamtalkengehalte nicht nur nach Kettenlänge sondern auch nach Stellung der Doppelbindung im Molekül ist zur weiteren Bearbeitung für virtuelle Chromatogramme unabdingbar. Zudem gilt es hier, analog zur Auswahl einer Referenzluftprobe in Kapitel 7.1, vergleichsnahe Daten heranzuziehen. Somit sind möglichst aktuelle Messungen aus dem Süddeutschen Raum wünschenswert. Die Auswahl an solch geeigneten Datensätzen ist stark eingeschränkt.

Für die vorliegende Arbeit wurden die ermittelten Alkenemissionen einer Messkampagne des Forschungszentrums Jülich ausgewählt, die Studie hierzu wurde bereits in Kapitel 5.1.3 ausführlich vorgestellt [Mittermaier 2002]. Unter realen Fahrbedingungen wurden in München Abgasproben für die Ermittlung der Kohlenwasserstoffzusammensetzung im Schadstoffausstoß eines PKW gesammelt. Die ermittelten Alkengehalte wurden freundlicherweise in einer persönlichen Mitteilung vorab zur Verfügung gestellt. Zur graphischen Darstellung in Abbildung 7.2 wurden Retentionsdaten für Alkene auf einer DB1 Trennsäule herangezogen [Mittermaier 2003].

Wie bereits in Kapitel 5 diskutiert, dominieren die bei der Verbrennung gebildeten C2- bis C4-Alkene. Dies sollte sich in den realen Belastungsmustern einer Luftprobe durch verstärktes Auftreten der C2-, C3-und C4-Hydroxyalkylnitrate bemerkbar machen. Bei den Umsetzungen von Alkengemischen aus Kraftstoffen ist mit dem Auftreten dieser leichtflüchtigen Verbindungen nicht zu rechnen. Um diesen Proben ebenfalls ein „bezugsnahes“ virtuelles Chromatogramm gegenüberstellen zu können, wird ein zweiter Alkendatensatz herangezogen. Im Rahmen eines Forschungsprojekts des Umweltbundesamtes wurden unterschiedliche Verfahren zur Messung von Verdunstungsemissionen eines PKW gegenübergestellt. Beim derzeit gültigen Verfahren „98/69/EG“ wird durch Erhitzen bzw. Abkühlen der Umgebungsluft ein Tagesprofil simuliert. Am Ende eines solchen 24-Stunden-Zeitfensters wurden vom Forschungszentrum Jülich Probenbehälter befüllt und gaschromatographisch auf Kohlenwasserstoffgehalte untersucht [Mittermaier 2003]. Die hierbei ermittelten Werte sind in Abbildung 7.3 bzw. in Tabelle 7.1 dargestellt.

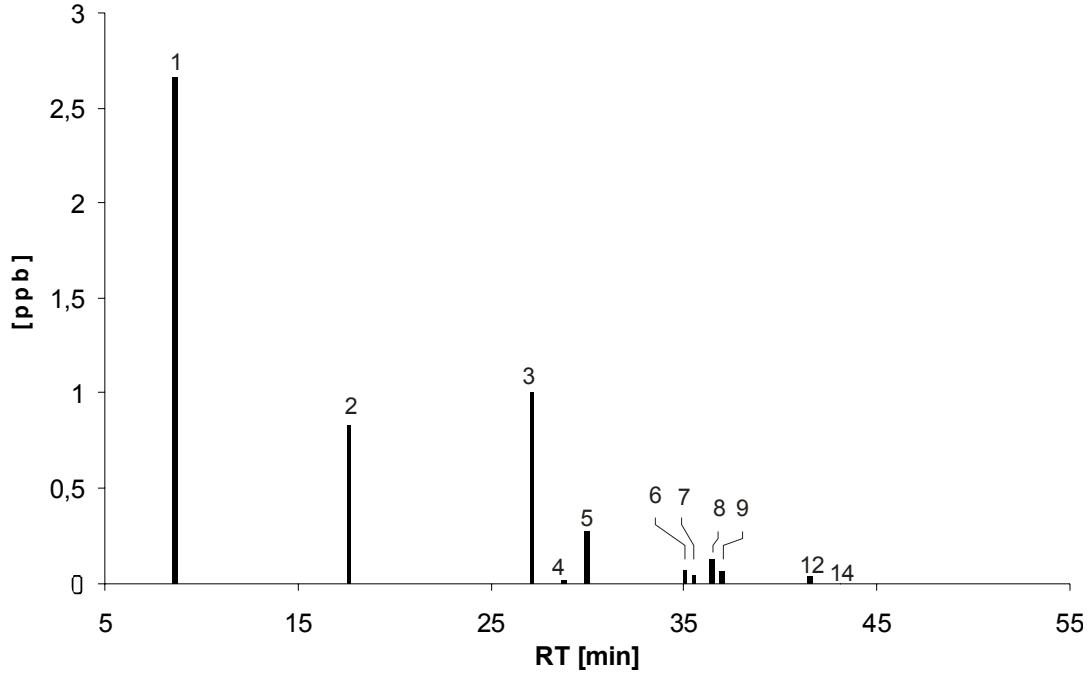


Abbildung 7.2: Virtuelles Chromatogramm der Alkenzusammensetzung im Abgas eines fahrenden PKW. Die Retentionszeiten der dargestellten Alkene 1-14 sowie deren ermittelten Gehalte entstammen aus Mittermaier 2002, persönliche Mitteilung. Legende siehe Tabelle 7.1

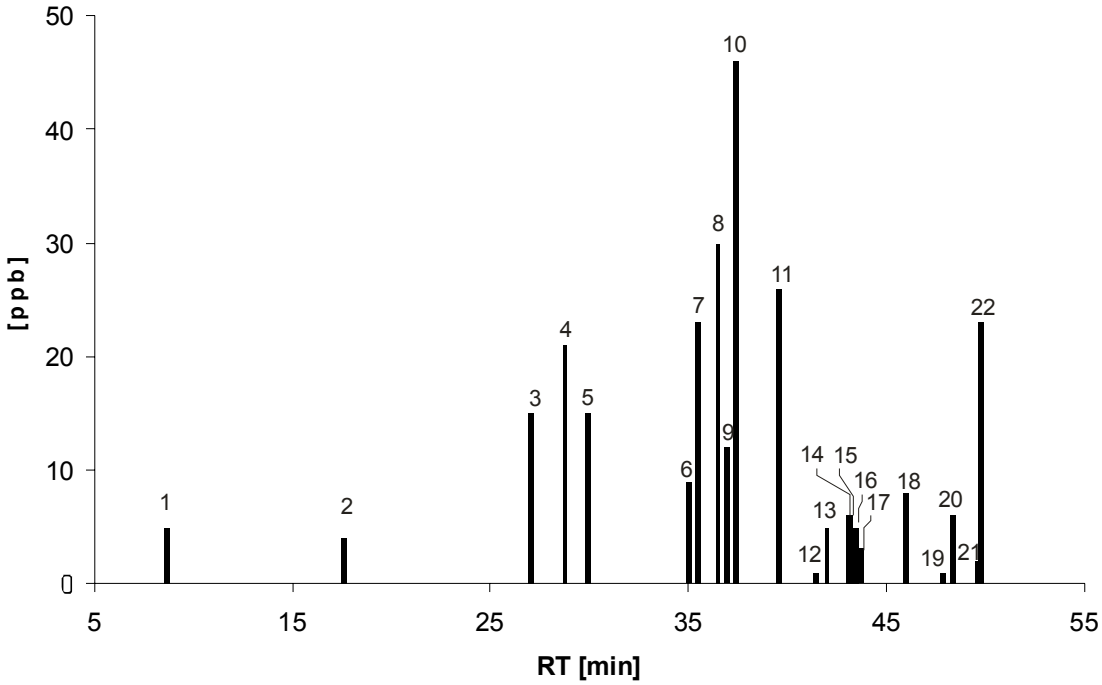


Abbildung 7.3: Virtuelles Chromatogramm der Alkenzusammensetzung in der Verdunstungsemission eines PKW. Die Retentionszeiten der dargestellten Alkene 1-22 sowie deren ermittelten Gehalte entstammen aus Mittermaier 2003. Legende siehe Tabelle 7.1

Tabelle 7.1: Legende zu Abbildung 7.2 und 7.3 mit Angaben der Verdunstungsemission (VE) und der Abgasemission (AE) in ppb. Die Werte der VE wurden aus Mittermaier 2003 entnommen, die Werte der AE wurden freundlicherweise in einer persönlichen Mitteilung von Mittermaier vorab zur Verfügung gestellt

Nr.	Verbindung	VE [ppb]	AE [ppb]	Nr.	Verbindung	VE [ppb]	AE [ppb]
1	Ethen	5	2,66	12	1-Hexen	1	0,04
2	Propen	4	0,83	13	2-Methyl-1-penten	5	
3	1-Buten/ i-Buten	15	1	14	trans-2-Hexen	6	0,003
4	trans-2-Buten	21	0,016	15	C_6H_{12}-Methylpenten Isomer I	6	
5	cis-2-Buten	15	0,27	16	C_6H_{12}-Methylpenten Isomer II	5	
6	1-Penten	9	0,078	17	cis-2-Hexen	3	
7	2-Methyl-1-buten	23	0,049	18	Methylcyclopenten	8	
8	trans-2-Penten	30	0,123	19	Cyclohexen	1	
9	cis-2-Penten	12	0,057	20	1-Hepten	6	
10	2-Methyl-2-buten	46	0	21	2,3-Dimethyl-2-penten	2	
11	Cyclopenten	26		22	Octen	23	

Auf Grund unterschiedlicher Bedingungen bei der Probenahme sind die absoluten Alkengehalte nicht miteinander vergleichbar. Der relative Vergleich veranschaulicht jedoch nochmals sehr schön die Gegensätze in den unterschiedlich geprägten Alkenmustern. Es ist zu erwarten, dass sich das Verhalten der leichtflüchtigeren Hydroxyalkylnitrate in realen Luftproben in dem virtuellen Chromatogramm widerspiegelt, welches auf Basis der Abgaswerte erstellt wird. Die umgesetzten Kraftstoffgemische hingegen sollten eher dem Verhalten der Alkengehalte entsprechen, welche durch Messungen der Verdampfungsemission eines PKW ermittelt wurden.

Für die Erstellung der virtuellen Chromatogramme von Hydroxyalkylnitrate wurden die Gehalte der endständigen Alkene im Verhältnis 1/3 zu 2/3 auf die entsprechenden 2OH1CX bzw. 1OH2CX-Verbindungen umgerechnet. Für Verbindungen ohne endständige Doppelbindung wurden die Gehalte durch die Anzahl der möglichen Produkte geteilt. Auch wenn dies eine starke Vereinfachung bedeutet, sollte der Trend klar erkennbar sein. In der Ergebnisdiskussion der Kraftstoffumsetzungen wurde für die Verbindungen des Typs 2M2OH1CX/2M1OH2CX festgestellt, dass bevorzugt 2M2OH1CX gebildet wird, lediglich bei der Umsetzung KatII konnte 2M1OH2CX detektiert werden. Für die virtuelle Umsetzung

der Alkene wurde dennoch mit dem Verhältnis 1/3 gerechnet. Gleiches gilt für die nichtendständigen Verbindungen mit einer Verzweigung an der Doppelbindung – hier wurden die Gehalte der Folgeprodukte im Verhältnis 1:1 dargestellt. Abweichungen im Vergleich der Peakverhältnisse mit den „Realproben" sind hier zu erwarten und können weiterführende Informationen zum tatsächlichen Bildungsverhältnis liefern.

Für die graphische Darstellung wurde das reale Retentionsverhalten der Hydroxyalkylnitrate (Referenzverbindungen) auf einer VF1 MS-Dickfilmkapillare analog den Messbedingungen der Kraftstoffumsetzungen und der Referenzluftprobe L14 gewählt. Unterschiedliche Responsefaktoren werden an dieser Stelle nicht gewertet, es werden lediglich die errechneten Gehalte über der absoluten Retentionszeit aufgetragen.

Es standen keine Referenzverbindungen und somit keine Retentionsdaten für 2M1OH2C3, 1M2OH1Cycl5, 2,3M2OH3C5 und 2,3M3OH2C5 zur Verfügung. Diese 3 Verbindungen konnten folglich im virtuellen Chromatogramm nicht berücksichtig werden. Für die Darstellung von 1M2OH1Cycl5 wurde der Gehalt von Methylcyclopenten halbiert – es wird vermutet, dass im realen Muster hauptsächlich 1M1OH2Cycl5 gebildet wird, sodass hier eine Verschiebung der Peakverhältnisse zu erwarten ist.

Keine Berücksichtigung fanden die angegebenen Gehalte der C_6H_{12}-Methylpenten-Isomere I/II mit 5 bzw. 6 ppb, da keine eindeutige Zuordnung gegeben ist.

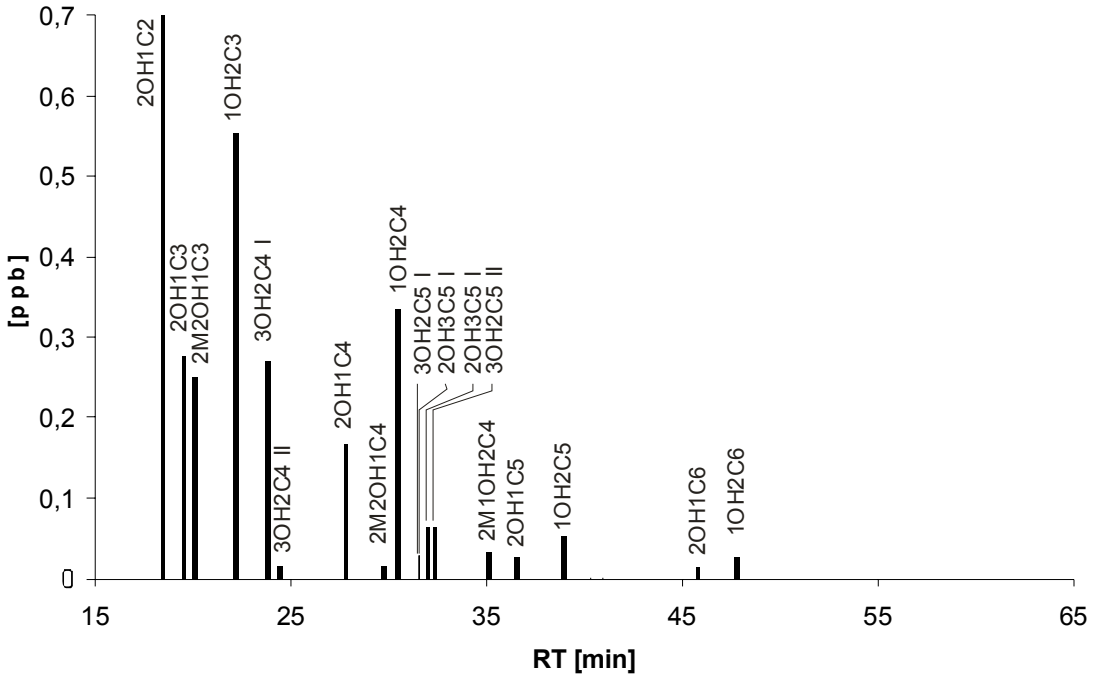


Abbildung 7.4: Virtuelles Chromatogramm der Hydroxyalkylnitrate auf Basis der im Abgas eines fahrenden PKW gefundenen Alkene (siehe Tab. 7.1)

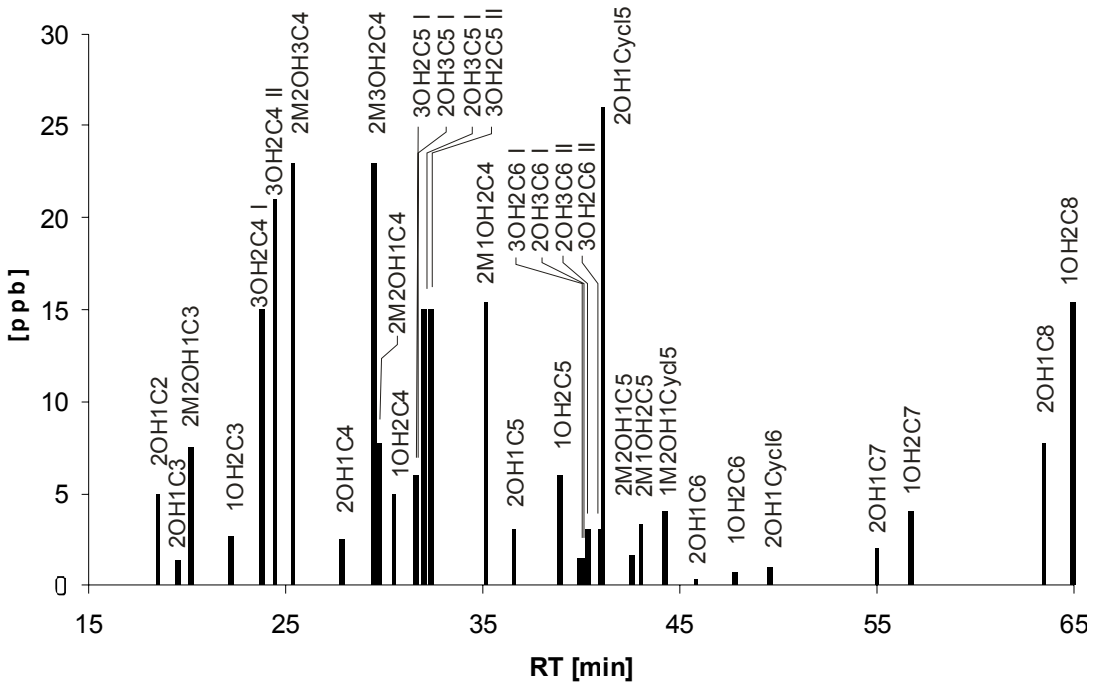


Abbildung 7.5: Virtuelles Chromatogramm der Hydroxyalkylnitrate auf Basis der in der Verdunstungsemission eines PKW gefundenen Alkene (siehe Tab. 7.1)

In Abbildung 7.5 überraschen die hohen Gehalte der Hydroxyalkynitratprodukte aus 1-Okten. Diese konnten bisher weder in realen Luftproben noch in den Umsetzungen mit Kraftstoffen beobachtet werden. Eine Begründung hierfür könnte in den relativ geringen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von längerkettigen Alkenen mit OH-Radikalen liegen [Treves 2003]. Dieser Aspekt wird in Kapitel 9 näher erläutert und soll hier lediglich als Erklärung dienen, wieso der Abweichung von realen und virtuellen Verhältnis zum Kollektiv der Verbindungen an dieser Stelle keine weitere Bedeutung beigemessen wird.

Keine Erklärung konnte für die auffällige Gehaltverschiebung der cis-/trans-Alkene von 2-Buten gefunden werden. Im Schadstoffausstoss eines PKW liegt die nachgewiesene Menge an cis-2-Buten bei 0,27 ppb, was über dem 15-fachen Wert von trans-2-Buten mit 0,016 ppb liegt. Hieraus folgt eine klare Dominanz von 3OH2C4 I gegenüber 3OH2C4 II im virtuellen Chromatogramm der Hydroxyalkylnitrate in Abbildung 7.4. Vergleicht man hiermit den gemessenen Gehalt in der Verdunstungsemmision eines PKW, stellt man fest, dass hier der Gehalt der trans-Komponente überwiegt- wenn auch lediglich um das 1,5-fache. Das Verhältnis der Hydroxyalkylnitrate in Abbildung 7.5 dreht sich um, die Komponenten liegen in nahezu gleichem Gehalt vor. Für die Gehalte der entsprechenden 2-Pentene kann dieser Trend nicht bestätigt werden. Ein Erklärungsansatz könnte in den Siedepunkten von cis-/trans-Buten liegen. Ein Vertauschen der Messwerte sollte ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

7.3 Vergleich von virtuellen aus Benzinumsetzungen erhaltenen und realen Hydroxyalkylnitratmustern

Vorläufersubstanzen für die Bildung der Hydroxyalkylnitrate sind in erster Linie ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Für einen Großteil des atmosphärischen Alkenaufkommens können neben biogenen Emissionen vor allem Emissionen durch Kraftverkehr verantwortlich gemacht werden. Die zentrale Frage, welche zu Anfang gestellt wurde, war, in wie weit reale Belastungsmuster tatsächlich durch den Schadstoffausstoß von Kraftfahrzeugen geprägt werden. Zur Untersuchung dieses Zusammenhanges wurden in den vorangegangenen Kapiteln Muster unterschiedlicher Herkunft besprochen.
Die Analyse von gemessenen Alkengehalten im Abgas eines fahrenden Automobils spiegelt nur einen Teil der tatsächlichen Belastungssituation wider. Herausragend sind hier die hohen Gehalte der kurzkettigen C2- bis C4-Alkene, welche im Verbrennungsprozess gebildet werden. Diese legen, wie in Abbildung 7.4 zu sehen ist, die Vermutung nahe, dass in realen Luftproben nahezu ausschließlich mit dem Vorkommen der Folgeprodukte dieser Alkene zu rechnen ist.

Betrachtet man das Chromatogramm einer repräsentativen Luftprobe in Abbildung 7.1, treten die stärksten Signale tatsächlich im Retentionsbereich der C2-, C3- und C4-Hydroxyalkylnitrate auf. Die tendenziell geringe Ausprägung des Vorkommens von Nitrooxyethanol/Hydroxyethylnitrat (2OH1C2) kann durch eine bevorzugte nasse Deposition aufgrund der hohen Henrykonstante der Verbindung erklärt werden. Die in Abbildung 7.1 dargestellte Luftprobe wurde im Winter bei feucht-kaltem Wetter gesammelt, sodass mit einer hohen Austragsrate durch nasse Deposition zu rechnen ist. Neben den erwarteten Verbindungen finden sich im Chromatogramm jedoch auch im mittleren Retentionsbereich der C5- und C6-Hydroxyalkylnitrate deutliche Signale. Können diese auf unvollständige Verbrennung sowie Verdunstung von Kraftstoffen zurückgeführt werden?
Um dies zu klären, wurde zum einen die Alkenzusammensetzung in der Verdunstungsemission eines PKW herangezogen. Die theoretische Umsetzung zu Hydroxyalkylnitraten führt zu einem virtuellen Belastungsmuster, welches in Abbildung 7.5 dargestellt ist. Tatsächlich verlagert sich der Signalschwerpunkt hin zu den weniger flüchtigen C5- und C6-Hydroxyalkylnitraten. Des Weiteren wurden die in Kraftstoffen enthaltenen Alkene über unterschiedliche Reaktionswege zu Hydroxyalkylnitraten umgesetzt. Über den direkten Vergleich von charakteristischen Massenspuren konnten mit diesem

kombinatorischen Ansatz alle vicinalen Hydroxyalkylnitrate, welche sich theoretisch als Folgeprodukte der einfach ungesättigten C4-, C5- und C6-Alkenen mit maximal einer Verzweigung darstellen lassen, zugeordnet werden.

In wie weit sich das Verhalten der einzelnen C4-, C5- und C6-Verbindungen in einer realen Luftprobe durch die chemische Umsetzung von Alkengemischen in Kraftstoffen bzw. durch die virtuelle Darstellung der Folgeprodukte aus der Verdunstungsemission erklären lässt, werden die folgenden Abbildungen (Abbildungen 7.6-7.8) klären. Auch an dieser Stelle bietet sich die übersichtliche Darstellung der Massenspuren von charakteristischen Alkoxyfragmenten der jeweiligen Kohlenstoffzahl an. Ein Intensitätsvergleich zwischen Hydroxyalkylnitraten mit unterschiedlicher Kohlenstoffanzahl kann auf Grund unterschiedlicher Responsefaktoren nur bedingt angestellt werden, für die Analyse des relativen Verhaltens innerhalb einer Gruppe mit gleicher Kohlenstoffanzahl hat sich diese Art der Darstellung jedoch sehr bewährt.
Das relative Signal bezieht sich auf das jeweils stärkste Signal aller in einer Probe detektierten C4-C6 Hydroxyalkylnitrate. Es wurden keinerlei Responsefaktoren eingebracht, sodass diese Werte lediglich als Anhaltspunkte dienen sollten.

7.3.1 Muster der C4-Hydroxyalkylnitrate

In allen Proben können 5 der 6 theoretisch möglichen vicinalen C4-Hydroxyalkylnitrate identifiziert werden (Abbildung 7.6). Für die virtuelle Umsetzung von 2-Methyl-1-buten konnte lediglich 2M2OH1C3 dargestellt werden, da keine Referenzdaten für 2M1OH2C3 vorlagen. Im Chromatogramm von L14 zeigt sich, dass tatsächlich nur ein Folgeprodukt gebildet wird – der Gehalt von 2M2OH1C3 in VE und AE müsste also theoretisch dem gesamten Gehalt an 2-Methyl-2-buten entsprechen und nicht nur wie dargestellt 1/3.
Die virtuelle Umsetzung aus Emissionswerten von Autoabgasen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem real auftretenden Belastungsmuster der C4-Hydroxyalkylnitrate.
Lediglich das Verhältnis der 3OH2C4-Diastereomere fällt in der Realprobe nicht ganz so extrem aus wie im Chromatogramm AE. Eine Erklärung hierfür könnte in den Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit OH-Radikalen bzw. für die Weiterreaktion der Peroxyverbindungen gesucht werden. Verwertbare Literaturangaben hierzu konnten nicht gefunden werden.

In den Chromatogrammen der Benzinumsetzungen können ebenfalls unterschiedliche Diastereomerenverhältnisse in Abhängigkeit vom Reaktionsmechanismus beobachtet werden. Bei der Reaktion mit NBS/$AgNO_3$ (NNBS) werden trans-Alkene aus sterischen Gründen bevorzugt umgesetzt, während die katalytische Umsetzung mit Peressigsäure/HNO_3 (NKatII) vornehmlich cis-Verbindungen umsetzt.

Sollte sich das cis-/trans-Verhältnis für die entsprechenden C5-Verbindungen gleichartig darstellen, kann die Umsetzung analog NKatII für die Vorhersage von atmosphärischem Umsetzungsverhalten der cis-/trans-Alkene als geeignet eingestuft werden.

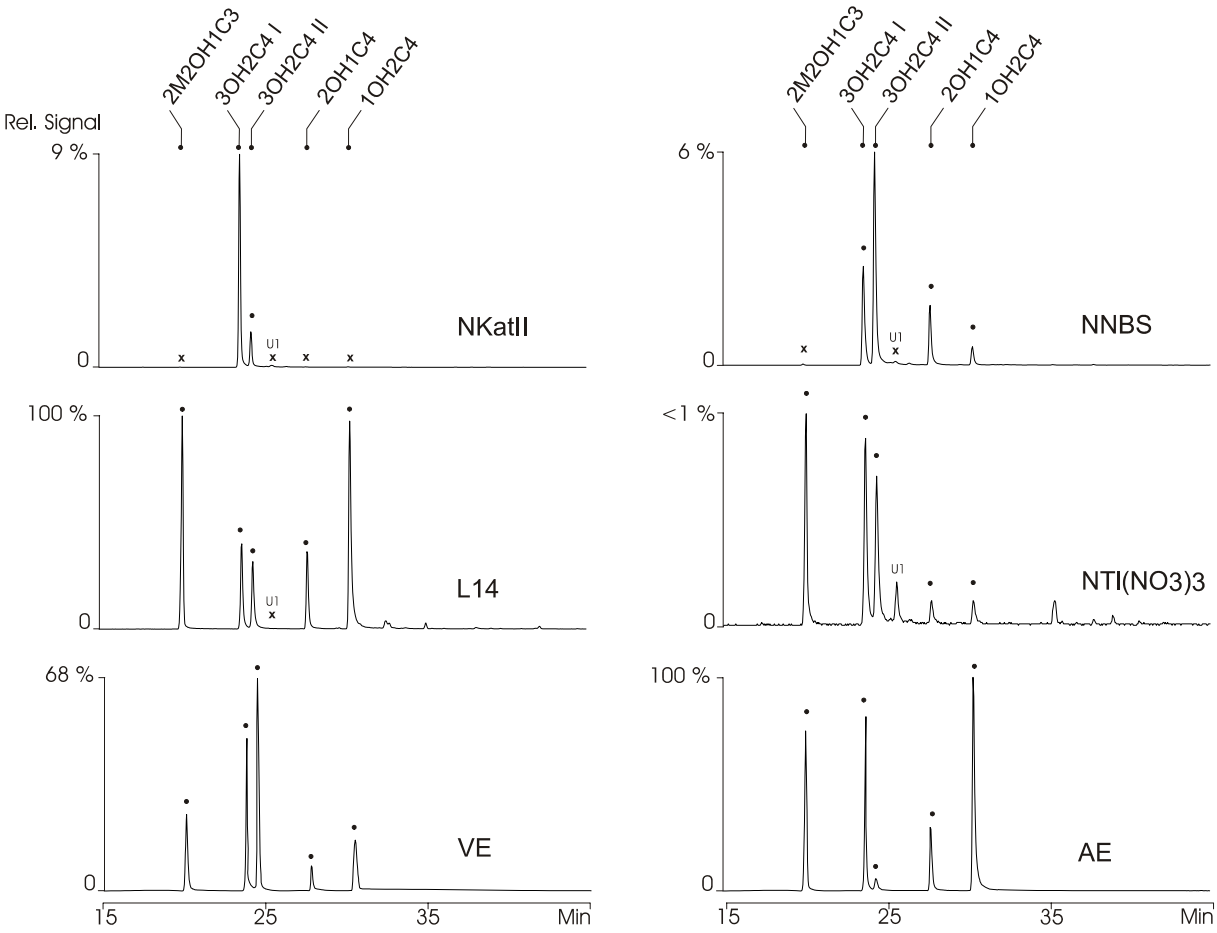


Abbildung 7.6: HRGC(VF1 MS 1µm)/MSD (ECNI) (SIM m/z 89):
Überblick über die für C4-Hydroxyalkylnitrate charakteristische Massenspur m/z 89 der Hydroxynitratfraktionen von 3 Benzinumsetzungen (NKatII, NNBS, $NTl(NO_3)_3$), einer Winterluftprobe Ulm (L14) sowie den virtuellen Signalen der Folgeprodukte aus Verdunstungsemission (VE) und Abgasemission(AE) eines PKW

Weitere Ableitungen lassen sich an dieser Stelle nur schwer ziehen, da die gewählten Reaktionsbedingungen zur Umsetzung der Kraftstoffe nur bedingt für die kurzkettigen C4-Verbindungen geeignet sind. Dies kann aus den geringen Werten der relativen Signale sowie dem Fehlen signifikanter Verbindungen gedeutet werden.

7.3.2 Muster der C5-Hydroxyalkylnitrate

Weitere Erkenntnisse lassen sich aus dem Vergleich der charakteristischen Massenspur für C5-Hydroxyalkylnitrate in Abbildung 7.7 ableiten.
Die aus cis- bzw. trans-2- Penten gebildeten Hydroxyalkylnitrate folgen auch hier dem bisher beobachteten Verhalten. Aufgrund der höheren Gehalte von trans-2-Penten gegenüber cis-2-Penten in der Verdunstungsemission eines PKW ist ein stärkeres Auftreten von 2OH3C5 II/ 3OH2C5 II gegenüber 3OH2C5 I/2OH3C5 I zu erwarten (siehe virtuelles Chromatogramm VE in Abbildung 7.7). Die reale Belastung spiegelt das gegenläufige Ergebnis wieder. Dieses findet sich wiederum auch in der Kraftstoffumsetzung NKatII.
Somit kann festgehalten werden, dass die Bildungsraten für cis-Verbindungen größer ist als die der trans-Olefine. Eine höhere Emission der trans-Verbindungen spiegelt sich somit nicht zwangsläufig im realen Belastungsmuster wider.
Für 2M2OH3C4, 2M3OH2C4, 2M2OH1C4, 2OH1C5 und 1OH2C5 stimmt die reale Belastung sehr gut mit den Vorhersagen im Chromatogramm VE der Verdunstungsemission überein.
Da in der Alkenzusammenstellung für die Verdunstungsemission [Mittermaier 2003] keine Angabe über die Emission von 2-Methyl-3-buten gemacht wird, können diese Verbindungen nicht virtuell interpretiert werden. Für die Produkte aus 2-Methyl-1-buten gilt gleiches wie bereits für 2-Methyl-1-propen beschrieben. In L14 findet sich kein Signal, welches für die Anwesenheit von 2M1OH2C4 spricht (U1), daher liegt auch hier die Vermutung nahe, dass lediglich ein Folgeprodukt gebildet wird. Somit müsste in der virtuellen Umsetzung der Gehalt von 2M2OH1C4 um 2/3 erhöht werden.

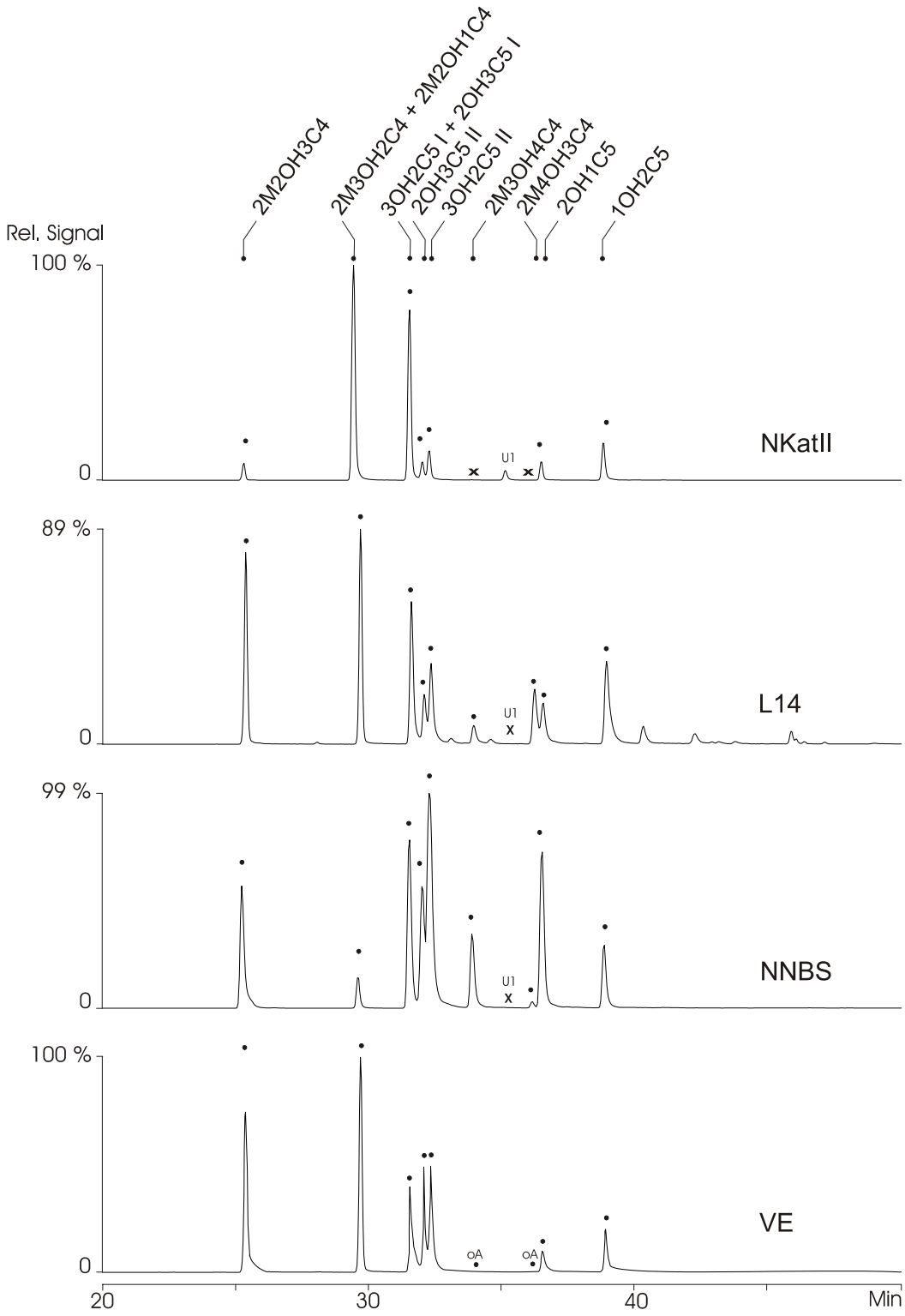


Abbildung 7.7: HRGC(VF1 MS 1µm)/MSD (ECNI) (SIM m/z 103):
Überblick über die für C5-Hydroxyalkylnitrate charakteristische Massenspur m/z 103 der Hydroxynitratfraktionen von 2 Benzinumsetzungen (NKatII, NNBS), einer Winterluftprobe Ulm (L14) sowie den virtuellen Signalen der Folgeprodukte aus der Verdunstungsemission (VE) eines PKW

7.3.3 Muster der C6-Hydroxyalkylnitrate

Abbildung 7.8 stellt das Verhalten der Hydroxyalkylnitrate mit einem Grundgerüst von 6 Kohlenstoffatomen vor. Die Alkengehalte in der Verdunstungsemission eines PKW wurden lediglich für 1-Hexen, cis-/trans-2-Hexen sowie 2-Methyl-1-penten angegeben [Mittermaier 2003]. Auch hier bestätigt sich, dass die trans-Verbindungen bevorzugt zu Hydroxyalkylnitraten umgesetzt werden.
Für die Gehaltabschätzung im virtuellen Chromatogramm für die Folgeprodukte von 2-Methyl-1-penten gilt gleiches wie für 2-Methyl-1-propen und 2-Methyl-1-buten.

Mit zunehmender Kohlenstoffanzahl wird die Auswahl an theoretisch möglichen Produkten sehr komplex. Während bei einem Grundgerüst mit 5 Kohlenstoffatomen lediglich die Verzweigung durch eine Methylgruppe möglich ist, können bei einem Grundgerüst mit 6 Kohlenstoffatomen bereits Mehrfachverzweigungen auftreten.
Hinzu kommt die Möglichkeit der Stabilisierung durch [1,5]-H-Verschiebung, welches zur Bildung von γ-Hydroxyalkylnitraten führen kann [Eberhard 1995].

In Abbildung 7.8 wird diese Signalvielfalt besonders in der Darstellung der Realluftprobe L14 deutlich. 11 Signalen können eindeutig über den Vergleich mit Referenzverbindungen identifiziert werden. Über den Vergleich der Kraftstoffumsetzungen durch unterschiedliche Reaktionsmechanismen (siehe Kapitel 6.6) sowie theoretische Überlegungen kann für 7 weitere Signalen eine Identität vermutet werden. Dies wurde in Kapitel 6.6 ausführlich begründet. Eine Zusammenfassung der Zuordnungen der C6-Verbindungen U1-U7 findet sich in Tabelle 7.3.

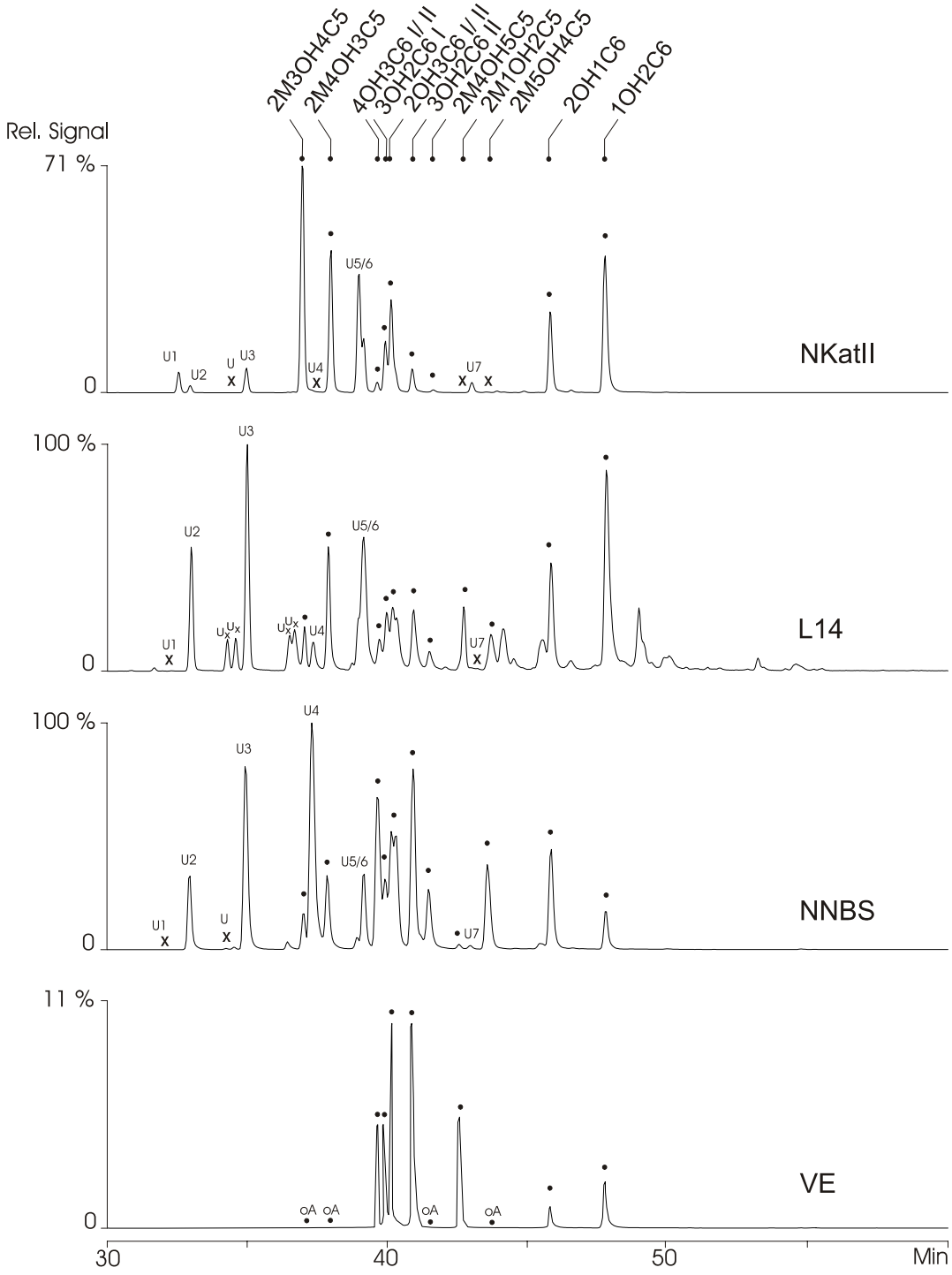


Abbildung 7.8: HRGC(VF1 MS 1µm)/MSD (ECNI) (SIM m/z 117):
Überblick über die für C6-Hydroxyalkylnitrate charakteristische Massenspur m/z 117 der Hydroxynitratfraktionen von 2 Benzinumsetzungen (NKatII, NNBS), einer Winterluftprobe Ulm (L14) sowie den virtuellen Signalen der Folgeprodukte aus der Verdunstungsemission (VE) eines PKW. Die Zuordnung der Signale U1-U7 befindet sich in Tabelle 7.3

Tabelle 7.2: Vermutliche Identität der Signale U in Abbildung 7.8

Bezeichnung	Hydroxyalkylnitrat	Kurznomenklatur
U1	3-Methyl-3-nitrooxy-2-pentanol	3M2OH3C5
U2	3-Methyl-2-nitrooxy-2-pentanol	3M3OH2C5
U3	3-Methyl-1-nitrooxy-2-pentanol	3M2OH1C5
U4	3-Methyl-2-nitrooxy-1-pentanol	3M1OH2C5
U5	2-Methyl-2-nitrooxy-3-pentanol	2M3OH2C5
U6	2-Methyl-3-nitrooxy-2-pentanol	2M2OH3C5
U7	2-Methyl-2-nitrooxy-1-pentanol	2M1OH2C5

Für L14 finden sich eine Reihe weitere nicht zugeordnete Signale U_x. Es wird vermutet, dass es sich im vorderen Retentionsbereich um Verbindungen mit Ethylsubstitution handelt. Die drei theoretisch in Frage kommenden Ausgangsalkene sind 2-Ethyl-1-buten, 3-Ethyl-1-buten und 3-Ethyl-2-buten. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich 2-Ethyl-1-buten sowie 3-Ethyl-2-buten analog zu 2-Methyl-1-propen, 2-Methyl-1-buten und 2-Methyl-2-buten verhalten, sodass sich jeweils nur ein Produkt, 2E2OH1C4 bzw. 2E2OH3C4, bildet. 3-Ethyl-1-buten führt theoretisch zur Bildung von 3E2OH1C4 und 3E1OH2C4 im Verhältnis 1/3 zu 2/3. In Abbildung 7.8 finden sich vier bisher nicht näher identifizierte Signale im Retentionsbereich zwischen U2 und U4. Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um die oben beschriebenen Hydroxyalkylnitrat-Vertreter mit Ethylsubstituent handelt. Eine eindeutige Zuordnung ist ohne Vorliegen der entsprechenden Referenzverbindungen nicht möglich. Dies wäre ein weiterer Schritt zur vollständigen Aufklärung und sollte als Ausblick für nachfolgende Arbeiten auf diesem Gebiet festgehalten werden.

Ab einer Molekülgröße von 6 Kohlenstoffatomen ist auch mit dem Auftreten von mehrfach verzweigten Verbindungen zu rechnen. Während bei 2,3-Dimethyl-2-buten nicht mit der Bildung von Hydroxyalkylnitraten zu rechnen ist, kann es durch das Vorkommen von 2,3-Dimethyl-1-buten theoretisch zur Bildung von 2,3M2OH1C4 kommen. Ob diese Verbindung tatsächlich einem Signal in L14 zugeordnet werden kann, kann ohne weitere Untersuchung der Referenzverbindung nicht geklärt werden.

Im hinteren Retentionsbereich ist mit dem Auftreten von γ-C6-Hydroxyalkylnitraten zu rechnen. Die Darstellung der entsprechenden Referenzverbindungen gestaltet sich schwierig, eine eindeutige Zuordnung bzw. Identifizierung konnte nicht erzielt werden. Aus diesem Grund wird auf eine weitere Analyse der fraglichen Signale verzichtet.

Für Signale mit relativen Retentionszeiten (Bezug 1OH2C6) größer 1 gibt es zwei Erklärungen. Zum einen kann es sich hierbei um ein endständiges γ-Hydroxyalkylnitrat handeln, was an dieser Stelle nicht geklärt werden kann. Andererseits kann es sich um das Signal einer ungesättigten Verbindung handeln. Dieser Aspekt wird in Kapitel 9 ausgeführt.
Für den Vergleich von simulierten, virtuellen und realen Belastungsmustern spielen diese Signale nur eine untergeordnete Rolle, da ihr Auftreten lediglich in der realen Luftprobe beobachtet werden kann. Somit können keine Rückschlüsse auf die Entstehung dieser Verbindungen aus Kraftfahrzeugemissionen gezogen werden.

Der kombinatorische Ansatz führt zur erfolgreichen Klärung der Frage nach der Beeinflussung von Belastungsmustern durch Straßenverkehrsemissionen. Durch den Einsatz von unterschiedlichen Reaktionsmechanismen zum Umsatz von Kraftstoffgemischen wurden Fragen nach Umsatzverhältnissen transparent dargestellt und beantwortet. Die virtuelle Umsetzung von quellnahen Messdaten für Alkene zeigt gute Übereinstimmung mit dem Belastungsmuster für Hydroxyalkylnitrate einer repräsentativen Luftprobe. Durch eine vergleichende Analyse der Signale aus Benzinumsetzungen, virtueller Darstellung und einer Realprobe kann der nasschemische Ansatz zur Simulation von atmosphärischen Prozessen optimiert werden. Es wurde festgestellt, dass die katalytische Umsetzung von Alkenen mit Peressigsäure, gefolgt von Nitratisierung durch Salpetersäure, das reale Reaktionsverhalten der cis-/trans-Verbindungen sehr gut widerspiegelt, während sich für die übrigen Komponenten eine Umsetzung analog NNBS anbietet.
Bei der Auswahl der Referenzluftprobe L14 wurde großer Wert auf die Abwesenheit weiterer Alkenquellen gelegt. Nur so kann ein eindeutiger Bezug zwischen Ursache und Wirkung dargestellt werden. Die Auswirkung weiterer Quellen auf das Belastungsmuster von Hydroxyalkylnitraten ist das zentrale Thema in Teil III dieser Dissertation. Durch die Untersuchung unterschiedlich geprägter Luftmassen wird es zudem möglich sein, Rückschlüsse auf das Verhalten der Hydroxyalkylnitrate in Abhängigkeit ihrer physikalisch-chemischen Parameter zu ziehen.

Teil III Vorkommen ausgewählter Hydroxyalkylnitrate in belasteter und unbelasteter Atmosphäre

8 Einleitung

Bei den Luftanalyse in Kapitel 7 liegt der Schwerpunkt auf dem Mustervergleich der Hydroxyalkylnitrate aus Proben, welche aus der anthropogenen Quelle „Kraftfahrzeugemission“ simuliert wurden, mit denen aus realen Luftaliquoten der Ulmer Region. „Klimatische Einflussfaktoren“, zu denen neben Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Sonnenscheindauer und Niederschlag, der Eintrag aus biogenen Quellen und der Transport durch unterschiedliche Windsysteme gehören, standen an dieser Stelle im Hintergrund. Global betrachtet sind es jedoch genau diese klimatischen Faktoren, welche den dominierenden Einfluss auf das resultierende Verteilungsmuster der untersuchten Verbindungen an einem definierten Ort bzw. einer definierten Region aufweisen.
Um allgemein gültige Aussagen über tatsächliche Bildungswege, Vorkommen, Verteilung und Abbau von Organonitraten machen zu können, sind Luftmassen zu vergleichen, die durch unterschiedliche Umweltparameter geprägt wurden.

Hierfür wurde im Juni 2005 eine Probenahmeserie auf der portugiesischen Insel Madeira durchgeführt. Die beachtlichen Höhenunterschiede auf vergleichsweise engem Raum in Kombination mit der geographischen Lage im Nordost-Atlantik führen zu grundlegend anders geprägten Luftmassen (Luft oberhalb der Passatinversion, ablandige und anlandige Luft an der Küste) sowie einer breiten Vielfalt an Mikroklimata und Belastungssituationen.
Die Auswirkungen spiegeln sich in Flora und Fauna, Infrastruktur und Wirtschaft der Insel wider. Dank der Infrastruktur der Insel können unterschiedlich geprägte Luftmassen ohne großen materiellen oder zeitlichen Aufwand beprobt werden. Aufgrund der zeitnahen Probenahme und der einheitlichen, logistischen Bedingungen können Unsicherheiten im analytischen Analyseprozess, wie beispielsweise Abweichungen durch unterschiedliche Lagerungszeiten, minimiert werden.

8.1 Madeira – eine Insel stellt sich vor

Madeira (30°-33°N, 15°-17°W) liegt ca. 500 Kilometer westlich von Afrika im Nordatlantischen Ozean. Sie ist die größte des 4 Inselgruppen umfassenden Madeira-Archipels, welches wie auch die benachbarten Azoren und Kanaren vor Millionen Jahren durch vulkanische Aktivitäten entstand.

Die 740 Quadratkilometer große Insel stellt nur das oberste Viertel des gesamten Vulkansystems dar, die unterirdischen Klippen erstrecken sich über eine Tiefe von 4000 Metern bis zum Meeresgrund. So ist es auch nicht verwunderlich, das sich im Süden der Insel mit 580 m die zweithöchste Steilklippe der Welt befindet. Das Bergmassiv im Inselinneren dient als natürliche Wasserscheide zwischen dem regenreichen, grünen Norden der Insel und dem trockenen, dafür sonnenreicheren Süden. Der Pico Ruivo ist mit 1862 m nicht nur der höchste Gipfel der Insel sondern zugleich einer der höchsten Berge Portugals. Der 1810 m hohe Pico Arieiro ist über eine Bergstrasse gut zu erreichen.

Im nördlichen Teil der Insel bilden die verbliebenen 15 000 Hektar Naturwald den größten zusammenhängenden Lorbeerwaldbestand Europas, der es seiner Einzigartigkeit verdankt, dass er seit 1999 unter dem Schutz der UNESCO steht. Westlich und östlich des Zentralmassivs befinden sich die 2 kargen Hochebenen Santo da Serra und Paul da Serra. Um das milde, sonnenreiche Klima im Süden landwirtschaftlich voll nutzen zu können wurde bereits von den ersten Siedlern ein Netzwerk schmaler Kanäle angelegt, welche das Regenwasser aus der Bergregion südwärts leiten. Diese offenen Bewässerungsanlagen, welche sich mittlerweile über eine Länge von 1600 Kilometer erstrecken, erklären die üppige Vegetation im niederschlagsarmen Süden des Landes, welche der Insel den Beinamen „Blumeninsel“ eingetragen hat. Hier liegt die Hauptstadt Funchal, wo über die Hälfte der ca. 200 000 Insulaner leben. Die Haupteinnahmequelle ist der Tourismussektor. Ein weiterer Beiname Madeiras umschreibt den zweiten Anreiz dieser Insel für Touristen und Atmosphärenchemiker: „Insel des ewigen Frühlings“ – die durchschnittlichen Tageshöchsttemperaturen schwanken an der Küste lediglich zwischen 19° Celsius im Winter und 25° Celsius im Hochsommer. Dieses gemäßigte Klima lässt sich anhand der geographischen Lage auf den Einfluss des Nordost-Passats zurückführen. Dieser sorgt in Verbindung mit den tageszeitabhängigen Land-See-Winden für die eingangs erwähnten unterschiedlichen Mikroklimata.

Im Folgenden werden die vorherrschenden lokalen Luftmassen auf der Insel sowie die lokalen Eintragsquellen für Hydroxyalkylnitrate genauer charakterisiert. Hieraus lässt sich schlüssig die Ortswahl für die Probenahme nachvollziehen. Dies ergänzt die im anschließenden Mustervergleich der Proben zu ziehenden Schlussfolgerungen bezüglich Eintrag, Transport und Abbau einzelner Hydroxyalkylnitrate.

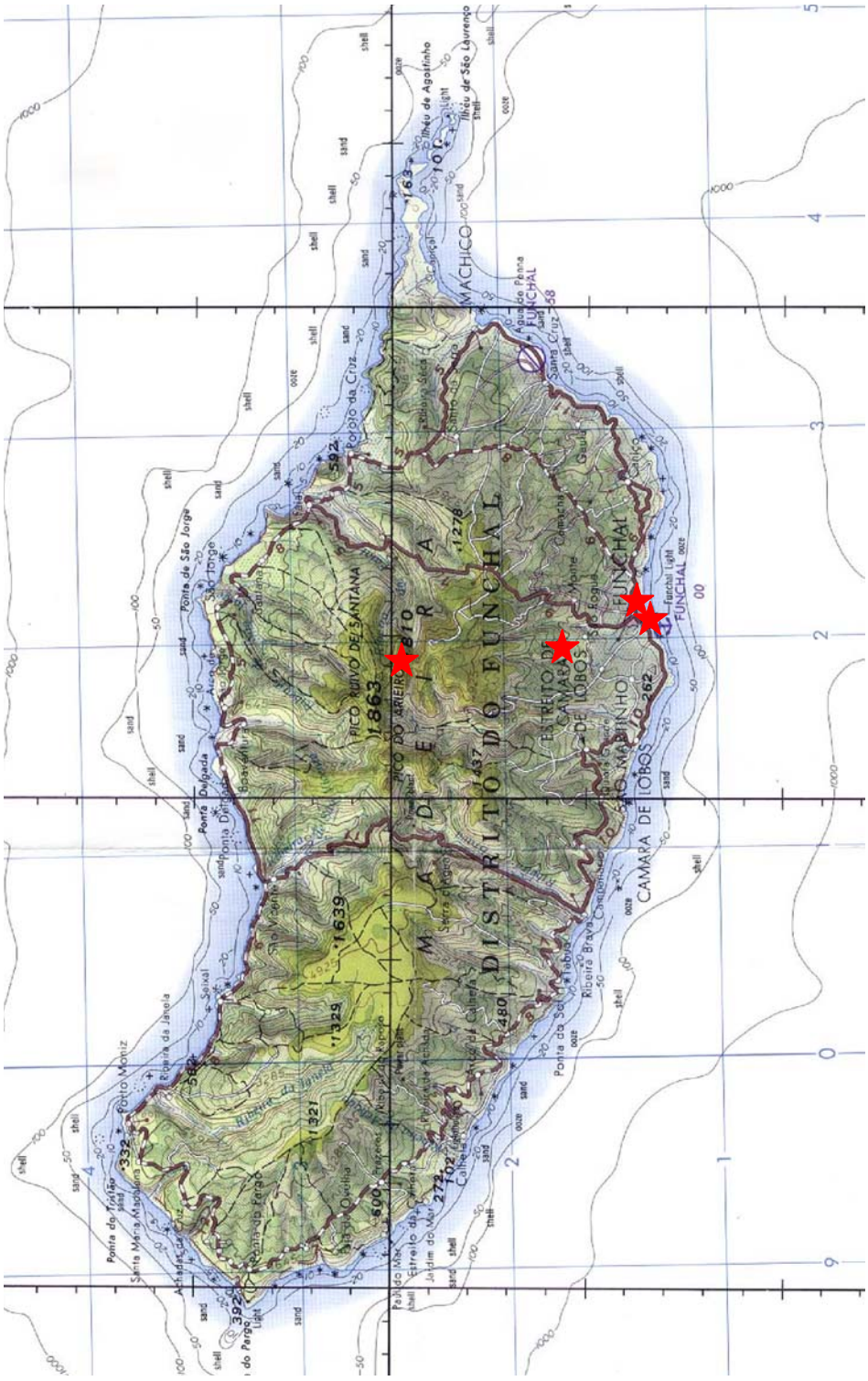


Abbildung 8.1: Topographische Übersichtskarte der portugiesischen Insel Madeira mit den eingezeichneten Probennahmeregionen

8.2 Mikroklimata charakteristischer Probenahmeorte auf Madeira

Bedingt durch das atmosphärische Zirkulationssystem (siehe Kapitel 2) kommt es in den tropischen Breiten nördlich und südlich der innertropischen Konvergenzzone (ITZ) zur Ausbildung der sogenannten Passatregionen. Auf der Nordhalbkugel sorgt der Nordostpassat für einen sehr beständigen bodennahen (0-500 m) Wind, welcher die Luft von Nordosten kommend Richtung Äquator transportiert. Die herangetragenen Luftmassen haben eine relativ lange Verweilzeit in der freien Troposphäre. Dies bedeutet, in der freien Troposphäre sollten Einträge und Verunreinigungen mit kurzer Lebensdauer nur in vernachlässigbaren Konzentrationen vorhanden sein. Diese Luftmasse eignet sich, um Aufschlüsse über die globale Hintergrundbelastung zu erhalten.
Um eine Durchmischung mit lokalen Einträgen zu vermeiden, wird die Beprobung im Allgemeinen mittels Flugzeug/Ballon in einer Mindesthöhe von 1 km durchgeführt. Auf diesen nicht nur finanziellen Aufwand kann auf Madeira durch die besondere Topographie verzichtet werden. Der Pico Arieiro kann bis zur Höhe von 1800 Metern über eine schmale Bergstraße erreicht werden.

Die durch den relativ kalten Kanarenstrom bedingte warme, feuchte Luft des Nordostpassats steigt über der Meeresoberfläche auf und kühlt dabei ab. Durch Auskondensieren des Wassers kommt es in einer Höhe von 500 bis 1000 Metern zur Ausbildung einer mehr oder weniger ausgeprägten Wolkenschicht, die durch sich erwärmende, absinkende Luft nach oben begrenzt ist (Passat-Inversion).

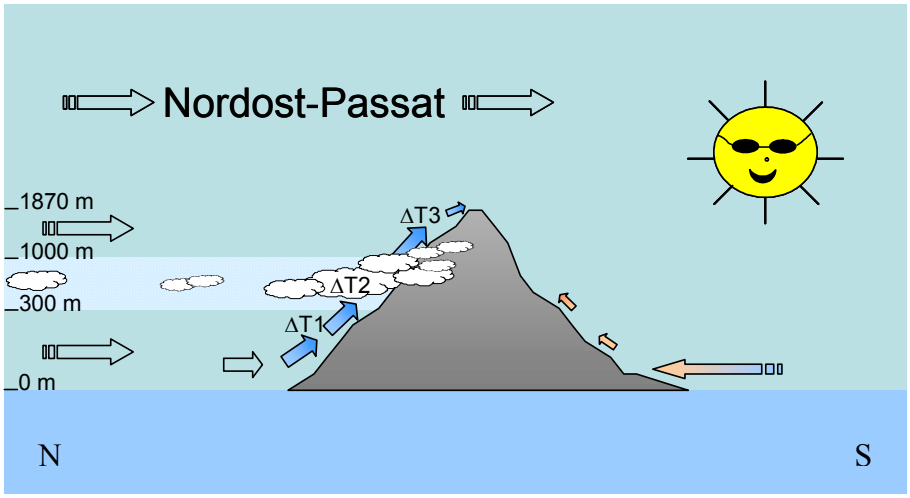


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung des lokalen Windsystems auf Madeira

Die heranströmende warme Luft trifft auf die Nordosthänge des Inselbergmassivs, steigt langsam daran auf und kühlt dabei mit dem trockenadiabatischen Temperaturgradient von 1 °C pro 100 Meter ab (ΔT1). Abhängig von Temperatur und Feuchte des Ausgangs-Luftpakets erreicht die Luftfeuchtigkeit in einer durchschnittlichen Höhe von 1500 Metern Höhe gesättigte 100 %. Bei weiterer Abkühlung kann das enthaltene Wasser nicht länger gespeichert werden, in Folge von Wasserkondensation bildet sich eine dichte Wolkenschicht. Die freigesetzte Kondensationswärme führt zu einer Abschwächung der weiteren Temperaturabnahme pro Höhenmeter, der feuchtadiabatische Temperaturgradient liegt nur noch bei ca. 0,6 °C pro 100 Meter (ΔT2) (Passat-Inversion).

Hieraus resultiert eine „Sperrschicht“ zwischen der aufsteigenden Luft und der Luftmasse der freien Troposphäre, welche in einer Höhe von 1-2 km herangetragen wird. In den Höhenlagen des Inselbergmassivs kann folglich die freie Troposphärenluft ohne zur Hilfenahme eines Fluggerätes beprobt werden. Die Bergkuppe des Pico do Arieiro wurde auf Grund seiner günstigen logistischen Umgebung (Energieversorgung, Zugänglichkeit mit Gerätschaft) als Sammelplatz für Luftaliquote der freien Troposphäre ausgewählt.



Abbildung 8.3:
Blick vom Pico do Arieiro (1810 m) nach Norden auf die kondensierte Wolkendecke des Nordostpassats (24.06.2005)
An der Grenzschicht ist das „Heraufkriechen“ der aufsteigenden warmen Luft an den Wänden des Bergmassivs zu erkennen

Zudem kann oberhalb des Kondensationsniveaus eine selten vorkommende, horizontale Temperaturverteilung beobachtet werden. Die Luft auf der Lee-Seite des Bergmassivs ist deutlich wärmer als auf der Luv-Seite, die Wolkenschicht scheint abrupt abzubrechen.



Abbildung 8.4:
Blick nach Westen vom Ort der Probenahme auf dem Pico do Arieiro (1810 m), Madeira (25.06.2005)
Deutlich ist das Wolkengefälle in Folge des horizontalen Temperaturgradienten zwischen dem Norden und Süden der Insel im Bergmassiv zu erkennen

Den totalen Gegensatz zur unbelasteten Troposphäre stellen Luftmassen dar, welche dem unmittelbaren Einfluss anthropogener Hydroxyalkylnitratquellen ausgesetzt sind. Um diese repräsentativ darzustellen, wurden Luftaliquote im Innenhof des Naturkundlichen Museums, welches im Zentrum der Hauptstadt Funchal gelegen ist, gesammelt. Durch die üppige Bepflanzung des Innenhofs ist eine erhöhte Terpenkonzentration zu erwarten, welche jedoch im weiteren analytischen Prozess keine Störung darstellt, da die daraus resultierenden Alkylnitrate sich in der massenspektrometrischen Detektion deutlich in ihren Massenspuren von denen der untersuchten Hydroxyalkylnitraten unterscheiden. Die Proben sollten eine eindeutige Prägung durch Kraftfahrzeugemissionen aufweisen.
Eine weitere Probeserie wurde an der westlichen Stadtgrenze von Funchal, an der Südküste von Madeira, am Meeresbiologischen Institut durchgeführt. Die Lage erlaubt je nach Tageszeit die Beprobung zweier unterschiedlich geprägter Luftmassen. Durch Sonneneinstrahlung erhitzt sich die Landesoberfläche tagsüber stärker als die Wasseroberfläche und kühlt nachts stärker ab. Dies hat zur Folge, dass die Tagproben durch den landeinwärts gerichteten Wind marin geprägt sind, die Nachtproben sollten durch den seewärts gerichteten Wind den ländlich/urbanen Charakter des Landesinneren widerspiegeln.
Als vierte und letzte Örtlichkeit wurde der Ecologische Park im Norden der Stadt neben einer mäßig befahrenen Straße ausgewählt. Der Wald liegt am Berghang zwischen dem Pico do Areiro und Funchal auf einer Höhe von 900 m über dem Meeresspiegel. Er zeichnet sich durch eine hohe Dichte an Eukalyptus und Lorbeer aus, dies führt zu hohen Isoprenkonzentrationen. Neben den bekannten Unterschieden im Reaktionsablauf der Tag- und Nachtchemie wird auch hier analog zu den Küstenproben ein Einfluss durch das Berg-Tal-Windsystems erwartet.

9 Auswertung der Luftproben von Ulm/Zentraleuropa und Madeira/Nordost-Atlantik

In Kapitel 2.3 wurde das auf Madeira angewandte Verfahren der adsorptiven High Volumen-Probenahme vorgestellt. Analog zu Luftproben aus dem Ulmer Raum (Kapitel 7.1) wurde die Probenserie „Madeira“ auf HayesepD durchgeführt. Die experimentelle Durchführung und Aufarbeitung entspricht dem beschriebenen Schema, wobei zwei Beobachtungen erwähnt werden sollten.

Zum einen wurden auf der Insel im Vergleich zur den kontinentalen Messungen geringere Absolutgehalte der Analyten erwartet, sodass an allen Sammelorten das maximale Luftvolumen (Bereich 150 m^3 – 500 m^3) beprobt wurde. Dies wird zum einen durch Sonnenaufgang und Sonnenuntergang eingegrenzt und zum anderen durch die Pumpleistung eingeschränkt. Trotz Sonnenschutz und optimierter Adsorbensmengen, welche maximiertes Sammelvolumen mit minimalem Durchbruch gewähren müssen, konnte eine zeitweise Überhitzung der Turbinen nicht vermieden werden. Mittels elektronischem Flusszähler sollten die Angabe zu den beprobten Luftvolumen dennoch als realistisch angesehen werden können. Ein signifikanter Einfluss durch zusätzliche passive Adsorption während der Sammel-/Abkühlpausen ist nicht zu erwarten.

Zum anderen befand sich die in der Probenaufarbeitung angewandte flüssigchromatographische Gruppentrennung während des Aufarbeitungszeitraums der Proben im Spätsommer 2005 noch im Entwicklungsstatus. Dies erklärt, weshalb die Probenserie „Madeira“ mit den semi-optimalen 2-Säulen-3-Fraktionen Methoden L2 und L3 (Kapitel 2.1) getrennt wurde. Lediglich die zuletzt aufgearbeitete Probe EcoN (212 m^3) sowie die Ulmer Winterprobe L14 wurden mit dem optimierten 3-Säulen-4-Fraktionen System L4 (Kapitel 2.3) getrennt. Die Unterschiede der Trennsysteme liegen in erster Linie in der weiteren Auftrennung von Alkyldinitraten und Carbonylalkylnitraten. Mit einer selektiven Veränderung im Muster der Hydroxyalkylnitrate ist somit nicht zu rechnen.

9.1 Selektive Luftprobenanalytik

Die Kombination aus adsorptiver Probenahme und effektiver HPLC Vortrennung sowie optimierten Trenn- und Detektionsbedingungen in der Gaschromatographie führt zu analytisch hochwertigen Daten.
Abbildung 9.1 gibt das HRGC-ECD Chromatogramm einer Luftprobe ohne Vortrennung wieder [Soor 2007].

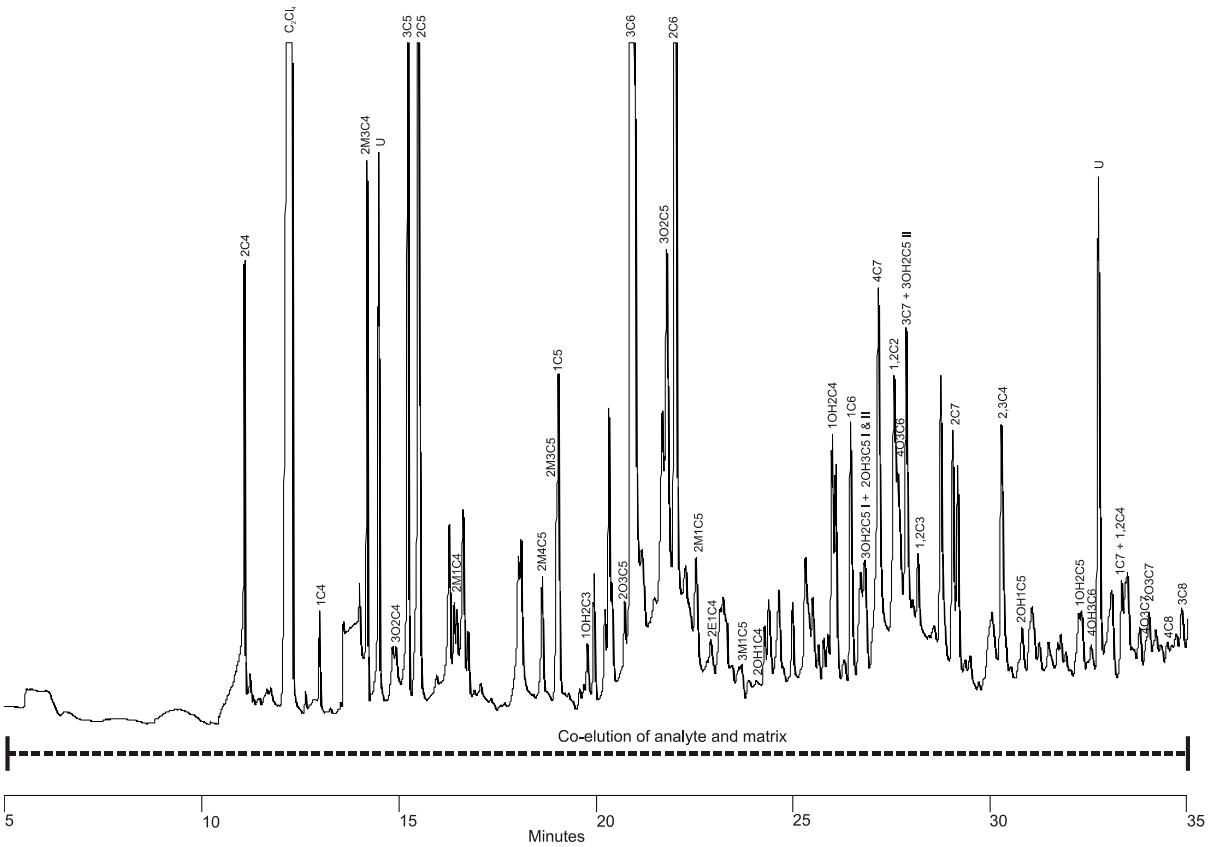


Abbildung 9.1: HRGC(ZB-5)/ECD Chromatogramm Luftprobe L19 Ulm, 40 Liter, Daten zur Probe siehe Soor 2007

Deutlich sind Überlagerungen von Signalen sowie ein hohes Untergrundrauschen durch Matrixeffekte zu beobachten. Durch eine gruppenspezifische Vortrennung kann die Komplexität des Chromatogramms reduziert werden. Dies führt in Verbindung mit einer geeigneten stationären Phase zu aufgetrennten Signalen.
In Abbildung 9.2 ist das HRGC-ECD Chromatogramm der Hydroxyalkylnitratfraktion einer Ulmer Luftprobe nach HPLC-Vortrennung dargestellt [Soor 2007].

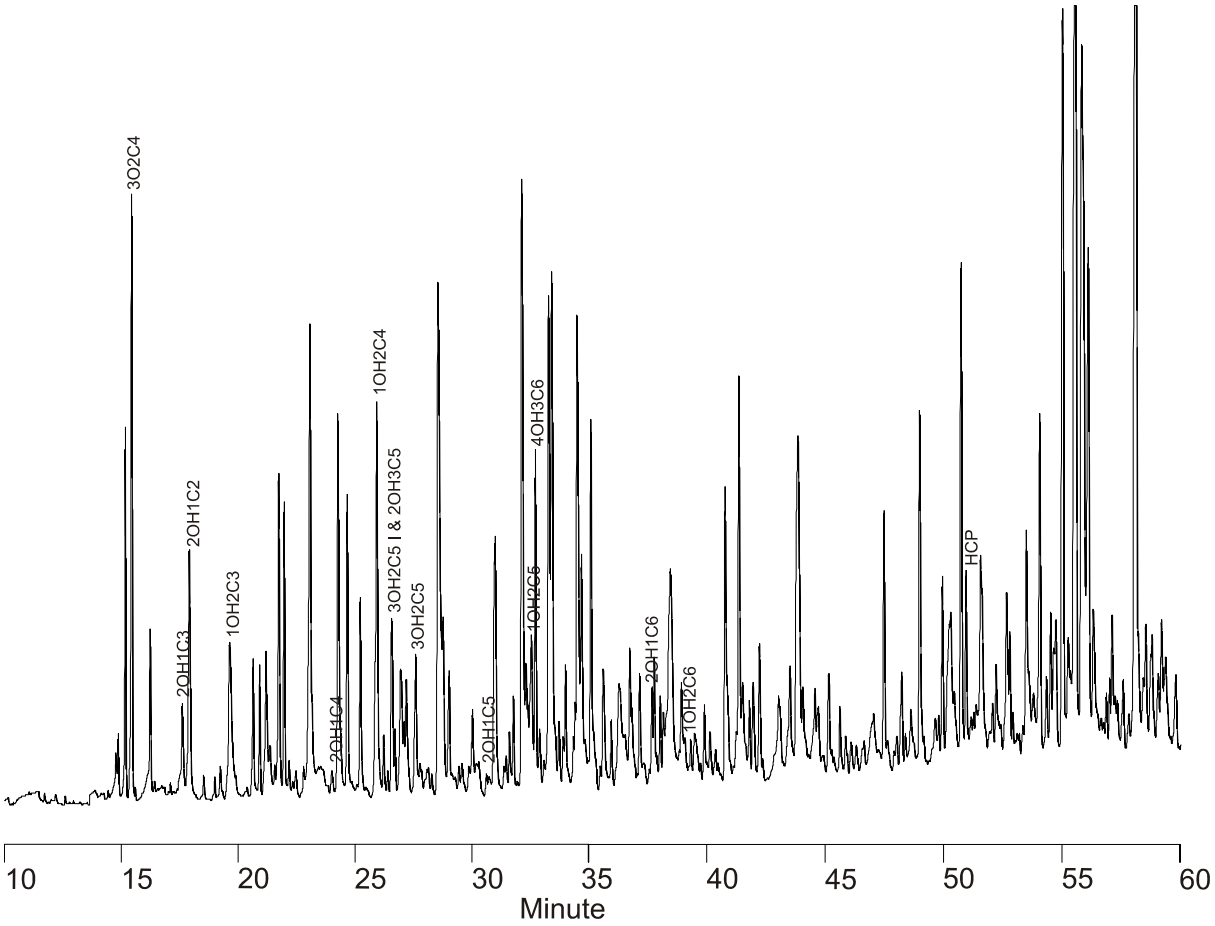


Abbildung 9.2: HRGC(ZB-5)/ECD Chromatogramm Botanischer Garten Ulm, Aliquot 0,5 m³; Hydroxyalkylnitratfraktion
HPLC Trennbedingung & Daten zur Probe siehe Soor 2007

Durch die flüssigchromatographische Vortrennung konnte ein Großteil der störenden Matrix selektiv abgetrennt werden. Die Auflösung wird durch die reduzierte Analytenanzahl deutlich erhöht. Die von Soor entwickelte 3-Säulen-4-Fraktionen Methode ermöglicht eine gruppenspezifische Abtrennung der Hydroxyalkylnitrate von weiteren Vertretern der Organonitratfamilie [Soor 2007]. Der in Abbildung 9.2 verwendete Elektronen-einfangdetektor (ECD) ist selektiv für Verbindungen, welche Elektronen aufnehmen könne. Hierzu zählen neben Nitratverbindungen auch halogenierte Verbindungen sowie ungesättigte Systeme, die mit elektronenziehenden Gruppen konjugiert sind [Cammann 2001]. Durch den Übergang zur massenspezifischen Detektion, betrieben im SIM-Modus, kann die Detektionsselektivität weiter erhöht werden und hierdurch die Identität der Signal weiter aufgeklärt werden. Für selektive HRGC-MSD (ECNI) Messungen bietet sich die Massenspur m/z 46 an, welche durch Bildung des NO_2^+-Ions zustande kommt (siehe Kapitel 4). Abbildung 9.3 gibt die HRGC Chromatogramme der Hydroxyalkylnitratfraktion einer

Luftprobe wieder. Gegenübergestellt sind zwei Chromatogramme, welche mit unterschiedlichen Detektionssystemen aufgenommen wurden. Da keine Vergleichsmessungen der Luftprobe mit identischer stationärer Phase vorlagen, kann kein absoluter Vergleich der Signale erfolgen. Dennoch erlaubt das Gesamterscheinungsbild eine Abschätzung der Detektorselektivität des Elektroneneinfangdetektors gegenüber der des Massenspektrometers, betrieben im SIM (m/z 46) Modus.

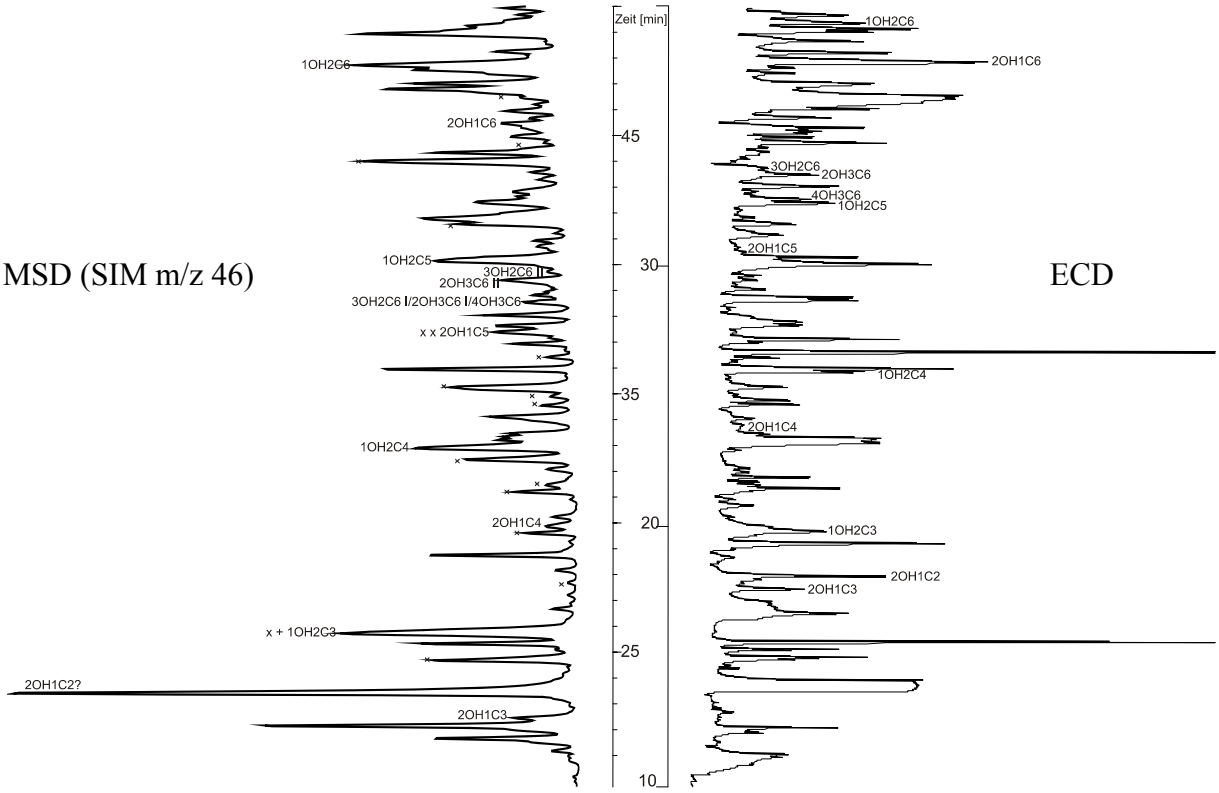


Abbildung 9.3: Chromatogramme der Madeiraprobe EcoN 212,
Aliqout 8,5 m³, HPLC Trennbedingung L4, Probedaten siehe Tab. 9.1
Links: HRGC(VF1701)/ECNI-MSD (SIM m/z 46)
Rechts: HRGC(ZB-5)/ECD (Soor 2007)
* = Zugeordnete Signale, weitere Details siehe Abbildung 9.20

Während auf der rechten Seite in Abbildung 9.3 auch Verbindungen angezeigt werden können, welche keine Nitratgruppe aufweisen, wie beispielsweise chlorierte Verbindungen, sollten auf der linken Seite lediglich Verbindungen der Organonitratfamilie (m/z 46) angezeigt werden. In Kombination mit der Gruppenvortrennung von Soor sollte die Darstellung so selektiv sein, dass alle Signale der Gruppe der Hydroxyalkylnitrate zugeordnet werden könnten.

Es ist bekannt, dass es im atmosphärischen Geschehen neben den in dieser Arbeit untersuchten „einfachen“, vicinalen Hydroxyalkylnitraten eine Reihe Verbindungen gibt, welche neben der Hydroxy- und Nitratgruppe weitere Funktionalitäten aufweisen. Durch die Kombination von charakteristischen Massenspuren kann die Selektivität der Auswertung weiter erhöht werden. Abbildung 9.4 ist auf der linken Seite der Ausschnitt eines HRGC/ECNI-MSD (SIM m/z 46) Chromatogramms dargestellt. Auf der rechten Seite ist die Massenspur m/z 89 dargestellt, welche charakteristisch für C4-Hydroxyalkylnitrate ist (siehe Kapitel 4). Deutlich ist eine Differenz der Signalintensitäten von 3OH2C4 I und 3OH2C4 II in den beiden Darstellungen zu beobachten. Im Chromatogramm der Massenspur m/z 46 kommt es zur Überlagerung von 3OH2C4 I mit einem C5 Hydroxyalkylnitrat (2M2OH3C4). Durch die Kombination der beiden Massenspuren ist neben einer Zuordnung der Signale auch eine Abschätzung der relativen Signalanteile möglich.

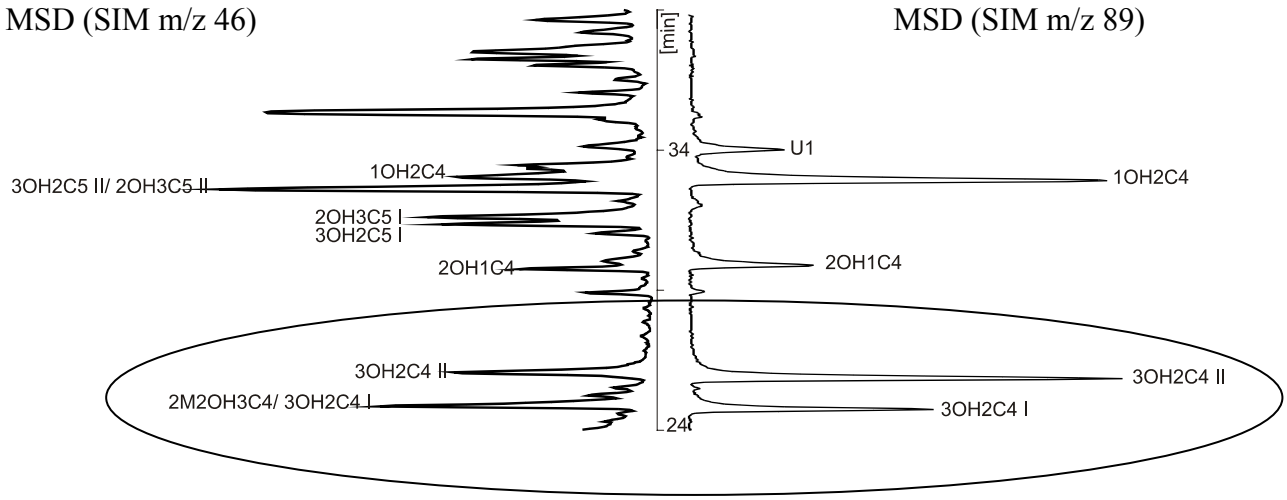


Abbildung 9.4: HRGC(VF1701)/ECNI-MSD Chromatogramm:
Ausschnitt der Luftprobe Madeira Luftprobe MusT
Links: Darstellung der Massenspuren m/z 46
Rechts: Darstellung der Massenspuren m/z 89 (C4-Alkoxyfragmente)

Die Optimierung der einzelnen Teilschritte zur Analytik von Luftproben führt zu qualitativ hochwertigen Messdaten. Diese sind Vorraussetzung für eine sinnvolle Interpretation von Belastungsmustern in Luftproben. In den folgenden Kapiteln werden Luftproben mit unterschiedlichen Eintragsquellen gegenübergestellt und Verhaltensmuster der Hydroxyalkylnitrate herausgearbeitet.

9.2 Kapillar-GC-ECNI-MS Analytik der Luftproben

Im ersten Abschnitt der vorliegenden Arbeit wurden durch die Darstellung und eindeutigen Identifizierung der reinen Referenzverbindungen die Voraussetzungen für die Analytik von Hydroxyalkylnitraten geschaffen. Nach Erweiterung des Kenntnisstandes hinsichtlich des physikalisch-chemischen Verhaltens der Verbindungen sowie den Fortschritten hinsichtlich der chromatographischen Analysebedingungen sollte der Fokus weiterführender Arbeiten auf die Optimierung der Probenahme- und Aufarbeitungsbedingungen für Hydroxyalkylnitrate gerichtet werden. Wie sich im Verlauf dieser Arbeit mehrfach gezeigt hat, weichen die polaren Nitrooxyalkanole in ihrem Verhalten deutlich von den anderen Vertretern der Organonitratfamilie ab.
Obwohl die Bedingungen der Luftprobenahme auf Madeira nicht für Hydroxyalkylnitrate optimiert waren, bietet sich die Probenserie an, eine Abschätzung zum Verhalten der Stoffklasse in Abhängigkeit unterschiedlicher Einflussfaktoren zu erhalten.
Mustervergleiche in Verbindung mit den Erkenntnissen der vorangegangenen Kapitel erlauben eine Interpretation der Eintrags- und Austragswegen und tragen somit zum allgemeinen Verständnis der Relevanz von Hydroxyalkylnitraten im globalen Atmosphärengeschehen beiträgt

Die Referenzluftproben unterlagen in der gaschromatographischen Auftrennung und der nachfolgenden massenspektrometrischen Detektion einer Reihe praktischer und organisatorischer Einschränkungen. Hierdurch erklärt sich unter anderem die Verwendung der semi-optimalen VF 1701-Kapillarsäule.
Diese für Hydroxyalkylnitrate nicht ganz optimalen Trennbedingungen führen neben Peakverbreiterungen vor allem zu unerwünschten Koelutionen von Schlüsselverbindungen.
Prominentestes Beispiel für diese Überlagerungen auf der verwendeten VF1701 MS-Kapillarsäule sind in Abbildung 9.5b die Signale von 3OH2C4 II und 1OH2C3. Bei diesen beiden Verbindungen handelt es sich um Hauptkomponenten der Hydroxyalkylnitrate in Luftproben. Für eine Quantifizierung der Verbindungen war die Separierung der Signale bisher unumgänglich. Während O'Brien die Koelution von 3OH2C4 II mit 1OH2C3 unerwähnt lässt und lediglich 1OH2C3 quantitativ zitiert [O'Brien 1995, O'Brien 1997], vermeidet Kastler die Signalüberlappung durch Kopplung mit einem zweiten Trennsystem [Kastler 1999b]. Keiner der beiden Ansätze kam im vorliegenden Fall in Frage.

An diesem Beispiel kann einmal mehr die Bedeutung und der Vorteil des Massenspektrometers als selektiver Detektor für Hydroxyalkylnitrate dargestellt werden. Über die Messung charakteristischer Fragmentmassenspuren [M-46] ist die (C_n)-bezogene Aufgliederung der Signale im Anschluss an das Trennverfahren auf der Kapillarsäule möglich. Diese Messtechnik erlaubt es, trotz Koelution, Aussagen über den Anteil von 3OH2C4 II bzw. 1OH2C3 am Gesamtsignal und somit Aussagen über den relativen Gehalt in der Probe zu machen.

Am vorliegenden Problemfall 3OH2C4 II/ 1OH2C3 soll diese Auswertemethode nochmals demonstriert werden.

Hierzu sind in Abbildung 9.5 charakteristische Massenspuren von Alkoxyfragmenten sowie die Massenspur m/z= 46 der Referenzprobe L14 dargestellt.

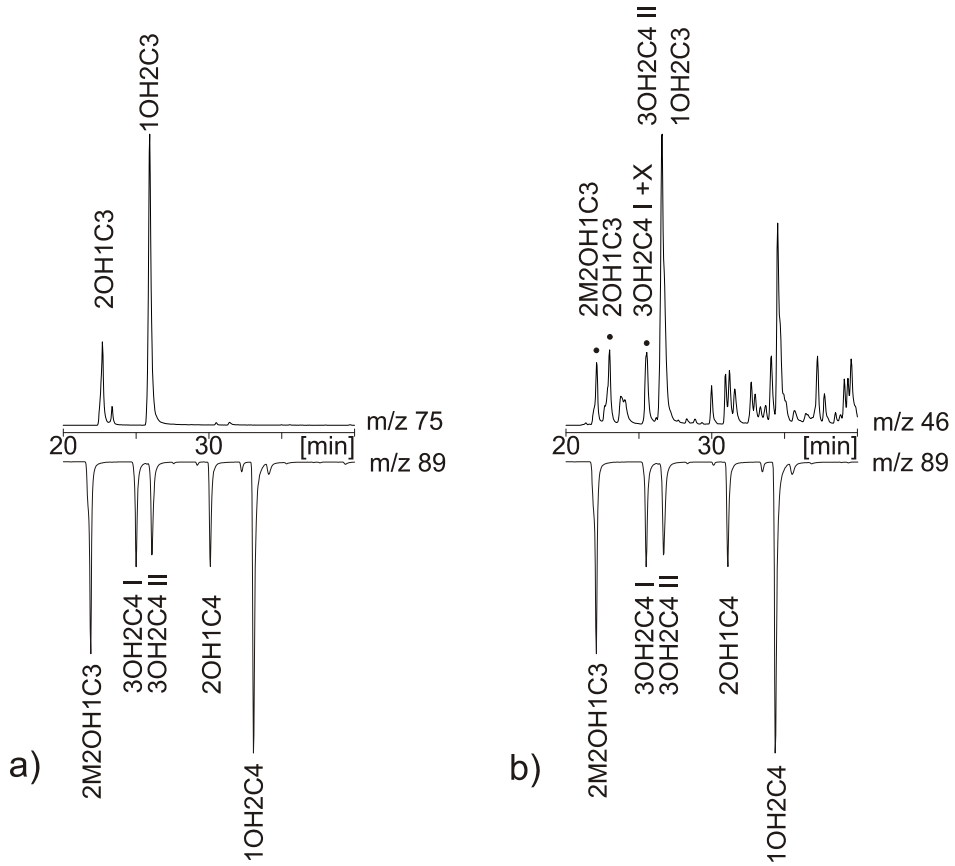


Abbildung 9.5: HRGC(VF1701)/MSD (ECNI) (Ausschnitt) der Ulmer Luftprobe L14
a) Gegenüberstellung der Massenspuren m/z 75 (C3-Alkoxyfragmente) mit m/z 89 (C4-Alkoxyfragmente)
b) Gegenüberstellung der Massenspuren m/z 89 (C4-Alkoxyfragmente) mit der für die Familie der Organonitrate allgemein gültigen Massenspur m/z 46

In Abbildung 9.5b ist die herkömmliche Darstellung der für Organonitrate charakteristischen Spur m/z 46 der Luftprobe L14 zu sehen. Durch Retentionszeitvergleich mit Referenzverbindungen von 3OH2C4 II und 1OH2C3 kann an entsprechender Stelle ein sich überlappendes Signal identifiziert werden, welches jedoch keinerlei Rückschlüsse auf Mengenverhältnisse zulässt bzw. eine Aussage über das Vorhandensein beider Komponenten erlaubt. Hierfür sind im linken Teil der Abbildung die Chromatogramme der Massenspuren m/z 75 und m/z 89 gegeneinander aufgetragen. Diese entsprechen den Alkoxyfragmentspuren der C3- bzw. C4-Hydroxyalkylnitrate aus L14. Sowohl 1OH2C3 wie auch 3OH2C4 II können unabhängig von einander zweifelsfrei identifiziert werden.

Zudem zeigt 2M2OH1C3 in Abbildung 9.5 bei m/z 89 ein deutlich stärkeres Signal als 3OH2C4 I. In der Darstellung mit m/z 46 finden sich an entsprechenden Stellen im Chromatogramm zwei nahezu gleich große Signale. Dies spricht dafür, dass 3OH2C4 I ebenfalls mit einer weiteren Verbindung koeluiert. Tatsächlich kann durch weitere Auswertung der Einzelspektren bzw. weiterer Alkoxyfragmentspuren die Überlagerung von 3OH2C4 I mit 2M2OH3C4 festgestellt werden. Für eine Bestimmung der absoluten Gehalte bietet sich die quantitative Auswertung der Standards in der Kohlenstoffbezogenen Alkoxyfragmentspur an. Ein Vergleich von absoluten Signalen auf Grund unterschiedlicher Responsefaktoren nicht sinnvoll. Die relativen Verhältnisse innerhalb einer Alkoxyfragmentspur ermöglichen jedoch weitere Rückschlüsse für die Interpretation der Signale im Gesamtchromatogramm der Massenspur m/z 46.

In Abbildung 9.6 wird für die Kohlenstoffzahl 5 ein weiteres Beispiel für die Auswertung von HRGC/ECNI-MSD Chromatogrammen über Alkoxyfragmentspuren gegeben. Während die Massenspur m/z 103 charakteristisch für gesättigte Hydroxyalkylnitrate mit einem Molekülgerüst von 5 Kohlenstoffatomen ist, steht die Massenspur m/z 101 für ungesättigte C5-Hydroxyalkylnitrate. Hierbei handelt es sich vor allem um Reaktionsprodukte aus dem zweifach ungesättigten Isopren (C_5H_8), welches einen Hauptemittenten in der Gruppe der biogenen Alkene darstellt. Verbindungen, welche die Massenspur m/z 103 bilden, weisen im Allgemeinen auch ein Signal bei m/z 101 auf, welches jedoch deutlich schwächer ausgeprägt ist. Bei m/z 101 handelt es sich um eine zusätzliche Abspaltung von 2 H-Atomen aus dem Fragment m/z 103 zur Fragmentstabilisierung (siehe Kapitel 4.2). Somit kann im Chromatogramm der Massenspur m/z 101 nicht zwangsläufig jedem Signal eine ungesättigte C5-Verbindung zugeordnet werden. Auf der gewählten Trennsäule kommt es zudem zu

thermischer Zersetzung von längerkettigen Verbindungen, wie beispielsweise von ausgewählten Monoterpenhydroxynitraten. Hierbei kommt es ebenfalls zur Bildung von ungesättigten C5-Alkoxyfragmentionen, welche in Abbildung 9.6 hinter den intensitätsschwachen Signalen vermutet werden können.

Dennoch ist auch hier die Aufgliederung der m/z 46 Signale in die entsprechenden Alkoxyfragmentspuren sehr hilfreich für eine Identifizierung. Die überlagerten Signale von 1OH2C5 und 2OH1Cycl5 könne durch Aufgliederung in die entsprechenden Alkoxyfragmentspuren separat dargestellt werden.

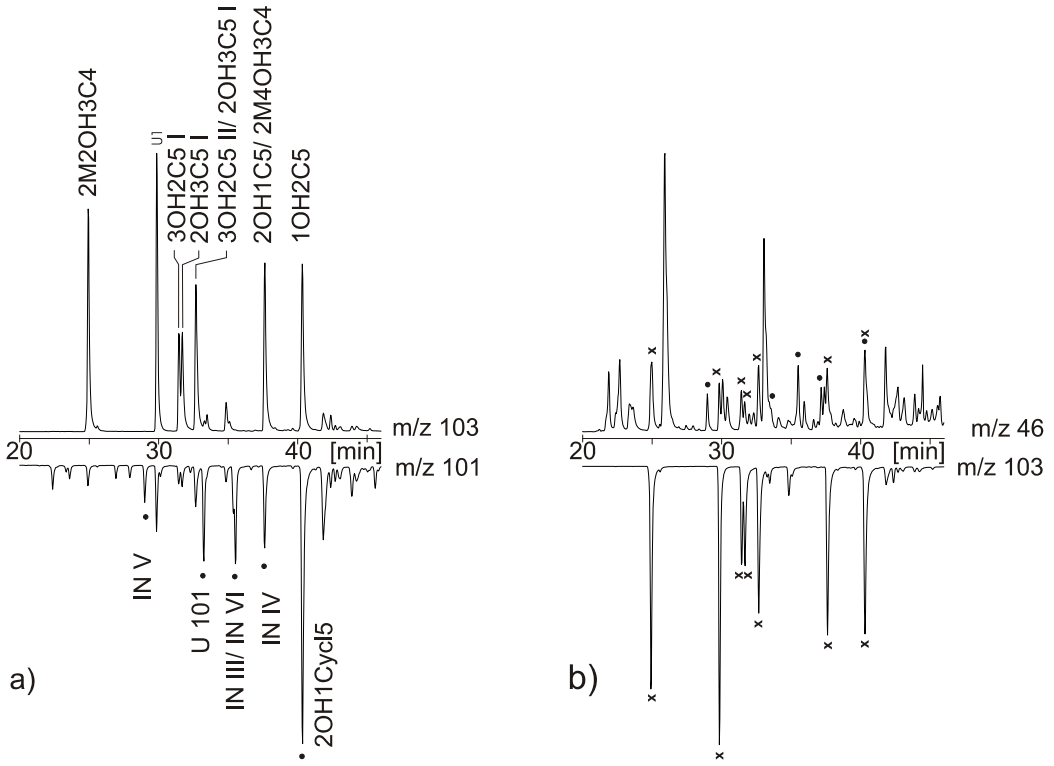


Abbildung 9.6: HRGC(VF1701)/MSD (ECNI) (Ausschnitt) der Ulmer Luftprobe L14

a) Gegenüberstellung der Massenspuren m/z 103 (gesättigte C5-Alkoxy-fragmente) mit m/z 101 (ungesättigte C5-Alkoxyfragmente)

b) Gegenüberstellung der Massenspur m/z 103 (gesättigte C5-Alkoxy-fragmente) mit der für die Familie der Organonitrate allgemeingültige Massenspur m/z 46

Bei der Koelution von 2OH1C5 und 2M4OH3C4 gelangt jedoch auch diese Auswertemethode an ihre Grenzen – eine Gehaltsbestimmung der Einzelkomponenten kann auf Grund der gleichen Alkoxyfragmentbildung mit den gewählten Trennbedingungen nicht erzielt werden. Hier bleibt nur ein Wechsel der Trennbedingungen.

Obwohl die weitere Aufteilung des Chromatogramms mit der Massenspur m/z 46 in die Kohlenstoffzahl-Spuren viele Vorteile für eine differenzierte Auswertung mit sich bringt, kann auf eine Gesamtbetrachtung aller Organonitrat-Signale im Kollektiv, wie es durch Darstellung der Massenspur m/z 46 erfolgt, nicht verzichtet werden.
Das Verhältnis einzelner Verbindungen, wie beispielsweise der cis-/trans Isomere, gibt tiefgreifende Einblicke in das molekülspezifische Verhalten unter atmosphärischen Bedingungen.
Für 2-Hydroxy-1-nitrooxy-ethan (2OH1C2), eine der 5 Hauptkomponenten, gibt es keine Verbindung mit gleicher Alkoxyfragmentspur. Erst der relative Vergleich zu weiteren Verbindungen wie beispielsweise 1-Hydroxy-2-nitrooxy-propan (1OH2C3) und 1-Hydroxy-2-nitrooxy-butan (1OH2C4) gibt Auskunft über die Präsenz der Verbindung im Kollektiv der Hydroxyalkylnitrate.

Die Darstellung von HRGC/ECNI-MSD Chromatogrammen (SIM m/z 46) mit Beschriftung der identifizierten Signale ist beim jetzigen Kenntnisstand nicht optimal für eine qualitative Auswertung, Diese klassische Darstellung erlaubt keine Aussage über den tatsächlichen Anteil koeluierender Verbindungen am Gesamtsignal. Trotzdem sollte auf diese Darstellung aus den oben angeführten Gründen sowie zum Vergleich mit früheren Messungen nicht verzichtet werden. Eine zusätzliche Darstellung der Alkoxyfragmentspuren der Hydroxyalkylnitrate nutzt eine weitere Selektivität des MSD aus. Trotz der effizienten Möglichkeiten zur Ausnutzung der massenspektrometrischen Fähigkeiten sollten es auch weiterhin Ziel sein, Koelutionen durch Messungen auf unterschiedlich funktionellen Phasen und durch Kopplung mehrerer Systeme zu minimieren.

Es gilt die einfache aber oft schwer zu erreichende Vorgabe der Analytik: Jede Erhöhung der Selektivität in der Stofftrennung erlaubt geringere Ansprüche an die Selektivität des Detektionsschrittes.

9.3 Übersicht über die ausgewerteten Luftproben

Für die Auswertung von Luftproben in Abhängigkeit von unterschiedlichen Faktoren wie Tag-/Nachtchemie, Eintragsquellen und Luftmassentransport wurden folgende Referenzproben ausgewählt:

Tabelle 9.1: Übersicht der Proben aus Madeira und Ulm sowie ihre Charakteristika

Name	Probeort	Zeit	Charakteristik	Volumen [m³]
Pico TN	Pico do Arieiro	Tag+Nacht	Freie Troposphäre	500
MusT	Naturkundl. Museum	Tag	Stadtluft	155
KusT	Meeresbiolog. Institut	Tag	Marine Luft	225
KusN	Meeresbiolol. Institut	Nacht	Urbane Luft	225
EcoT	Ecological Station	Tag	Waldluft urban	201
EcoN	Ecological Station	Nacht	Waldluft	212
L14	Universität Ulm	Tag	Winter (30.1.06)	200

Das Sammelvolumen der Probe PicoTN ist mit 500 m³ deutlich erhöht. Der Grund hierfür liegt in durchschnittlichen Gehalten der untersuchten Organonitrate in der freien Troposphäre, welche im unteren pptV Bereich zu vermuten sind.

Für die verwendeten Analysenmethoden und die damit verbundenen Nachweisgrenzen ist eine doppelte Anreicherung im Minimum unumgänglich.

Da die herangetragene, gealterte Luftmasse der freien Troposphäre sowohl den Reaktionsmechanismus der OH-Radikal geprägten Tagchemie sowie der NO_3-Radikal geprägten Nachtchemie durchlaufen hat, konnte das Zeitfenster der Probenahme hierbei jedoch ohne Einschränkung auf 24 Stunden ausgeweitet werden.

Tabelle 9.2: Übersicht der Probenahmebedingungen für die Probenserie Madeira

Name	**Ort**	**Datum**	**Zeitraum** [Uhrzeit]	**Vol.** [m^3]	**Temp.** [˚C]	**p** [mbar]	**Bewölk.** [/8]	**Wind**
MusT	Museum Funchal	22.06.05	11-21	155	23	945	7	SW/NO
KüsT	Meeresbiol. Institut	18.06.05	8-21	201	20-31	947	7	SW/NO
KüsN	Meeresbiol. Institut	17.06.05	0-8	225	22	953	0	NO
EcoT	Ecolog. Park	23.06.05	11-22	201	23	958	0	NO/SW
EcoN	Ecolog. Park	24.06.05	2-10	212	19	961	0	NO
PicoTN	Pico do Ariero	24.06.05	11-9	500	15-23	1021	1	W/NW

9.4 Luftmassen aus Ulm/Zentraleuropa und Madeira/Nordost-Atlantik im Mustervergleich

In Kapitel 9.2 wurde anschaulich die Bedeutung der Auswertung über charakteristische, Kohlenstoffzahlbezogenen Alkoxyfragmentspuren für die geschildert. Im Folgenden wird dies für die 7 ausgewählten Referenzluftproben detailliert durchgeführt. Die Diskussion von Belastungsmustern auf Grundlage der klassischen Massenspur m/z 46, welche die Nitrooxygruppe in den Organonitraten detektiert, erfolgt im Anschluss in Kapitel 9.4.

Nitrooxyethanol (2OH1C2) stellt mit seinem Molekülgerüst aus 2 Kohlenstoffatomen das kleinste Hydroxyalkylnitrat dar. Die Diskussion über relative 2OH1C2-Gehalte in den Proben erfolgt über die klassische Darstellung in Kapitel 9.4.

Der Ist-Zustand von Verbindungen in realen Luftproben wird maßgeblich durch 3 Faktoren bestimmt. Zum einen sind die absoluten Signalintensitäten abhängig vom Gehalt der Vorläufersubstanzen. Zum anderen werden sowohl die absoluten wie auch die relativen Signalintensitäten durch die Geschwindigkeitskonstanten der Bildungs- bzw. Abbau- und Austragswege bestimmt. Für die vicinalen Hydroxyalkylnitrate wurden diese in Kapitel 1 vorgestellt und diskutiert. Wie gezeigt wurde, können durch Kammerexperimente und Modellierung eine Vielzahl von Reaktionskonstanten ermittelt werden.
Eine unzureichende Darstellung der troposhärischen Realbedingungen kann jedoch leicht zur Verfälschungen der Reaktionsschritte und somit zu einer beachtlichen Unsicherheit der Messgrößen führen [Berndt 1995, Hjorth 1990]. Hinzu kommt die Schwierigkeit der Gewichtung einzelner Faktoren für Modelierungsansätze. Letztendlich kann nur über den Abgleich mit realen Belastungsmustern eine zuverlässige Abschätzung über das Vorkommen und Verhalten ausgewählter Verbindungen getroffen werden. Im Folgenden werden die Ist-Zustände der vicinalen Hydroxyalkylnitrate in Luftmassen aus Ulm/Zentraleuropa und Madeira/Nordost-Atlantik in Abhängigkeit von der Molekülgröße (C3-C8) dargestellt und diskutiert.

9.4.1 C3- Hydroxyalkylnitrate in Luftmassen aus Ulm/Zentraleuropa und Madeira/Nordost-Atlantik

Aus der atmosphärischen Umsetzung von Propen resultieren die zwei vicinale Hydroxyalkylnitrate 1-Nitrooxy-2-propanol (2OH1C3) und 2-Nitrooxy-1-propanol (1OH2C3). Wie bereits in Kapitel 6 und 7 gezeigt werden konnte, bildet sich bevorzugt 1OH2C3. Eine durchschnittliche troposherische Lebensdauer von 3,4 Tagen gegenüber 4,4 Tagen von 2OH1C3 führt zu der Annahme, dass mit einer Abreicherung von 1OH2C3 in gealterten Luftmassen zu rechnen ist. Dies kann in Abbildung 9.7 jedoch nicht bestätigt werden. Das Verhältnis der beiden Verbindungen scheint in allen Proben nahezu gleich zu sein, lediglich in der Probe KusT könnte ein zu Gunsten von 1OH2C3 verschobenes Signalverhältnis vermutet werden.
Auffällig sind die extrem geringen Gehalte für die Madeira Stadtluftprobe MusT. Starker Kraftfahrzeugverkehr, welcher im Zentrum Funchals vorherrscht, führt allgemein zu hohen Emissionen der kurzkettigen Alkene, sodass mit einem extrem hohen Gehalt in dieser Probe gerechnet wurde. Jedoch liegen die ermittelten Gehalte im Bereich der Reinluftprobe PicoTN. Eine Erklärung könnte im abweichenden Kraftstoffverbrauch auf Madeira gesucht werden. Da vornehmlich Dieselkraftstoff getankt wird, kann es zur Verschiebung der Alkenspitzen hin zu den längerkettigen Vertretern kommen. Dennoch sollte die Signalstärke im Minimum im Bereich der Landprobe ohne Eintrag durch direkten Strassenverkehr (EcoT) liegen.

Für die Ulmer Winterluftprobe L14 findet sich im Gegensatz hierzu ein sehr hohes relatives Signal, welches um den Faktor 100 größer als der Durchschnitt ist. Dies kann nur teilweise durch die lokale Eintragsquelle Autoverkehr erklärt werden. Vielmehr kann vermutet werden, dass sich durch die hohe Intensität die verbesserten Bedingungen angefangen vom Adorbens-clean-up bis hin zur Analysedauer (Probenahme, Aufarbeitung, Vortrennung, Messung) widerspiegeln.

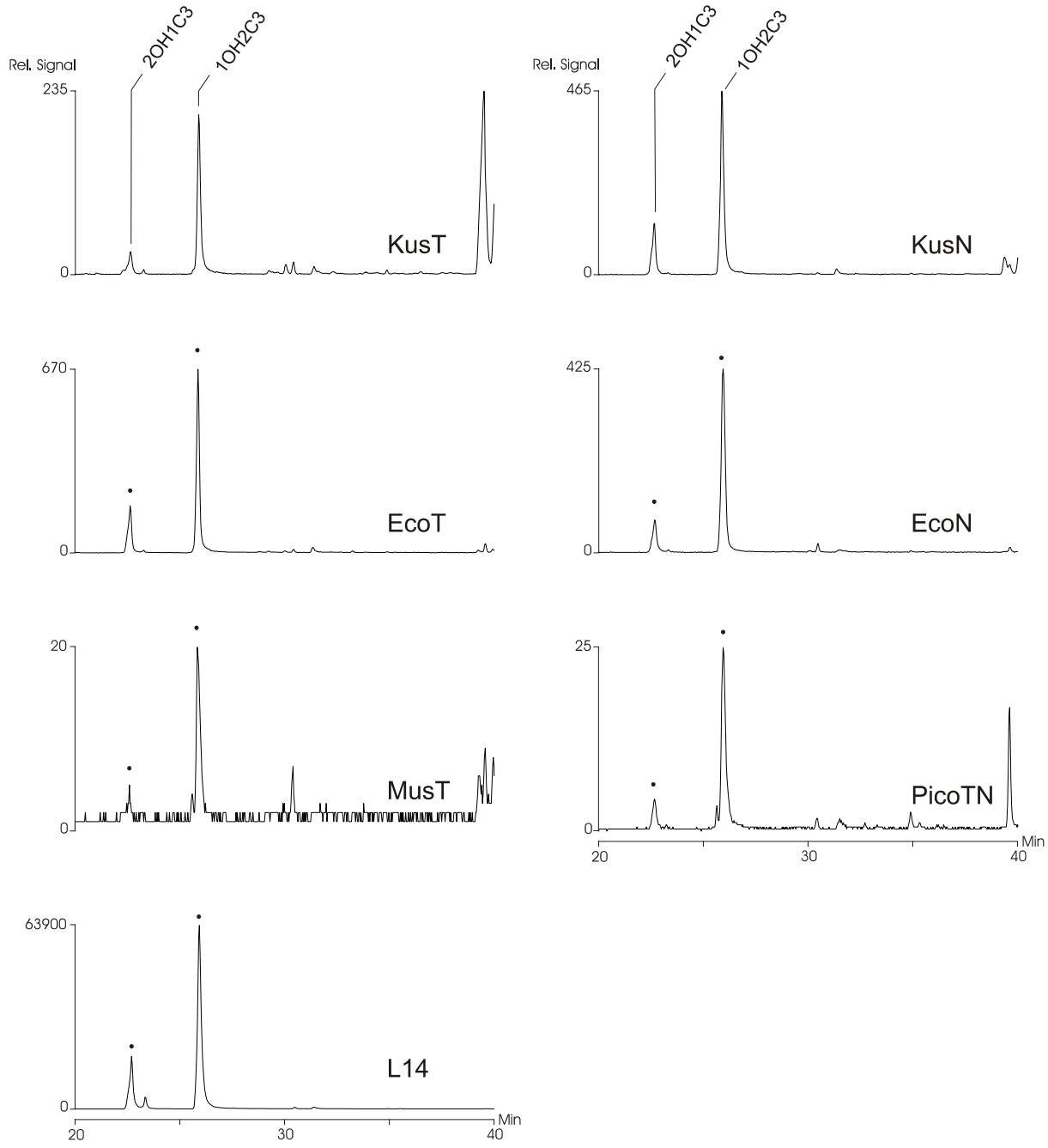


Abbildung 9.7: HRGC (VF1701)/MSD (ECNI) (SIM m/z 75):
Überblick über die C3-Hydroxyalkylnitratfraktionen der Ulm- und Madeira Referenzluftproben, aufgenommen mit der für C3-Hydroxyalkylnitrate charakteristischen [M-46] Massenspur, rechnerisch normiert auf gleiches Luftaliquot (6,2 m³)
Daten zu den Proben siehe Tabelle 9.1

9.4.2 C4-Hydroxyalkylnitrate in Luftmassen aus Ulm/Zentraleuropa und Madeira/Nordost-Atlantik

Für den C4-Bereich der Hydroxyalkylnitrate kommen 4 Alkene als Vorläufermoleküle in betracht (siehe auch Abb. 5.12). Neben den 4 unverzweigten Produkten aus 1- bzw. 2-Buten muss auch mit der Bildung von mindestens einer verzweigten Verbindung, 2M2OH1C3, gerechnet werden.

Tabelle 9.3: Hauptvertreter der aliphatischen C4-Alkene sowie die daraus resultierenden Hydroxyalkylnitrate, welche als Referenzverbindungen synthetisiert wurden.

Alken	Hydroxyalkylnitrat	Kurznomenklatur
1-Buten	1-Nitrooxy-2-butanol	2OH1C4
	2-Nitrooxy-1-butanol	1OH2C4
Cis-/trans-2-Buten	2-Nitrooxy-3-butanol	3OH2C4 I/II*
	3-Nitrooxy-2-butanol	2OH3C4 I/II*
2-Methyl-1-propen	2-Methyl-1-nitrooxy-2-butanol	2M2OH1C3

* I/II sind Diastereomere

Wie bereits in Kapitel 6 dargelegt wurde, bildet sich aus 2-Methyl-1-propen lediglich die Verbindung mit endständiger Nitratgruppe. Der Angriff des OH-Radikals auf das endständige Kohlenstoffatom ist hinsichtlich der Stabilität des sich bildenden Peroxyradikals zwar bevorzugt, jedoch kann die sterische Hinderung durch die Methylverzweigung dafür verantwortlich gemacht werden, dass keine Umsetzung zum 2M1OH2C3 erfolgt.

In Abbildung 9.8 kann bei allen Referenzproben neben den 5 zu erwartenden Signalen ein weiteres Signal U1 beobachtet werden. Dessen Identität ist bisher nicht geklärt, auf Grund des Retentionsverhaltens könnte es sich um eine Verbindung mit endständiger OH-Gruppe wie beispielsweise, 4OH2C4 oder 4OH1C4 handeln. Die Bildung dieser nicht-vicinalen Verbindungen konnte bisher nicht schlüssig erklärt werden, stabilisierende Umlagerungsreaktionen wie beispielsweise [1,5]-H-Verschiebungen kommen auf Grund der geringen Molekülgröße nicht in Frage. Dennoch muss mit ihrem Vorkommen gerechnet werden [Treves 2003].

Bei gaschromatographischen Untersuchung von Luftproben auf einer DB 1701–Kapillarsäule wurde ein Signal mit ähnlichem Retentionsverhalten in Bezug auf 2OH1C4/1OH2C4 als 4OH2C4 identifiziert [Fischer 1999]. Eine Überprüfung der Zuordnung konnte auf Grund der fehlenden Referenzverbindung nicht erfolgen. Als weitere nicht vicinale Verbindung wird von Fischer 3OH1C4 zugeordnet und quantifiziert.

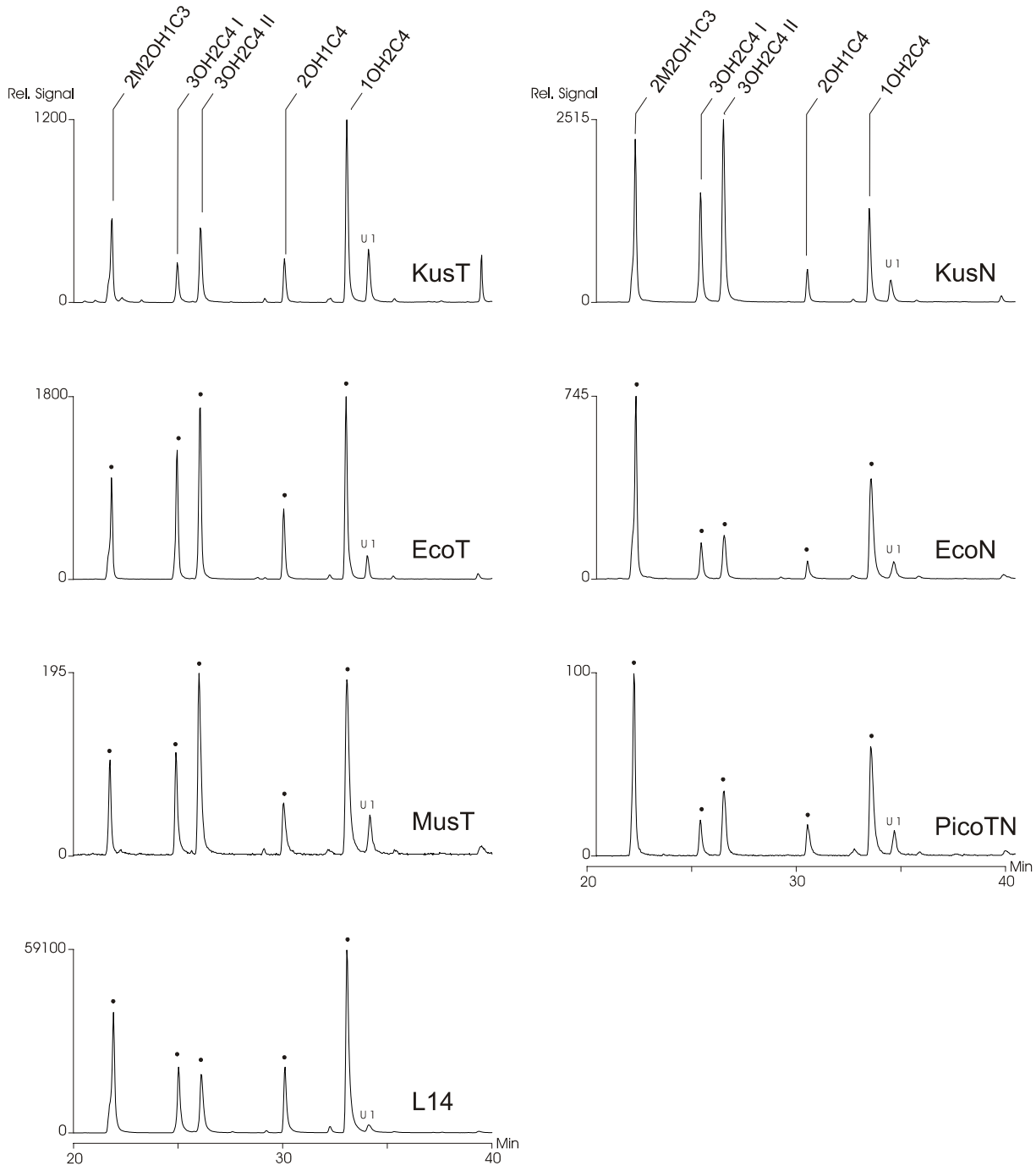


Abbildung 9.8: HRGC (VF1701)/MSD(ECNI) (SIM m/z 89):
Überblick über die C4-Hydroxyalkylnitratfraktionen der Ulm- und Madeira-Referenzluftproben, aufgenommen mit der für C4-Hydroxyalkylnitrate charakteristischen [M-46] Massenspur, rechnerisch normiert auf gleiches Luftaliquot (6,2 m³)
Daten zu den Proben siehe Tabelle 9.1

Durch Vergleiche des Retentionsverhaltens müsste es sich im Chromatogramm L14 in Abbildung 9.8 um das schwache Signal zwischen 2OH1C4 und 1OH2C4 handeln. Angaben von Fischer zufolge liegt der Gehalt für 3OH1C4 in Ulmer Luftproben im gleichen Bereich von 2OH1C4. Diese Beobachtung kann auch durch Überprüfung weiterer Ulmer Luftproben nicht nachvollzogen werden. Da Fischer lediglich über Retentionszeitvergleich und Chromatogramme der Massenspur m/z 46 zuordnet, ist die Koelution mit einer unbekannten Organonitratverbindung wahrscheinlich. Durch die in dieser Arbeit angewandte Analyse von Luftproben über die für C4 Hydroxyalkylnitrate charakteristische Massenspur müssen die ermittelten Gehalte für 3OH1C4 stark in Frage gestellt werden.

In Kapitel 5.2 wurden sowohl die Muster von unterschiedlichen Kraftfahrzeugemissionen sowie Vergleiche zu Alkengehalten in Verdunstungsproben von Kraftstoffen vorgestellt. Abbildung 5.12 bestätigt die deutlich höheren Werte für 1-Buten und iso-Buten (2-Methyl-1-propen) in Automobilabgasen gegenüber den Werten für cis- und trans-2-Buten.

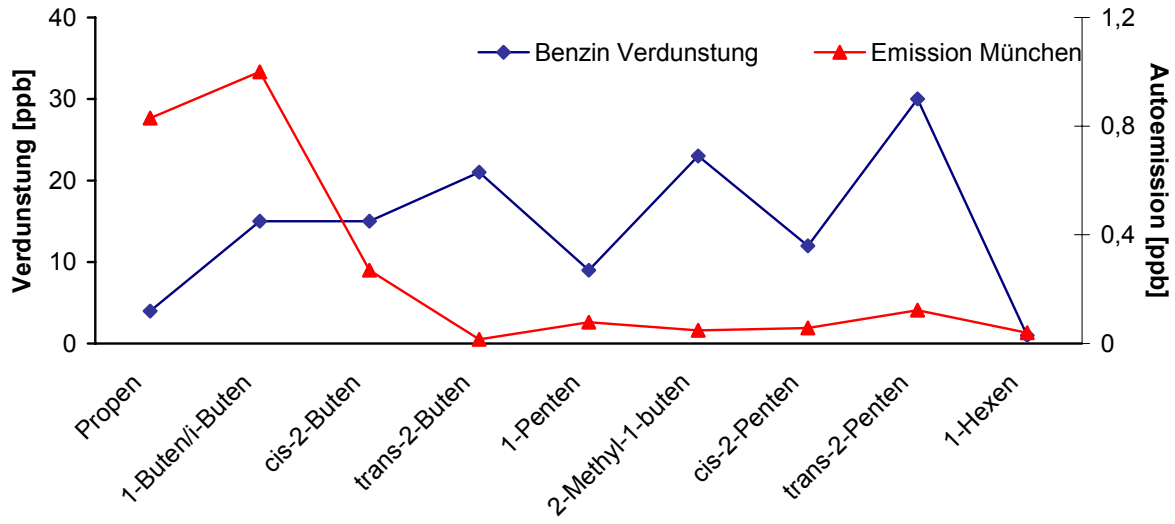


Abbildung 5.12: Vergleich der Alkengehalte in Verdunstungsproben des Benzin und in der Kraftfahrzeugemission [Mittermaier 2003, persönliche Mitteilung]

Das Chromatogramm der Referenzprobe L14 spiegelt ein durchschnittliches Muster der C4-Hydroxyalkylnitrate in einer Ulmer Tagesprobe wider. 1OH2C4 dominiert im relativen Signalverhältnis, wobei 2M2OH1C3 ebenfalls stark ausgeprägt ist. Dieses Verhalten lässt sich durch die Haupteintragsquelle der Vorläuferverbindungen in dieser Probe erklären. Der Alkeneintrag am Probenahmeort von L14 wird, wie bereits ausführlich beschrieben, vornehmlich durch die nahegelegenen Verkehrswege sowie weitflächige Stellplätze definiert.

Das dominante Auftreten von 1OH2C4 im Vergleich zu 2OH1C4 bestätigt Literaturangaben, welche eine Bildung der entsprechenden vicinalen Hydroxyalkylnitraten aus 1-Buten im Signalverhältnis von rund 1:2 beschreiben [Ballschmiter 2001] (siehe Kapitel 1, Tabelle 1.4). Ebenfalls im Einklang mit den dargestellten Alkengehalten steht das für L14 ermittelte Verhältnis der 3OH2C4-Isomere. Der Gehalt von 3OH2C4 I, gebildet aus cis-2-Buten, liegt leicht über dem Gehalt von 3OH2C4 II, welches aus trans-2-Buten gebildet wird.
Das Belastungsmuster der C4-Hydroxyalkylnitrate der Tagprobe MusT aus der Madeira-Probenserie sollte denen der Ulmer Probe L14 entsprechen. Die Probe MusT wurde im Innenhof eines Museums im Zentrum der Hauptstadt Funchal gesammelt. Neben einer verstärkten Isopren bzw. Terpenemission durch unterschiedliche Kräuterpflanzen, welche im Innenhof angepflanzt wurden, wird der Alkeneintrag hauptsächlich durch Abgas- bzw-Verdunstungsemission von Kraftfahrzeugen dominiert. Auch hier kann wie zu erwarten ein ausgeprägtes Signal für 1OH2C4 beobachtet werden. Im Gegensatz zu L14 liegen die Gehalte der 3OH2C4–Isomeren im gleichen Gehaltsbereich wie 1-Buten/iso-Buten. Eine Erklärung hierfür könnte das vorherrschende Klima in Kombination mit Abbildung 5.12 liefern. Bei einer durchschnittlichen Aussentemperatur von 23°C muss bei MusT im Vergleich zur Winterprobe L14 (-4°C) mit einem deutlich erhöhten Eintrag durch Verdunstungsemission gerechnet werden.

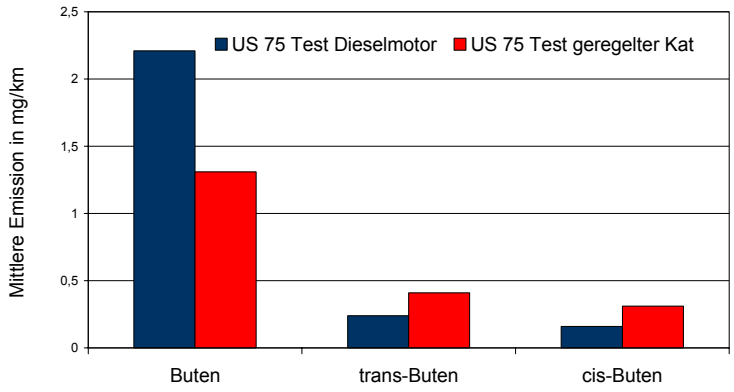


Abbildung 9.9: Vergleich der C4-Alkengehalte in der Kraftfahrzeugemission von Dieselfahrzeugen im Vergleich zu Benzinfahrzeugen mit geregeltem Katalysator [Schmitz 1999]

Neben den Isopren- bzw. Terpeneinträgen durch die Vegetation am Probenahmeort wird das Hydroxyalkylnitratmuster der Madeiraprobe EcoT und vor allem durch die Hanglage oberhalb der Stadt Funchal geprägt. Der landeinwärts gerichtete Wind transportiert tagsüber die belastete Stadtluft in Richtung des Ecologischen Park, welcher ca. 8 km nördlich der

Hauptstadt in einer Höhe von 900 m über dem Meeresspiegel liegt. Das Belastungsmuster von EcoT sollte somit dem Trend von MusT entsprechen, was beim Vergleich der Chromatogramme EcoT und MusT in Abbildung 9.8 bestätigt werden kann.
Eine weitere Tagprobe wird im Chromatogramm KusT dargestellt. In den vom Meer herangetragenen Luftmassen dominiert wie bei den anderen Tagproben die Verbindung 1OH2C4. Auffällig ist hier das verstärkte Auftreten der unbekannten Verbindung U1. Dies spricht eher gegen eine Zuordnung als nicht-vicinales Hydroxyalkylnitrat wie eingangs vermutet wurde. Das untersuchte Luftaliquot sollte im Vergleich zu MusT und EcoT auf Grund der Meeresoberfläche einen deutlich höheren Gehalt an Chloratomen sowie eine höhere Luftfeuchtigkeit aufweisen. Im Vergleich der Reaktionskoeffizienten von 1OH2C4, 1OH3C4 und 3OH1C4 mit Cl-Atomen sowie weiteren Indikatorgrößen in Tabelle 9.4 zeigt sich, dass das Verhältnis 1OH2C4/U1 in KusT auffällig klein sein sollte – das Gegenteil ist in der Probe der Fall. Die Identität von U1 bleibt somit bis auf weiteres ungeklärt.

Tabelle 9.4: Henry- und Reaktionskonstanten ausgewählter Hydroxyalkylnitrate [Treves 2002]

Verbindung	$H(x10^{-3})$ [M atm^{-}1]	$k_{wd}(x10^{-6})$ [s^{-}1]	$k_{Cl}(x10^{-10})$ [cm³ molecule^{-1}s^{-1}]	$k_{OH}(x10^{-11})$ [cm³ molecule^{-1}s^{-1}]
1OH2C4	8,9	1,70	0,98	0,74
2OH1C4	9,0	1,70	0,87	0,70
1OH3C4	14,0	2,40	1,39	1,19
3OH1C4	13,6	2,40	1,40	1,04

Die Madeiraproben KusN und EcoN haben eine wichtige gemeinsame Charakteristik: Bei beiden Proben wurden Luftmassen beprobt, welche durch die Reaktionszyklen der Nachtchemie geprägt sein sollten. In den atmosphärischen Vorgängen der Tagchemie bildet der Angriff durch OH-Radikale den initialen Schritt zur Bildung von Hydroxyalkylnitraten. Nach Sonnenuntergang nimmt die OH-Radikalkonzentration stark ab und Angriffe durch NO_3-Radikale übernehmen die dominierende Rolle im Reaktionsnetz.
Auch die Probe Pico TN sollte auf Grund der Probenahmedauer von 24 Stunden unter anderem durch die Reaktionszyklen der Nachtchemie geprägt sein. Während in semi-belasteter, kontinentaler Luft durchschnittliche NO_3 Gehalte von bis zu 40 ppt gemessen wurden, liegt die durchschnittliche NO_3 Konzentration in unbelasteter, mariner Luft lediglich im Bereich von 1-5 ppt [Allan 2000].

Die Probe Pico TN sollte somit deutlich weniger „Nachtrend“ aufweisen als die beiden reinen Nachtproben KusN und EcoN.

Nur wenig ist bisher über die Bildung von Hydroxyalkylnitraten während der Nachtstunden bekannt, es kann aber davon ausgegangen werden, dass zu dieser Tageszeit die Umsetzung von kurzkettigen Alkenen zu Hydroxyalkylnitraten lediglich eine untergeordnete Rolle spielt (siehe Kapitel 1). Die Belastungsmuster sollten somit das Tageprofil widerspiegeln, welches durch unterschiedliche Geschwindigkeiten im Austrag und Abbau der Verbindungen variiert wird. Bei beiden Nachtproben sowie bei der 24-Stunden Probe PicoTN verlagert sich der Signalschwerpunkt von 1OH2C4 hin zu 2M2OH1C3. Es ist bekannt, dass der Abbau sowie der Austrag durch nasse Deposition von Hydroxyalkylnitraten zunimmt, je weiter außen sich die funktionellen Gruppen im Molekül befinden [Treves 2003]. Das Belastungsmuster in allen drei Chromatogrammen in Abbildung 9.4 entspricht somit den Erwartungen. Die starke Präsenz von 3OH2C4 I/ II in KusN lässt sich analog zur Probe EcoT erläutern. Während der landeinwärts gerichtete Wind tagsüber die belastete Stadtluft aus Funchal ins Landesinnere (EcoT) transportiert, dreht sich der Wind nachts seewärts. Die belastete Stadtluft wird zur Küste transportiert, wo sich das Meeresbiologische Institut (KusT/ KusN) befindet.

Die relativen Signalintensitäten in Abbildung 9.8 können für einen Überblick über die Gesamtbelastung mit C4-Hydroxyalkylnitraten herangezogen werden. Die herausragenden Stellungen von L14 hinsichtlich Unterschiede im Probenhandling wurden bereits bei der Betrachtung der C3-Verbindungen erläutert. Herausragend sind die geringen Gehalte der Stadtprobe MusT, welche im Bereich der Reinluftprobe Pico TN liegen.

Dieses Phänomen konnte ebenfalls bei der Betrachtung der C3-Hydroxyalkylnitrate beobachtet werden. In der Referenzprobe der Monoalkylnitrate liegen die Gehalte der kurzkettigen Organonitrate in der MusT-Probe ebenfalls unter den zu erwarteten Gehalten. Jedoch liegen die biogen eingetragenen, längerkettigen Verbindungen 1C8, 1C9 und 1C10 im zu erwartenden Gehaltsbereich [Eberhardt 2007]. Dies spricht gegen einen Fehler bei der Probenahme, vielmehr sollte eine Verfälschung der aufgearbeiteten Hydroxaylklnitratfraktion in Betracht gezogen werden.

Der Vergleich der Signalintensitäten von KusT zu KusN und EcoT zu EcoN zeigt unabhängig von den Musterveränderungen die unterschiedlichen Umwelteinflüsse. Die eher urban geprägten Proben EcoT und KusN weisen mehr als doppelt so hohe Gehalte an C4-Hydroxyalkylnitraten auf als die entsprechenden Gegenproben (KusT, EcoN).

9.4.3 C5-Hydroxyalkylnitrate in Luftmassen aus Ulm/Zentraleuropa und Madeira/Nordost-Atlantik

In Tabelle 9.5 sind die Hauptvertreter der C5-Alkene (siehe auch Tabelle 7.2) sowie die daraus gebildeten Referenzverbindungen zusammengefasst. Die Auswertung der für C5-Hydroxyalkylnitrat charakteristischen Massenspur in Abbildung 9.10 erfolgt lediglich für 8 der 11 vorhandenen Referenzverbindungen, da zum Zeitpunkt der Messungen auf der VF1701 MS Kapillarsäule keine eindeutige Zuordnung aller Referenzverbindungen möglich war.

Tabelle 9.5: Hauptvertreter der aliphatischen C5-Alkene sowie die daraus resultierenden Hydroxyalkylnitrate, welche als Referenzverbindungen synthetisiert wurden

Alken	Hydroxyalkylnitrat	Kurznomenklatur
1-Penten	1-Nitrooxy-2-pentanol	2OH1C5
	2-Nitrooxy-1-pentanol	1OH2C5
Cis-/trans-2-Penten	2-Nitrooxy-3-pentanol	3OH2C5 I/II*
	3-Nitrooxy-2-pentanol	2OH3C5 I/II*
2-Methyl-1-buten	2-Methyl-1-nitrooxy-2-butanol	2M2OH1C4 (U1)
	2-Methyl-2-nitrooxy-1-butanol	2M1OH2C4
2-Methyl-2-buten	2-Methyl-3-nitrooxy-2-butanol	2M2OH3C4
	2-Methyl-2-nitrooxy-3-butanol	2M3OH2C4
2-Methyl-3-buten	4-Methyl-2-nitrooxy-3-butanol	2M3OH4C4
	4-Methyl-3-nitrooxy-2-butanol	2M4OH3C4
	4-Nitrooxy-2-pentanol	4OH2C5

* I/II sind Diastereomere

In Kapitel 7.3 wurde das Belastungsmuster der Ulmer Luftprobe L14 für den Vergleich mit virtuellen und simulierten Benzinumsetzungen analysiert. Die Auswertung erfolgte über Messungen auf einem optimierten Säulentyp (VF1 MS) und zu einem Zeitpunkt, wo alle verfügbaren Referenzverbindungen aufgereinigt und eindeutig zugeordnet waren.

In Abbildung 7.7 konnten alle Signale für L14 zugeordnet werden. Ein Vergleich der Daten in Abbildung 9.10 gibt Anlass zur Annahme, dass es sich bei dem Signal U1 um 2M2OH1C4 handelt. Kein Rückschluss kann bezüglich der Identität von U2 und U3 gezogen werden. Das Auftreten von nicht-vicinalen Hydroxyalkylnitraten durch Umlagerungsreaktion wird mit zunehmender Molekülgrösse wahrscheinlicher. Die Zuordnung dieser Verbindungsklasse wurde in Kapitel 7.3 nicht weiter verfolgt, da hier lediglich die direkte Umsetzung von

Alkenen untersucht wurde. Eine Einordnung von U4 in diese Gruppe ist auf Grund des Retentionsverhaltens sehr wahrscheinlich. Für weitere Überlegungen ist das Vorliegen von Referenzverbindungen unumgänglich.

Der hohe Anteil an verzweigten Hydroxyalkylnitraten im Chromatogramm L14 in Abbildung 9.10 kann auf den verwendeten Kraftstoff im Umfeld des Probenahmeortes zurück geführt werden.

Die Überlagerung der Signale 2OH1C5 und 2M4OH3C4 führt zu einem ausgeglichenen Signalverhältnis mit 1OH2C5. Erst der Vergleich mit Messungen auf einem zweiten Trennsystem (Kapitel 7.3 Abbildung 7.7), welches in der Lage ist die koeluierenden Verbindungen zu trennen, führt zu dem für 2OH1C5/1OH2C5 erwarteten Signalverhältnis von 1/3 zu 2/3. Dieses findet sich auch erwartungsgemäß im Chromatogramm KusT, welches das Belastungsmuster der anlandigen, marin geprägten Luftmassen darstellt.

Der verstärkte Anteil der 3OH2C5/2OH3C5 Isomere in EcoT und MusT wird ebenfalls auf den Eintrag durch den Kraftfahrzeugverkehr zurückgeführt. Für eine Überprüfung dieser Aussage wäre ein Vergleich mit Simulationen von gängigen Kraftstoffen notwendig, welche in Madeira Einsatz finden. Diese Angaben liegen in der Literatur leider nicht vor, auch stand kein Benzin bzw. Dieselkraftstoff aus Madeira für Simulationsumsetzungen zur Verfügung.

Das Signalmuster in KusN, EcoN und PicoTN entspricht den Erwartungen und deckt sich mit Erklärungen, welche bereits bei der Diskussion der C4-Hydroxyalkylnitrate angeführt wurden.

Überraschend ist das extrem hohe relative Signal der Probe KusN. Im grafischen Vergleich aller Signale in der klassischen Darstellung in Kapitel 9.4 wird sich zeigen, ob hier ein selektiver Eintrag von C5-Verbindungen wahrscheinlich ist oder ob die Werte der Gesamtprobe im Durchschnitt deutlich über den Erwartungen liegen. Sollte dies der Fall sein, kann eine Verfälschung der Probe nicht ausgeschlossen werden.

Für MusT werden wie schon bei den C3- und C4-Hydroxyalkylnitraten sehr niedrige Signalintensitäten beobachtet. Der verstärkte Einsatz von Dieselkraftstoff an Stelle von Ottokraftstoffen kann im Bereich der C5-Hydroxyalkylnitrate nur noch teilweise eine Erklärung hierfür liefern. Da die Analyse der Monoalkylnitrate in der Probe MusT keine unerklärbar niedrigen Gehalten aufweist [Eberhardt 2007], kann eine Verfälschung der Probe durch Fehler beim Probenahmeverfahren bzw. beim Probentransport als unwahrscheinlich ausgeschlossen werden. Eine selektive Diskriminierung der Hydroxyalkylnitrate durch Fehler bei der HPLC-Auftrennung wird ebenfalls als unwahrscheinlich eingestuft, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

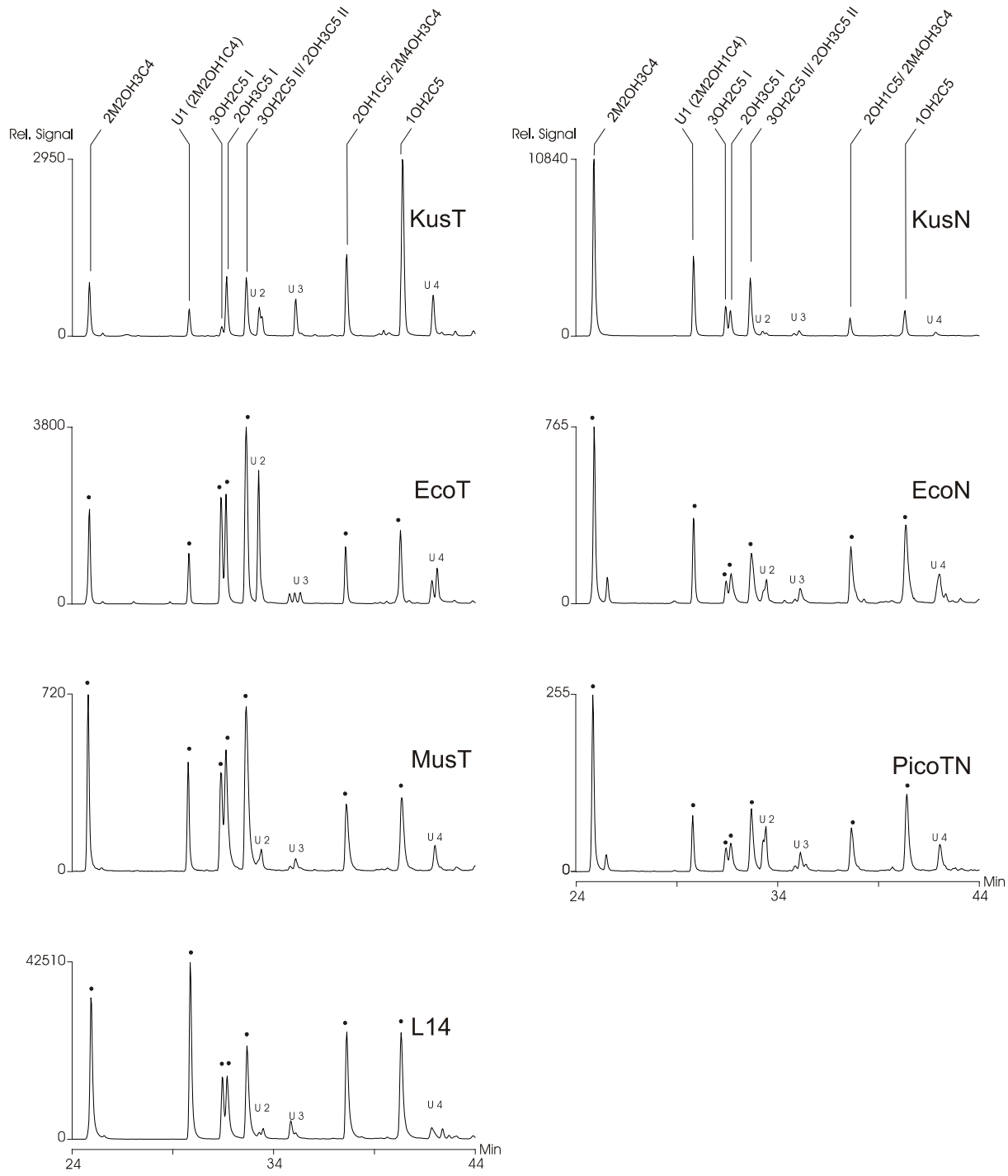


Abbildung 9.10: HRGC(VF1701)/ MSD (ECNI) (SIM m/z 103):
Überblick über die C5-Hydroxyalkylnitratfraktionen der Ulm- und Madeira-Referenzluftproben, aufgenommen mit der für C5-Hydroxyalkylnitrate charakteristischen [M-46] Massenspur, rechnerisch normiert auf gleiches Luftaliquot (6,2 m³)
Daten zu den Proben siehe Tabelle 9.1

Eine vom Prozess der Probenahme/–aufarbeitung unabhängige Erklärung könnte im Bereich der Austragswege von Hydroxyalkylnitraten zu finden sein. Allgemein sind die hohen Verlustraten durch Auswaschung und nasse Deposition bekannt [Treves 2003, Kastler 1999]. Nur ansatzweise untersucht wurde bisher das Adsorptionsverhalten von Hydroxyalkylnitraten an Partikeln. Einzelne Untersuchungen lassen jedoch auch hier einen nicht unbeachtlichen Austragsweg vermuten [Treves 2003]. An dieser Stelle kann auch dieser Erklärungsansatz wieder auf die Verwendung von Dieselkraftstoff gelenkt werden. Diesmal jedoch nicht im Hinblick auf die geringe Emission kurzkettiger Alkene sondern hinsichtlich der hohen Partikelemission von Dieselfahrzeugen. In den engen Strassen der Innenstadt findet kaum Luftaustausch statt, sodass es zu einer Anreicherung der Partikel in der Luft kommt. Diese könnten zu einem verstärkten Austrag der Hydroxyalkylnitrate durch Adsorption führen. Ohne weitere Untersuchungen zum spezifischen Adsorptionsverhalten der einzelnen Verbindungen sind keine weiteren Musteranalysen diesbezüglich möglich. Auch wären Messwerte hinsichtlich der Partikelbelastung der Innenstadtluft wünschenswert.

9.4.4 C6-Hydroxyalkylnitrate in Luftmassen aus Ulm/Zentraleuropa und Madeira/Nordost-Atlantik

Abgesehen von den Arbeiten im Arbeitskreis Ballschmiter [Fischer 1999, Kastler 1999] konnten keine Veröffentlichungen bezüglich gemessener Belastungen der Atmosphäre durch C6-Hydroxyalkylnitrate gefunden werden.

Tabelle 9.6: Vertreter der aliphatischen C6-Alkene sowie daraus resultierende Hydroxyalkylnitrate

Alken	Hydroxyalkylnitrat	Kurznomenklatur
1-Hexen	1-Nitrooxy-2-hexanol	2OH1C6
	2-Nitrooxy-1-hexanol	1OH2C6
Cis-/trans-2-Hexen	3-Nitrooxy-2-hexanol	2OH3C6 I/II*
	2-Nitrooxy-3-hexanol	3OH2C6 I/II*
Trans-3-Hexen	t-4-Nitrooxy-3-hexanol	4OH3C6 I*
2-Methyl-2-penten	2-Methyl-2-nitrooxy-3-pentanol	2M2OH3C5
	2-Methyl-3-nitrooxy-2-pentanol	2M3OH2C5
2-Methyl-3-penten	4-Methyl-2-nitrooxy-3-pentanol	2M3OH4C5
	4-Methyl-3-nitrooxy-2-pentanol	2M4OH3C5
4-Methyl-1-penten	4-Methyl-1-nitrooxy-2-pentanol	2M4OH5C5
	4-Methyl-2-nitrooxy-1-pentanol	2M5OH4C5

* I/II sind Diastereomere

Die Auswertung der Messergebnisse von Luftprobe L14 auf der optimierten VF1 MS Dickfilmkapillare lässt Rückschlüsse auf die Identität von 7 weiteren Signalen U1-U7 zu (siehe Kapitel 7.3). Diese Ergebnisse können auf Grund der Selektivitätsunterschiede von VF1701- und VF1 MS Kapillarsäule nicht auf die Chromatogramme in Abbildung 9.11 übertragen werden. Eine deutlich größere Signalanzahl im Chromatogramm der VF1701 MS-Messung gegenüber der VF1 MS-Messung legt die Vermutung nahe, dass es auf der unpolaren Säule zu einer Reihe von Koelutionen kommt. Dies wird durch die Verteilung der Signalintensitäten bestärkt. Während auf der unpolaren Säule 2 Signale besonders hervorstechen, kommt es auf der polareren VF1701 MS zu einer durchschnittlichen Verteilung der Signalstärken. Zudem wurde bereits mehrfach die thermische Zersetzung einiger Monoterpennitrate erwähnt, welche vorrangig unter den Messbedingungen auf der VF1701-Kapillare beobachtet wurden. Die Bildung von C5-Hydroxyalkylnitraten als thermische Zersetzungsprodukte der C10-Monoterpennitrate ist durchaus realistisch und könnte somit einen weiteren Erklärungsansatz für die deutliche erhöhte Signalvielfalt der an dieser Stelle zu diskutierenden Musteranalyse bieten.
Vergleiche von L14 mit Benzinumsetzungen lassen den Rückschluss zu, dass die Kraftfahrzeugemission von 1-, 2- und 3-Hexen sowie 2-Methyl-2-penten und 4-Methyl-1-penten hauptsächlich für das Auftreten der entsprechenden Hydroxyalkylnitrate verantwortlich gemacht werden können. Auch hier finden sich wieder Anzeichen für deutliche Unterschiede in der Art der verbrauchten Kraftstoffe zwischen Ulm und Madeira. Die teilweise urban geprägten Proben EcoT und KusN weisen deutliche Schwerpunkte bei den unverzweigten Verbindungen auf. Dies spricht für die Verbrennung von Diesel, dessen Zusammensetzung sich eher durch unverzweigte, längerkettige Verbindungen auszeichnet.

Auffällig ist das Verhalten von 2OH1C6/1OH2C6 in den Proben KusT mit anlandiger marin geprägter Luft und PicoTN mit Probenahme im marinen Reinluftbereich. Hier kommt es zu einer deutlichen Verschiebung des 1:3 zu einem 2:3 Verhältnis. Bei beiden Proben handelt es sich um Luftmassen ohne direkten Alkeneintrag. Da keine genauen Angaben zum Verhalten dieser Verbindungen hinsichtlich ihrer Wasserlöslichkeiten oder der Abbauraten vorliegen ist eine Interpretation schwierig.
Die Vielzahl der identifizierbaren Signale im quantifizierbaren Gehaltsbereich gibt Anlass zu Spekulationen, dass es sich bei diesen Verbindungen zumindest teilweise um die Nitratverbindungen handelt, welche bisher als Unbekannt zum Gesamtgehalt der C6-Hydroxyalkylnitrate beigetragen haben.

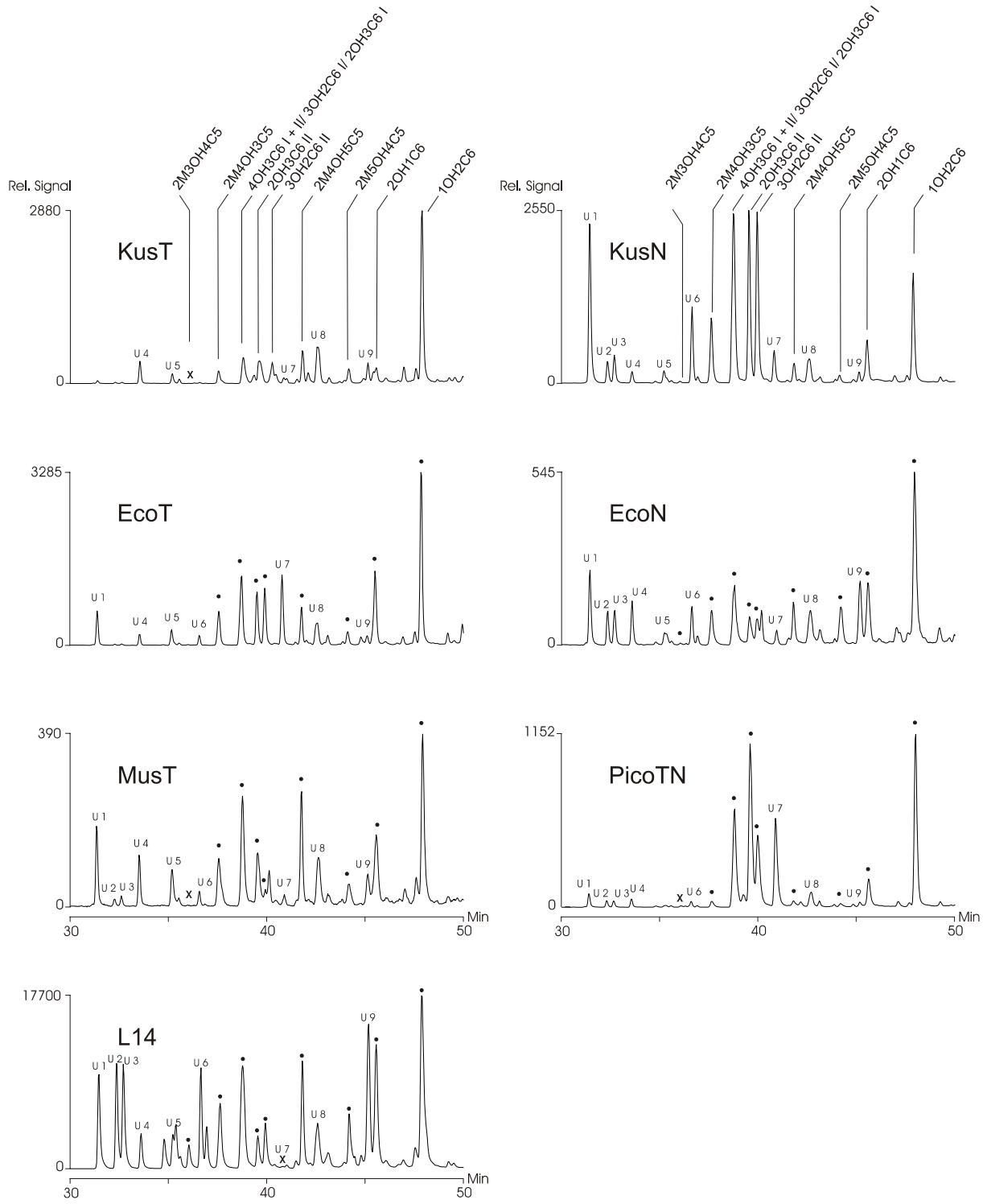


Abbildung 9.11: HRGC (VF1701)/ MSD (ECNI) (SIM m/z 117):
Überblick über die C6-Hydroxyalkylnitratfraktionen der Ulm- und Madeira-Referenzluftproben, aufgenommen mit der für C6-Hydroxyalkylnitrate charakteristischen [M-46] Massenspur, rechnerisch normiert auf gleiches Luftaliquot (6,2 m³)
Daten zu den Proben siehe Tabelle 9.1

9.4.5 C7- und C8- Hydroxyalkylnitrate in Luftmassen aus Ulm/Zentraleuropa und Madeira/Nordost-Atlantik

Die Auswertung der längerkettigen Hydroxyalkxlnitrate mit 7 bzw. 8 Kohlenstoffatomen gestaltet sich schwierig. Während die verzweigten Verbindungen bei einer Molekülgröße von 4 und 5 Kohlenstoffatomen noch überschaubar sind, ergeben sich für die C7- und C8-Hydroxyalkylnitrate vielfältige Möglichkeiten. Zudem lag der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf den C3-C6 Hydroxyalkylnitraten, sodass nur wenige, unverzweigte Referenzverbindungen mit 7 oder mehr Kohlenstoffatomen synthetisiert, aufgereinigt und identifiziert wurden.
In Abbildung 9.12 und 9.13 sind die Hydroxyalkylnitratfraktionen der Referenzluftproben, aufgenommen mit den charakteristischen Alkoxyfragmentspuren für C7- und C8- wiedergegeben. Die Anzahl der Signale bestätigt die Vermutung, dass zunehmend verzweigte Verbindungen gebildet werden.

Auf eine Darstellung längerkettiger Hydroxalkylnitrate mit $C_n > 8$ wurde auf Grund der dargelegten Zersetzungsvorgänge im angewendeten System verzichtet.

Tabelle 9.7: Übersicht der C7- und C8-Hydroxyalkylnitrate, welche als Referenzstandard vorlagen, sowie die entsprechenden Alkene

Alken	Hydroxyalkylnitrat	Kurznomenklatur
1-Hepten	1-Nitrooxy-2-heptanol	2OH1C7
	2-Nitrooxy-1-heptanol	1OH2C7
cis-/trans-2-Hepten	3-Nitrooxy-2-heptanol	2OH3C7 I/II*
	2-Nitrooxy-3-heptanol	3OH2C7 I/II*
3-Hepten	4-Nitrooxy-3-heptanol	4OH3C6
2-Okten	1-Nitrooxy-2-oktanol	2OH1C8
	2-Nitrooxy-1-oktanol	1OH2C8

* I/II sind Diastereomere

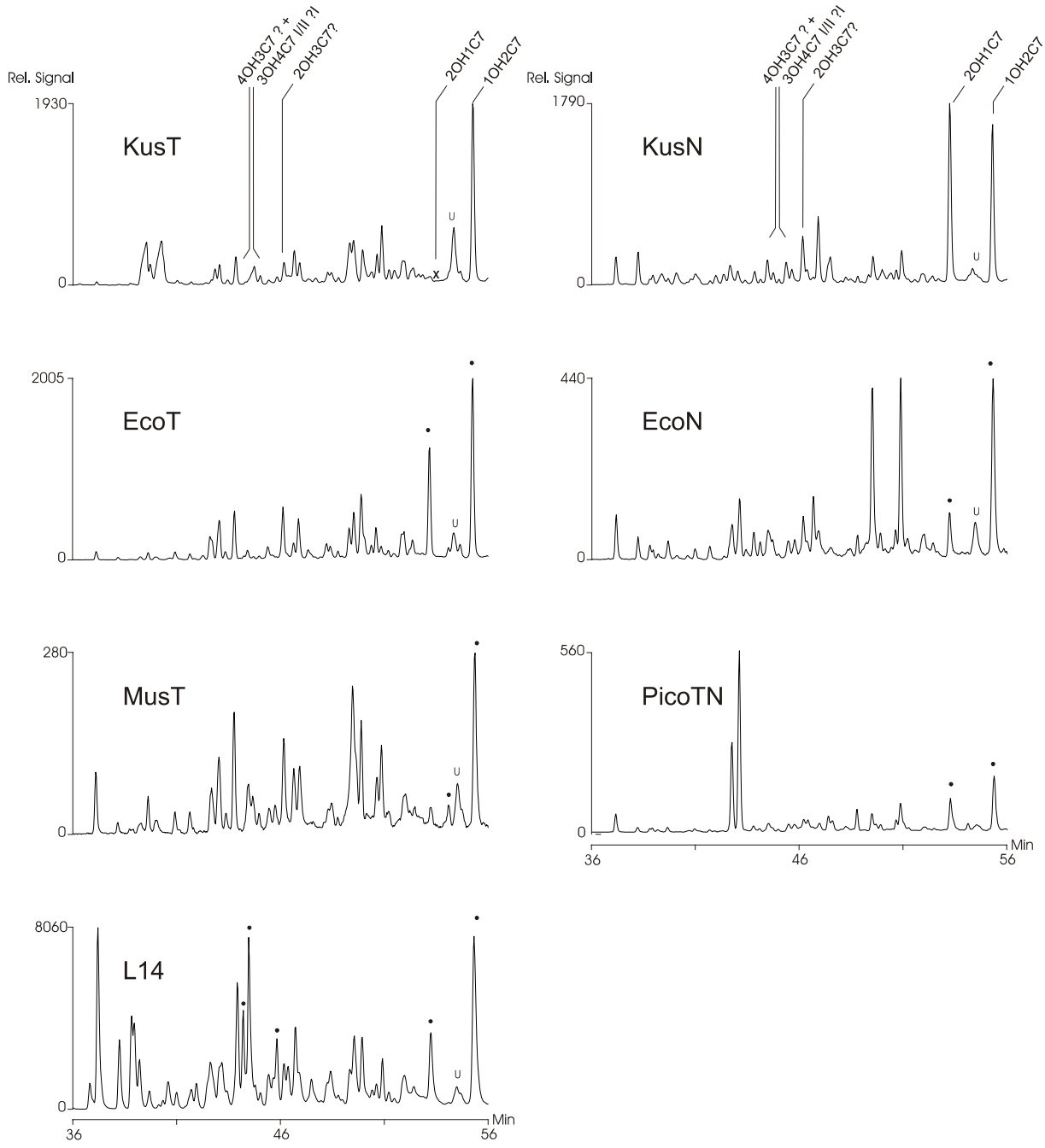


Abbildung 9.12: HRGC (VF1701)/ MSD (ECNI) (SIM m/z 131):
Überblick über die C7-Hydroxyalkylnitratfraktionen der Ulm- und Madeira-Referenzluftproben, aufgenommen mit der für C7-Hydroxyalkylnitrate charakteristischen [M-46] Massenspur, rechnerisch normiert auf gleiches Luftaliquot (6,2 m³)
Daten zu den Proben siehe Tabelle 9.1

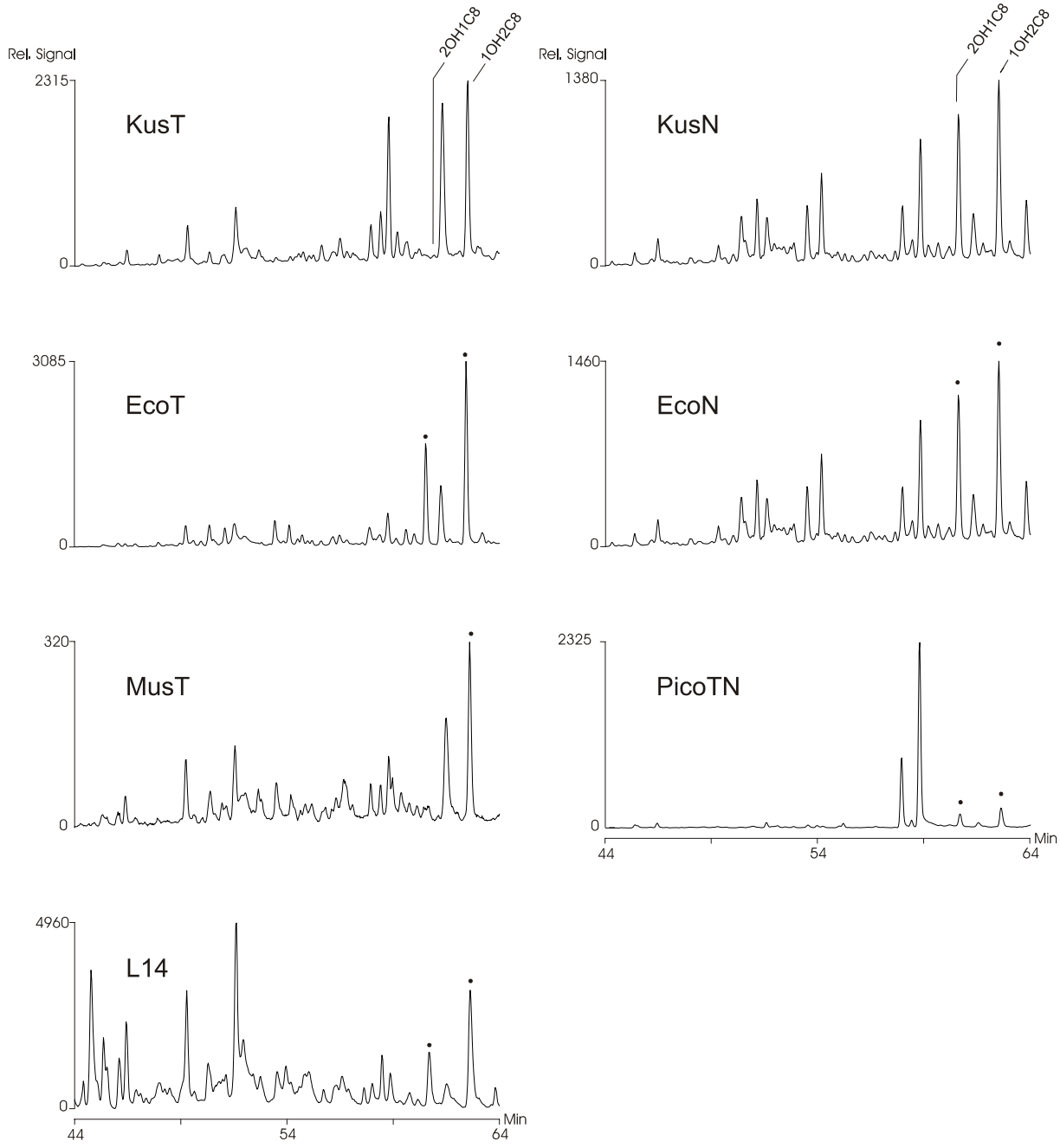


Abbildung 9.13: HRGC (VF1701)/MSD (ECNI) (SIM m/z 145):
Überblick über die C8-Hydroxyalkylnitratfraktionen der Ulm- und Madeira-Referenzluftproben, aufgenommen mit der für C8-Hydroxyalkylnitrate charakteristischen [M-46] Massenspur, rechnerisch normiert auf gleiches Luftaliquot (6,2 m³)
Daten zu den Proben siehe Tabelle 9.1

9.5 Darstellung der chromatographischen Auswertung in der HRGC-MSD mit der Massenspur m/z 46

Im Hinblick auf ihre Güte galten HRGC-Chromatogramme der Hydroxyalkylnitrate lange Zeit als das Sorgenkind unter den Organonitraten [O'Brien 1998]. Tailing führte oftmals zu Peakverbreiterungen, welche die Auflösung von Signalen stark verschlechtert. In Kapitel 3 konnte gezeigt werden, dass durch Auswahl geeigneter Säulenparameter ein nahezu Gaussförmiger Verlauf der Signale erzielt werden kann. In Kombination mit Untersuchungen über eine adsorptive Anreicherung dieser polaren Komponenten auf dem Trennsystem können quantitative Auswertungen durchgeführt werden [Kastler 1999b]. Eine Auswertung der MSD (ECNI)-Chromatogramme der charakteristischen Massenspur m/z 46 wurde zudem durch eine unzureichende Vorabtrennung andersartiger Organonitrate erschwert. Trotz optimierter flüssigchromatographischer Separierung der Hydroxyalkylnitrate [Soor 2007] und optimierter gaschromatographischer Trennbedingungen lassen sich Überlagerungen von Signalen bei einer möglichen Detektion durch den Elektroneneinfang-Detektor (ECD) nicht vermeiden. An dieser Stelle ist der Einsatz eines Massenspektrometers zur weiteren Auftrennung der Signale gerechtfertigt. In Kapitel 9.2 werden die Vorteile der zusätzlichen Signalaufspaltung nach charakteristischen Alkoxyfragmentmassen, welche auf die Kohlenstoffzahl bezogen sind, ausführlich erläutert.

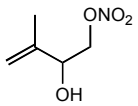
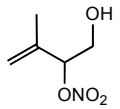
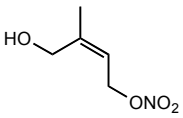
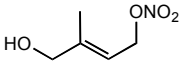
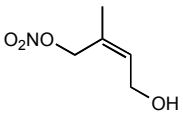
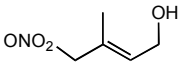
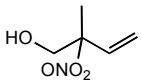
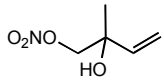
Ohne Kenntnis der Responsefaktoren und die Messung quantitativer Standards ist eine Diskussion der integralen Belastungssituation auf Grund dieser aufgegliederten Analyse nicht möglich. An dieser Stelle tritt die „klassische" Darstellung der Chromatogramme wieder in den Vordergrund, welche im single ion mode mit m/z 46 aufgenommen wurden. Die Gewichtung einzelner Verbindungen im Gesamtkollektiv kann durch den relativen Vergleich dieser Chromatogramme abgeschätzt werden. Zudem wird ein optischer Vergleich mit früheren Messungen ermöglicht.

In den Abbildungen 9.14- 9.20 sind die in Kapitel 9.3 interpretierten Referenzluftproben in der „klassischen" Darstellung als m/z 46 Massenspur nach einer auf die Hydroxyalkylnitrate optimierte NP-HPLC Gruppentrennung, abgebildet Eine zusätzliche Auswertung der Ergebnisse durch Korrelation mit weiteren Organonitratverbindungen aus der Familie der Alkylmono- und Alkyldinitrate ist somit an dieser Stelle nicht möglich. Auch ist eine absolute Verhältniskorrelation von Hydroxyalkylnitraten mit unterschiedlichem Kohlenstoff-grundgerüst auf Grund der fehlenden Responsefaktoren nur bedingt sinnvoll. Für eine relative Gegenüberstellung des Vorkommens der Hydroxyalkylnitrate in Luftmassen unter-

schiedlicher Eintrags- und Abbaugeschehen können solche Korrelationen jedoch ein gutes Hilfsmittel zur Abschätzung von Einflussfaktoren darstellen. Auf Grund der vollständigen Koelution von 1OH2C3 mit 3OH2C4 II kann eine solche relative Gegenüberstellung in Anlehnung an Kastler [Kastler 1999b] für diese zwei Komponenten in dieser Arbeit nicht erfolgen.

In den nachfolgenden Chromatogrammen der Referenzluftproben konnten einige Isoprenverbindungen identifiziert werden. Eindeutige Signale wurden mit den in Tabelle 9.8 dargestellten Kurzformen beschriftet, auch wenn diese Stoffklasse nicht Gegenstand dieser Arbeit ist.

Tabelle 9.8: Übersicht der Isoprenverbindungen IN I – IN VIII

Kurzform	IUPAC Nomenklatur	Kurzschreibweise	Struktur
IN I	3-Methyl-1-nitrooxy-3-butene-2-ol	2M3OH4C4en1	
IN II	3-Methyl-2-nitrooxy-3-butene-1-ol	2M4OH3C4en1	
IN III	(Z)-2-Methyl-4-nitrooxy-2-butene-1-ol	(Z)-2M1OH4C4en2	
IN IV	(E)-2-Methyl-4-nitrooxy-2-butene-1-ol	(E)-2M1OH4C4en2	
IN V	(Z)-3-Methyl-4-nitrooxy-2-butene-1-ol	(Z)-2M4OH1C4en2	
IN VI	(E)-3-Methyl-4-nitrooxy-2-butene-1-ol	(E)-2M4OH1C4en2	
IN VII	2-Methyl-2-nitrooxy-3-butene-1-ol	2M1OH2C4en3	
IN VIII	2-Methyl-1-nitrooxy-3-butene-2-ol	2M2OH1C4en3	

In Abbildung 9.14 ist die Luftprobe „L14“ aus Ulm dargestellt, welche als Referenzluftprobe für die Gegenüberstellung mit Benzinumsetzung auf einem, für Hydroxyalkylnitrate optimierten Trennsystem, bereits genauer analysiert wurde.

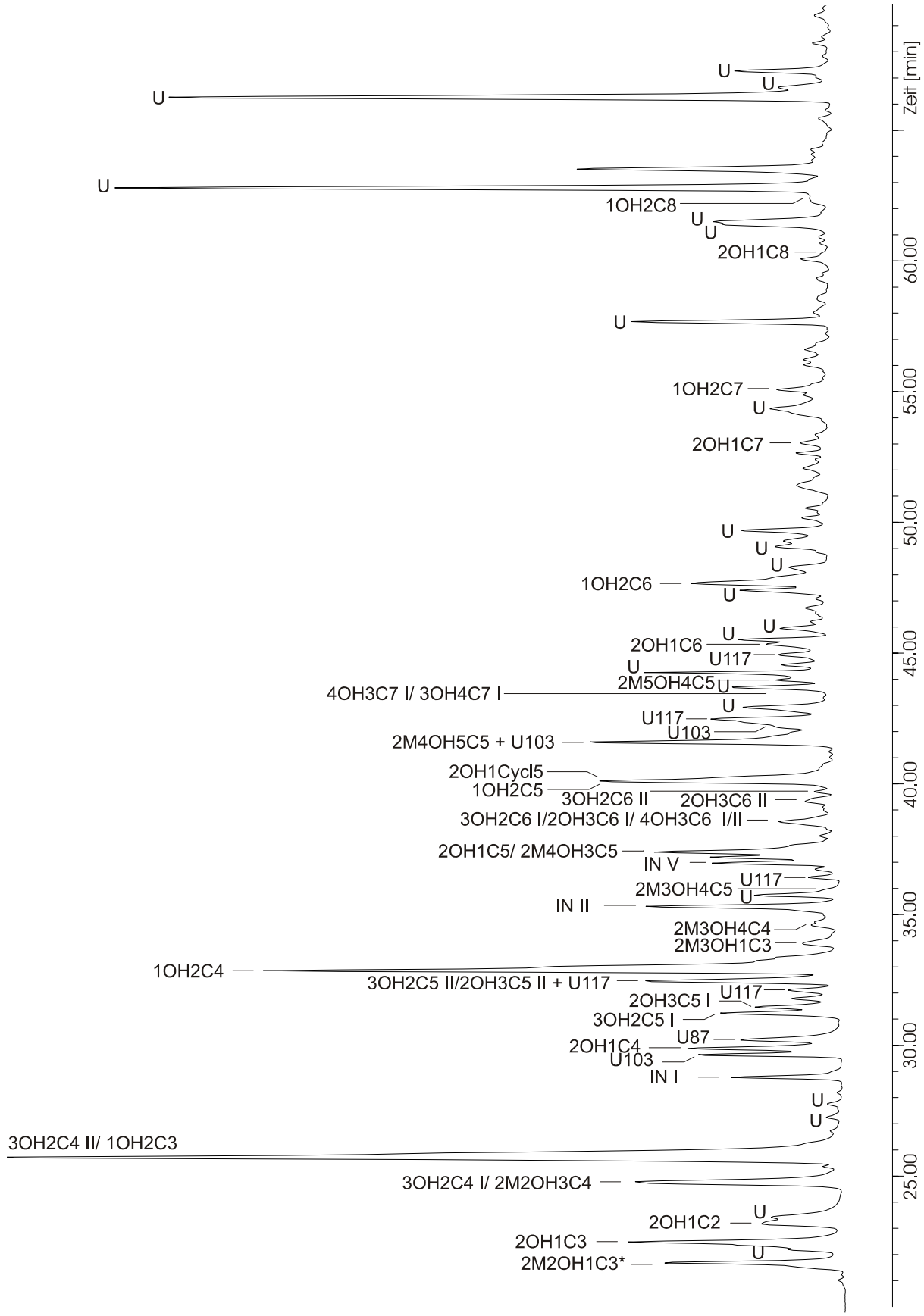


Abbildung 9.14: HRGC (VF1701)/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Ulmprobe L14 Ulmer Winterprobe, Aliquot 6,2 m³, HPLC Trennbedingung L4 Hydroxyalkylnitratfraktion, Daten zur Probe siehe Tabelle 9.1

Im vorderen Bereich dominieren die Signale für 3OH2C4 II/1OH2C3 und 1OH2C4. Das vergleichsweise schwache Signal für 2OH1C2 entspricht den Erwartungen für eine kontinentale Winterprobe. Durch eine relativ hohe Luftfeuchtigkeit von über 60 Prozent kommt es verstärkt zum „wash out“ dieser sehr polaren Verbindung. Die mit „IN“ bezeichneten Verbindungen im C5-Elutionsbereich wurden als Isopren-en-hydroxyalkylnitrate identifiziert, mehr hierzu findet sich bei Woidich [Woidich 2011]. Diese ansonsten dominierenden Verbindungen finden sich nur mit durchschnittlicher Signalstärke. Auch dies entspricht den Erwartungen, da die biogene Isoprenproduktion in den Wintermonaten nur sehr eingeschränkt stattfindet.
Die Signalverhältnisse von 3OH2C5 II/2OH3C5 II, 3OH2C3 I und 2OH3C5 I zeigen nochmals anschaulich die Fortschritte in der Auswertung von HRGC-MSD-Chromatogrammen der Hydroxyalkylnitrate. In der Diskussion der einzelnen Alkoxyfragmentspuren wurde ein ausgeglichenes Verhältnis von 3OH2C5 I und 2OH3C5 I sowie ein leicht erhöhtes Signal für 3OH2C5 II/2OH3C5 II in Abbildung 9.10 beobachtet. Deutlich erhöht ist das Vorkommen der unbekannten Verbindung U1. In Abbildung 9.10 kann anhand dieser zusätzlichen Information die Schlussfolgerung erfolgen, dass das Signal 3OH2C5 I mit einer weiteren Verbindung koeluiert, welche das Fragmentsignal m/z 46 erzeugt. Da das Spektrum der Verbindung, aufgenommen im ΣSIM (m/z 46, m/z 62, charakteristische Alkoxyfragmentspuren für C3-C8), keine weiteren Signale aufweist ist eine weitere Interpretation nicht möglich. Bei dem Signal für 3OH2C5 II/2OH3C5 II kann durch das Signalverhältnis zu U1 (U103) (Abbildung 9.10) ebenfalls eine Koelution vermutet werden. Im Gegensatz zum Signal 3OH2C5 I tritt bei der Auswertung des Spektrums des Signals 3OH2C5 II/2OH3C5 II ein weiteres charakteristisches Fragment mit der Masse m/z 117 auf, was auf das Vorkommen eines C6-Hydroxyalkylnitrates schließen lässt.

Bei Messungen, welche lediglich im single ion modus der Masse m/z 46 aufgenommen werden, fehlen diese Hintergrundinformationen, Koelutionen bleiben unentdeckt und führen zu verfälschten Gehaltsangaben. Ein weiteres Beispiel hierfür ist in Abbildung 9.15 zu finden. An entsprechender Retentionsstelle für 1OH2C8 findet sich ein dominantes Signal, welches jedoch nur unwesentlich von 1OH2C8 erzeugt wird. Dies konnte durch den Vergleich von Signalintensitäten in der charakteristischen Alkoxyfragment-Massenspur für C8-Hydroxyalkylnitrate ermittelt werden.

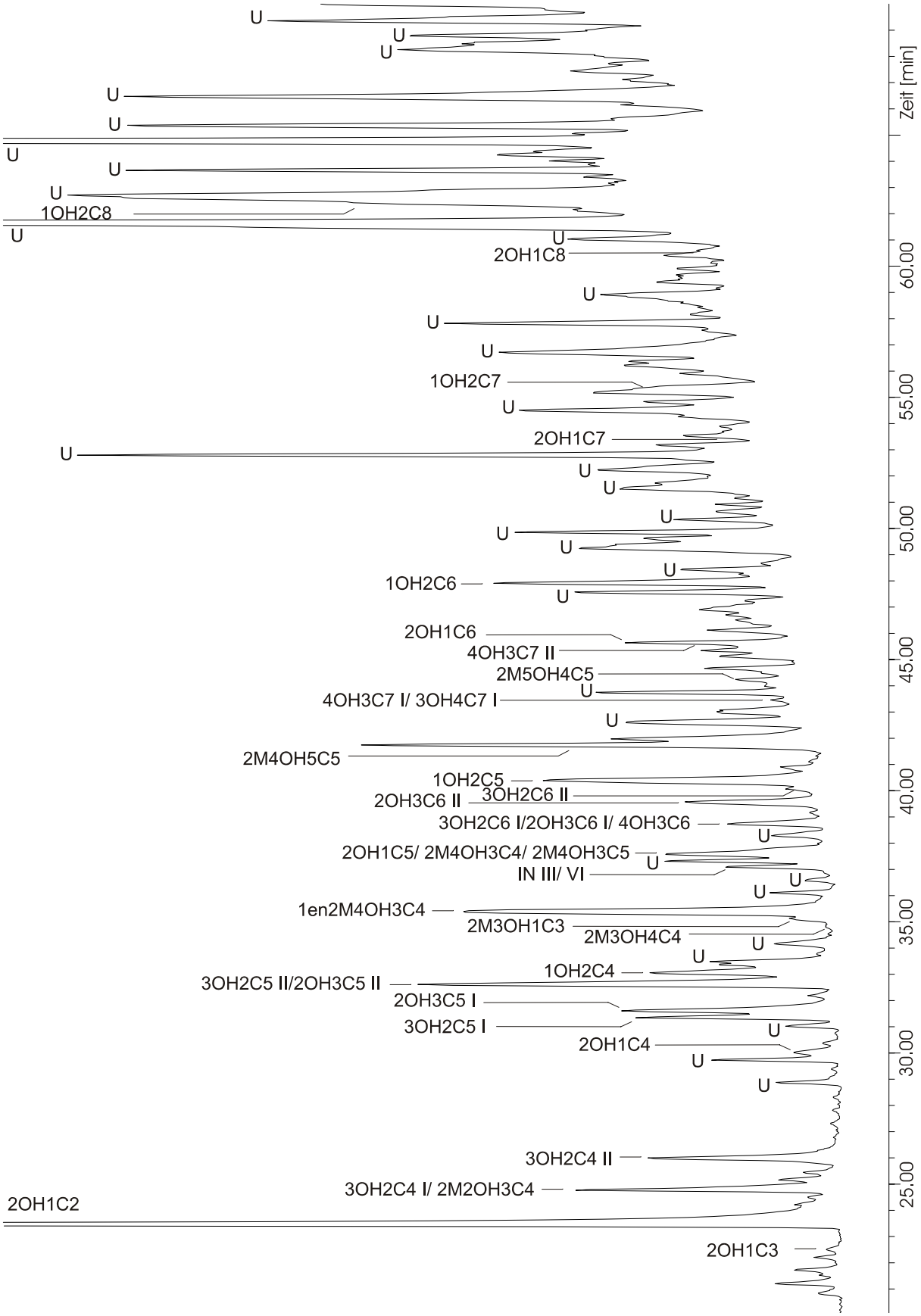


Abbildung 9.15: HRGC (VF1701)/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Madeiraprobe MusT 155 Madeira Stadtluft, Aliquot 6,2 m³, HPLC Trennbedingung L2 Hydroxyalkylnitratfraktion, Daten zur Probe siehe Tabelle 9.1

Das Gesamtbild des Chromatogramms in Abbildung 9.15 unterscheidet sich deutlich von dem in Abbildung 9.14. Im Chromatogramm von L14 (Abbildung 9.14) können nahezu alle signifikanten Signale identifiziert werden. Das Muster wird vorrangig von unverzweigten Verbindungen geprägt. Im Retentionsbereich zwischen 45- und 60 Minuten finden sich kaum signifikante Signale. Im hinteren Retentionsbereich treten einzelne, gut definierte Signale in den Vordergrund, welche vermutlich der Klasse der Monoterpen-hydroxyalkylnitrate zugeordnet werden können.

Im Chromatogramm der Madeira Stadtluftprobe in Abbildung 9.15 ist der Signalschwerpunkt deutlich in den hinteren Bereich des Chromatogramms verlagert. Ab einer Retentionszeit von 45 Minuten können nur noch vereinzelt Signale unter einer Vielzahl identifiziert werden.
Für 2OH1C3 und 1OH2C3 können auf Grund der extrem geringen Gehalte in der Darstellung der Massenspur m/z 46 keine Signale zugeordnet werden. Weiterführende Erkenntnisse über das Adsorptionsverhalten dieser Komponenten an Partikeln wären wünschenswert, konnten in der Literatur jedoch nicht gefunden werden.
Diese verstärkte Präsenz von längerkettigen Hydroxyalkylnitraten kann auf die in Madeira weit verbreitete Verwendung von Dieselkraftstoff zurückgeführt werden. Hierdurch werden verstärkt ungesättigte Verbindungen mit einem Grundgerüst von mindestens 6 Kohlenstoffatomen emittiert. Hinzu kommt der lokale Eintrag am Probenahmeort durch einen Apothekergarten, welcher sich im Innenhof des Museums befindet. Hierdurch ist mit einer Prägung durch die vergleichsweise starke Terpenimmision zu rechnen. Die hieraus resultierenden Hydroxyalkylnitrate können sich teilweise auf dem verwendeten Trennsystem zersetzen. Diese Zersetzungserscheinungen werden für das auffallend hohe Untergrundrauschen im hinteren Teil des Chromatogramms verantwortlich gemacht.

Einen starken Kontrast zur kontinentalen Luftprobe L14 stellt das Signal für 2-Nitrooxy-ethanol (2OH1C2) dar, welches in der Madeira Stadtluftprobe MusT das Luftmuster neben den vermutlichen Monoterpen-hydroxyalkylnitraten deutlich dominiert.

Ethen, Vorläuferverbindung des 2-Nitrooxy-ethanol, kann sowohl anthropogen wie auch biogen erzeugt werden. Letzteres gewinnt vor allem bei der Betrachtung von marin geprägten Luftpaketen an Bedeutung.

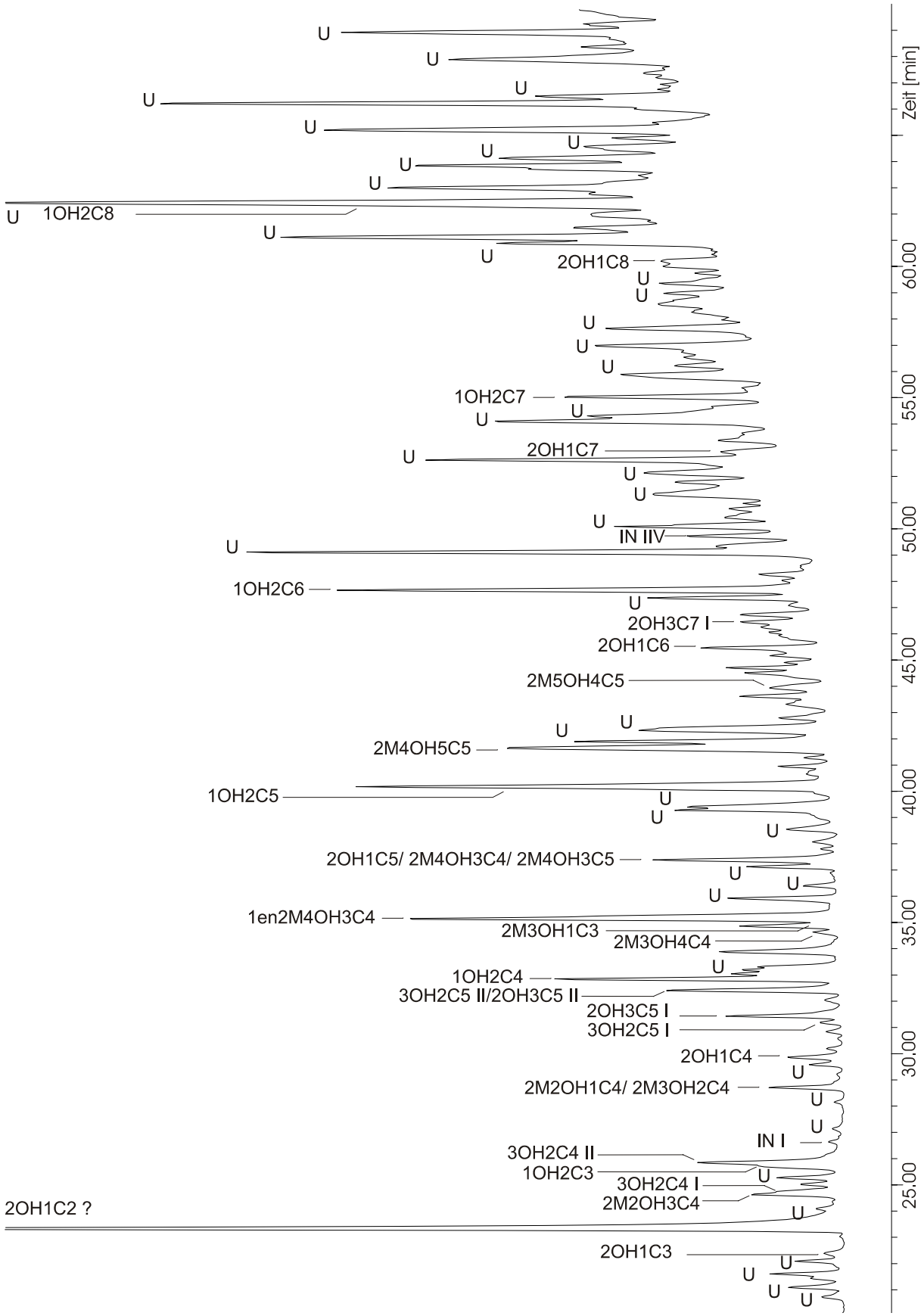


Abbildung 9.16: HRGC(VF1701)/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Madeiraprobe KusT 225 Madeira Küste Tag, Aliquot 9 m³, HPLC Trennbedingung L2 Hydroxyalkylnitratfraktion, Daten zur Probe siehe Tabelle 9.1

Auf offener See können marine Ethenemissionen zu einer Prägung der atmosphärischen Konzentrationen von bis zu 70% beitragen [Koppmann 1992].
Durch simultane Untersuchungen von Luftproben und Meerwasserproben im indischen Ozean konnte eine direkte Korrelation der Gehalte für einige leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe festgestellt werden. Die Übersättigung des Meerwassers im Vergleich zur Umgebungsluft um 2-3 Größenordnungen weißt auf eine marine Quelle hin [Bonsang 1988]. Schon 1967 wurde in einer Veröffentlichung von Swinnerton auf die mögliche Existenz von marin erzeugten, leichtflüchtigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen hingewiesen [Swinnerton 1967].
In marin geprägten Luftpaketen ohne anthropogenen Einfluss kann davon ausgegangen werden, dass die resultierende Ethenkonzentration ein Gleichgewicht aus Meerwasserentgasung, atmosphärischer Verteilung und Austragprozessen widerspiegelt [Bonsang1988].

Während der Expedition ANT VII/1 des deutschen Forschungsschiffs „Polarstern“ wurde die Verteilung von unterschiedlichen Nichtmethan-Kohlenwasserstoffen über dem Atlantik in Abhängigkeit vom Breitengrad untersucht [Koppmann 1992].

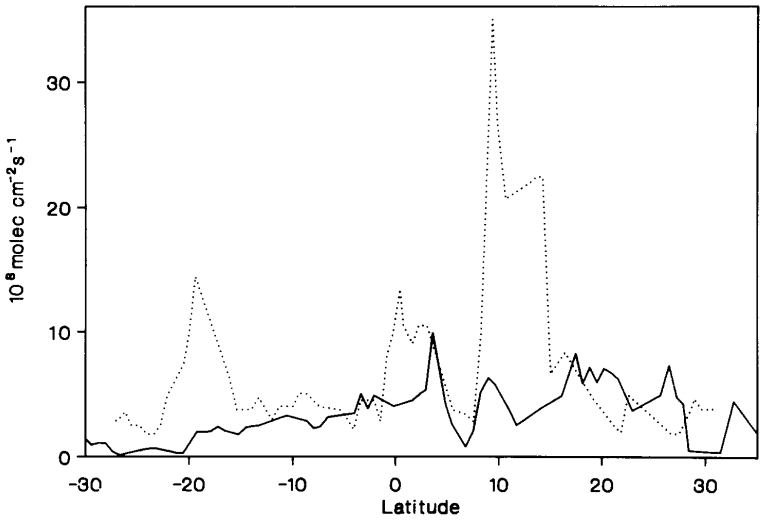


Abbildung 9.17: Ozeanische Emission (durchgezogene Linie) und berrechneter Austrag (gepunktete Linie) von Ethen als Funktion des Breitengrades [Koppmann 1992]

Es konnte gezeigt werden, dass die ermittelten Alkenkonzentrationen in erster Linie durch marine Emission zustande kommen und nur gelegentlich durch Langzeit-Transport beeinflusst wurden.

Im Rahmen der Polarsternexpedition ANT XVII/1 wurden 2000 im eigenen Arbeitskreis Untersuchungen zum Vorkommen von Organonitraten über dem atlantischen Ozean durchgeführt [Schoop 2002]. In den HRGC-ECNI-MS Chromatogrammen der Massenspur m/z 46 (vergleichbare chromatographische Trennbedingungen) kann deutlich ein prägnantes Signal für 2OH1C2 beobachtet werden. Während für ausgewählte Monoalkylnitrate eine marine Quelle der Organonitrate vermutet wird [Chuck 2002], ist nichts über das Vorkommen von biogenem 2OH1C2 bekannt. Neben Abbauprozessen ist die Bildung von 2OH1C2 aus biogenem Ethen somit naheliegend.

Für die Probenserie Madeira muss in Abhängigkeit vom Probenahmeort mit einem erhöhten Eintrag von Ethen durch marine Quellen gerechnet werden. Durch den anthropogenen Eintrag von Stickstoffoxiden sollte 2OH1C2 in den Luftproben mit marinem Einfluss deutlich zu identifizieren sein.
Durch anlandigen Wind muss marines Ethen in den Tagproben MusT und KusT sowie als Quelle für 2OH1C2 in Betracht gezogen werden. Tatsächlich zeichnen sich die Chromatogrammen (Abb. 9.11 und Abb. 9.12) durch eine starke Präsenz des 2OH1C2-Signals aus. Wie zu erwarten findet sich in der stark marin geprägten Probe KusT ein deutlich geringerer Untergrund im hinteren Bereich des Chromatogramms. Dennoch können zahlreiche Signale im Bereich der Terpen-hydroxyalkylnitrate beobachtet werden. Hierfür kommen zwei Erklärungen in Betracht. Bei Messungen an der irischen Küste konnte gezeigt werden, dass marine Quellen für Terpene und Sesquiterpen nicht ausgeschlossen werden können [Münz 2010]. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass durch Windwechsel Luftpakete beprobt wurden, welche in der Nacht vom Land aufs Meer ausgetragen worden waren und am Probenahmetag durch drehenden Wind wieder an Land zurückgetragen wurden.
Mit einer Hintergrundbelastung längerkettiger Verbindungen aller Proben ist auf Grund des starken Schiffs- und Flugverkehr in diesem Bereich der Insel zu rechnen.

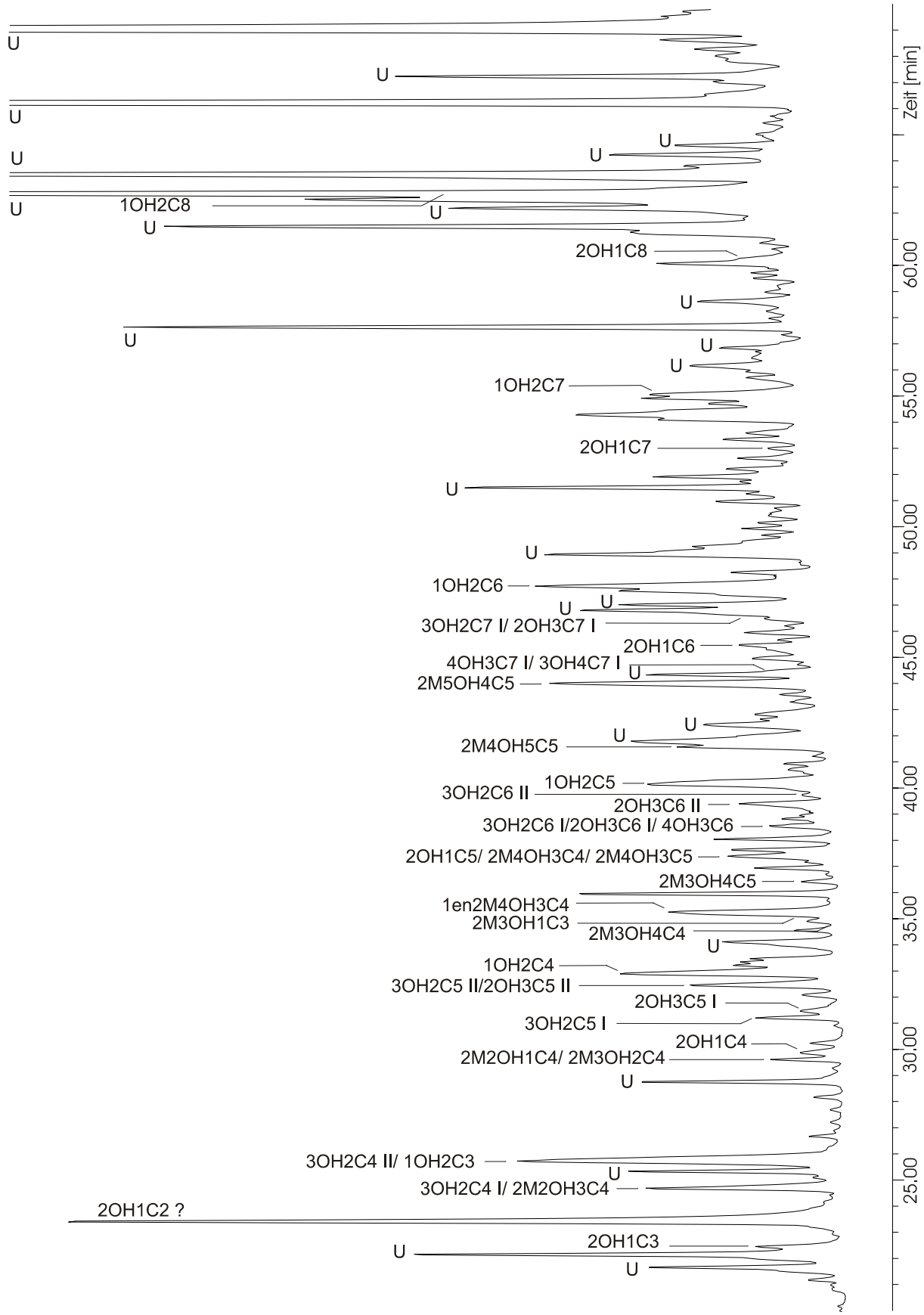


Abbildung 9.18: HRGC (VF1701)/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Madeiraprobe KusN 225 Madeira Küste Nacht, Aliquot 8 m³, HPLC Trennbedingung L3, Hydroxynitratfraktion, Daten zur Probe siehe Tabelle 9.1

Abbildungen 9.18 stellt die Probe KusN dar, die direkt an der Südküste westlich von Funchal, analog zu KusN genommen wurden. Die Nachtprobe wird durch ablandigen, seewärts gerichteten Luftmassentransport definiert und sollte somit Gemeinsamkeiten mit der bereits diskutierten Innenstadtprobe MusT aufweisen.
Durch Alterung der Luft spielen verzweigte Verbindungen und endständige wie beispielsweise 2M4OH5C5 in der Nachtprobe eine deutlich geringere Rolle.

Die Tag- und Nachtprobe des Ecologischen Parks ist in Abbildung 9.19 und 9.20 wiedergegeben. In erster Linie erstaunt hier der vergleichsweise geringe Untergrund im hinteren Bereich der Chromatogramme, lässt doch die Lage des Probenahmeortes inmitten eines Pinienwaldes eine verstärkte Isopren- bzw. Terpenemission vermuten. Die Erklärung hierfür könnte in der Hanglage des Geländes liegen. Eine starke Drift der Luftmassen führt zu einem raschen Abtransport der lokalen Emission. Somit kommt es in der Tagprobe vornehmlich zur Wiedergabe der Belastungssituation der bergabwärts gelegenen Innenstadt.
Hervorzuheben ist das durchschnittliche Signal für 2OH1C2 in der EcoT-Probe. Die biogene Eintragsquelle, welche das Belastungsmuster der Innenstadtprobe deutlich mitprägt, spiegelt sich in der EcoT-Probe nicht wieder. Die Probe ist auf Grund der Hanglage weniger marin geprägt als MusT.
Nachts werden Luftmassen aus der höherliegenden Berglandschaft beprobt. Die dortige Vegetation produziert ebenfalls Terpene, sodass in Chromatogramm EcoN hinter den 4 großen Signalen im Retentionsbereich 60-80 Minuten in erster Linie Umsetzungsverbindungen aus α- und β-Pinen vermutet werden.
Die Nivellierung der Signale in der Nachtprobe EcoN im Retentionsbereich 30-50 Minuten im Vergleich zu EcoT kann durch die unterschiedlichen Abbauraten der Verbindungen erklärt werden. 1OH2CX-Verbindungen werden tagsüber bevorzugt gebildet, unterliegen jedoch auch verstärkt den Abbaumechanismen, was sich in einem stärkeren Abfall der Signale in den Nachtproben im Vergleich zu nicht endständigen Verbindungen äußert.

Unerwartet ist das relative Signalverhalten von 2OH1C2 im Vergleich der beiden Eco-Proben. Vergleiche der absoluten Gehalte bzw. Korrelationen der Gehalte mit weiteren Verbindungen aus der Organonitratfamilie können hier zur Aufklärung beitragen und sollte einen zentralen Punkt weiterführender Forschungsarbeiten darstellen.

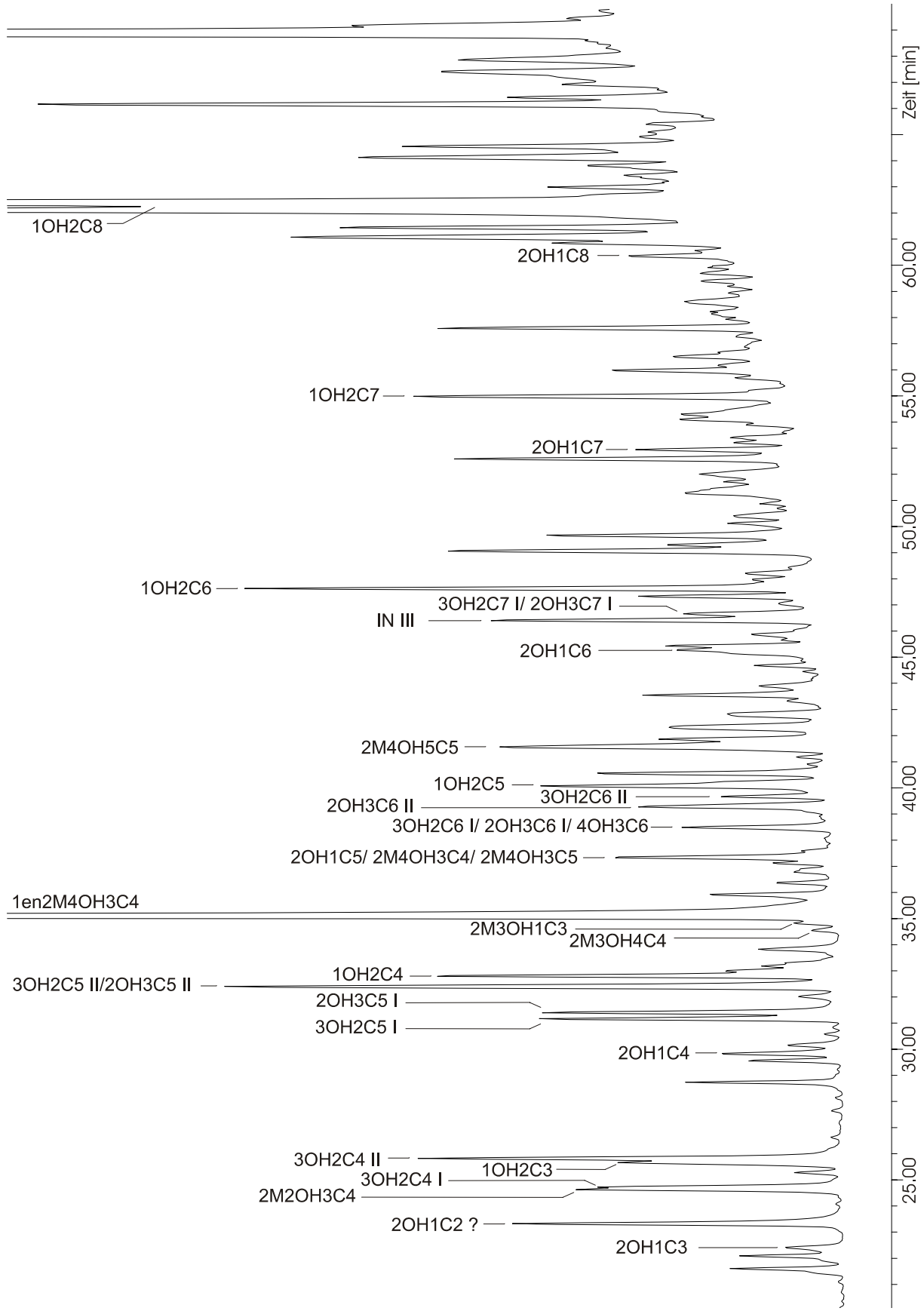


Abbildung 9.19: HRGC (VF1701)/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Madeiraprobe EcoT 201 Madeira Ecolog. Park Tag, Aliquot 8 m³, HPLC Trennbedingung L3, Hydroxyalkylnitratfraktion, Daten zur Probe siehe Tabelle 9.1

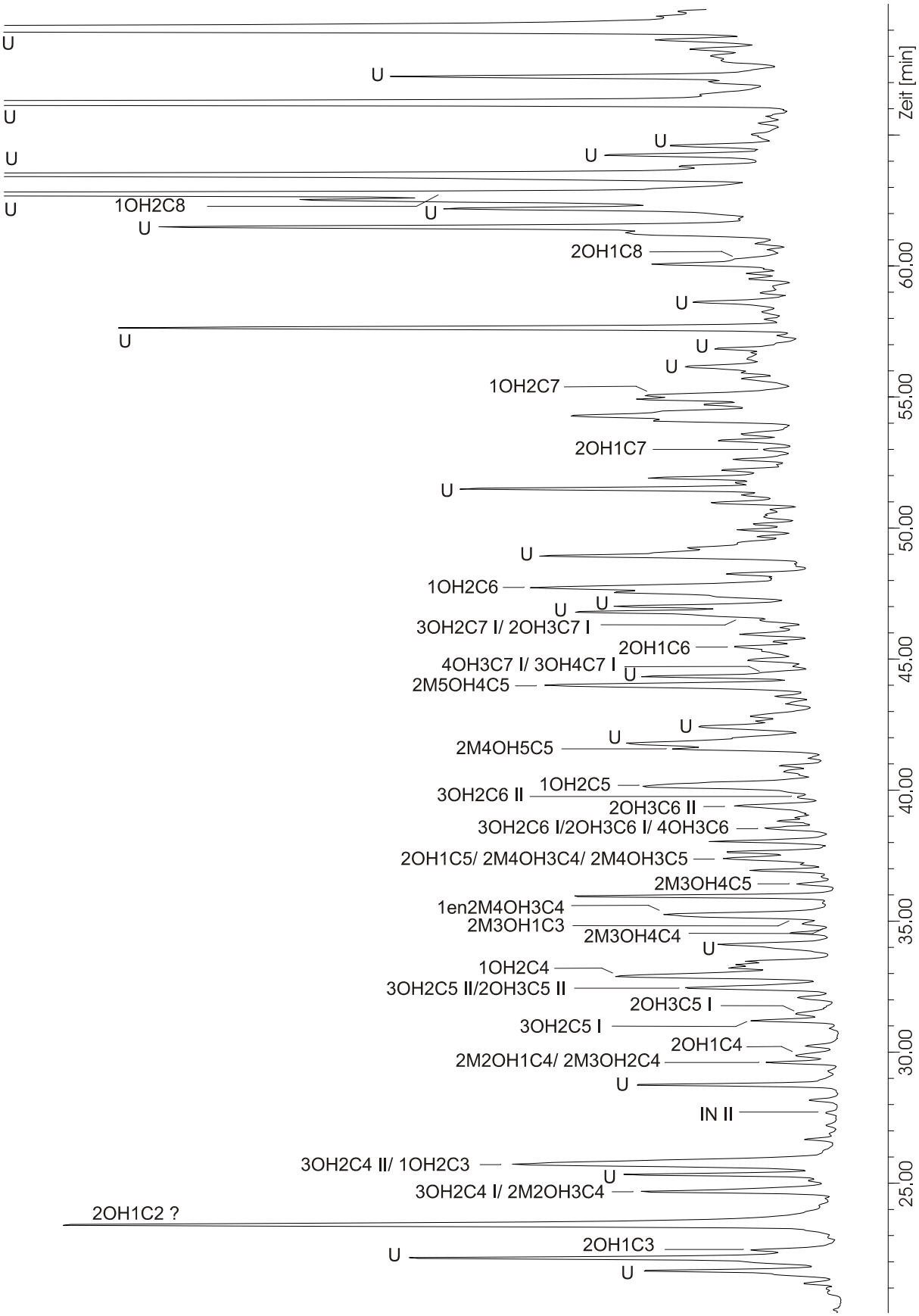


Abbildung 9.20: HRGC (VF1701)/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Madeiraprobe EcoN 212 Madeira Ecolog. Park Nacht, Aliquot 8,5 m³, HPLC Trennbedingung L4, Hydroxyalkylnitratfraktion, Daten zur Probe siehe Tabelle 9.1

Bei der letzten zu diskutierenden Probe in Abbildung 9.21 handelt es sich um die 24-Stunden Reinluftprobe PicoTN, welche die Belastung der freien Troposphäre widerspiegeln sollte. Tatsächlich konnte im relativen Vergleich der Alkoxyfragmentsignale eine sehr geringe Belastung der Probe mit Hydroxyalkylnitraten beobachtet werden. Das relative Belastungsmuster gibt Grund zur Annahme, dass es durch die zum Zeitpunkt der Probenahme vorherrschenden Wetterverhältnisse zu einer Vermischung mit „frischer“ Inselluft kommen konnte. Eine andere Begründung für das prägnante Vorkommen 1OH2C6 konnte nicht gefunden werden. In photochemisch gealterten Luftmassen muss mit einem extremen Austrag der endständigen Verbindungen gerechnet werden. Dies kann für die Probe PicoTN nicht bestätigt werden.

Die geringen Gehalte der polaren kurzkettigen Verbindungen können durch starke Nebelbildung während der Nachtstunden erklärt werden. Auch hier sollte für eine weiterführende Interpretation zukünftige Probenserien der Vergleich von absoluten Gehalten mit weiteren Organonitratverbindungen wie beispielsweise Mono- und Alkyldinitraten angestrebt werden.

Die Isolierung eindeutig identifizierter Referenzverbindungen der Hydroxyalkylnitrate stellt einen wichtigen Ausgangspunkt hierfür dar. Die hohen Konzentrationen dieser Stammlösungen erlauben die Bestimmung aller erforderlichen Responsefaktoren sowie die Erstellung quantitativer Einzelstandards. Die zusätzliche Auswertung von Luftproben über die charakteristischen Alkoxyfragmentspuren stellt einen weiteren Schritt zur richtigen Bestimmung von Hydroxyalkylnitratgehalten dar. Verfälschungen der Gehalte durch bisher unerkannte Koelutionen wurden bereits mehrfach offengelegt.

Für Indikatorverbindungen wie 2OH1C2, 2OH1C3/1OH2C3, 3OH2C4 I/II und 2OH1C4/1OH2C4 wurde von Kastler und Fischer bereits eine solide Informationsbasis geliefert [Kastler 1999, Fischer 1999]. Die Vielzahl der Hydroxyalkylnitratverbindungen im mittleren bis unteren Gehaltsbereich verlangt nach weiterer Aufklärung in diesem Gebiet, wird für die Summe dieser Verbindungen doch ein beachtlicher Anteil am Gesamtbudget vermutet.

Die Betrachtung von Hydroxyalkylnitraten in Luftproben soll durch Vergleiche mit einer weiteren Probenahmeserie aus dem Südwesten der USA in einen globalen Rahmen gesetzt werden. Hierfür werden im folgenden Kapitel Proben einer Forschungsreise im Jahre 1998 vorgestellt.

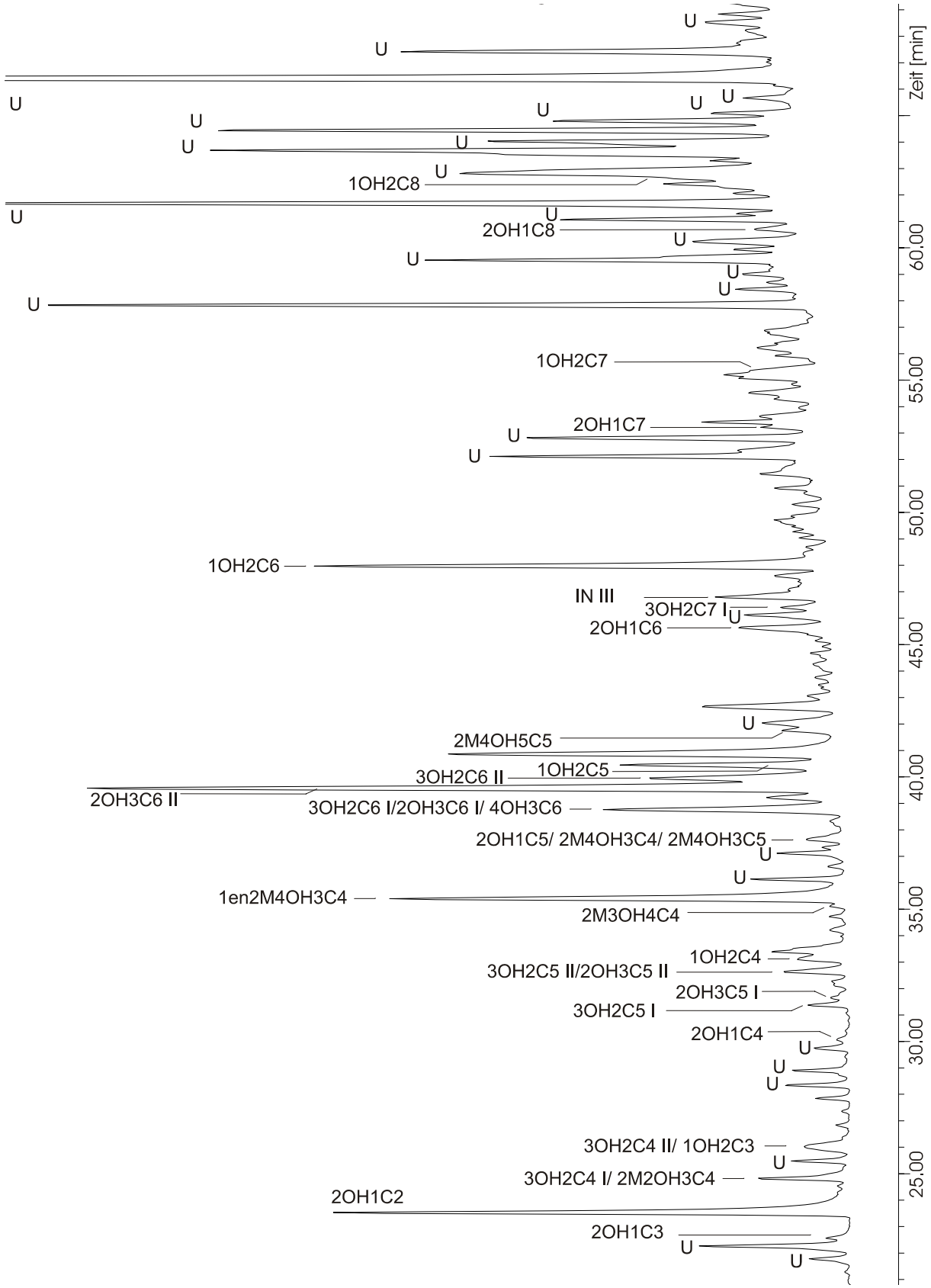


Abbildung 9.21: HRGC (VF1701)/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Madeiraprobe PicoTN 500, Madiera Pico do Arieiro (1800 m), Aliquot 20 m³, HPLC Trennbedingung L3, Hydroxynitratfraktion Daten zur Probe siehe Tabelle 9.1

9.6 Vergleich der Musteranalyse mit den Ergebnissen der Messkampagne „Big Southern Swing“im Westen der USA (Utah, Nevada, Californien)

Die Einbindung der Ergebnisse aus Kapitel 9.3 bzw. 9.4 in einen globalen Rahmen ermöglicht eine realistische Abschätzung der bisherigen Schlussfolgerungen bezüglich des Vorkommens und des Verhaltens von vicinalen Hydroxyalkylnitraten. Zur Verfügung gestellt wurden für diesen Vergleich freundlicherweise Messergebnisse der Forschungsreise „Big Southern Swing“ aus dem Südwesten der USA im Jahr 1998. Die Probenahme erfolgte durch Jürgen Kastler, welcher im Arbeitskreis Ballschmiter als der Pionier auf dem Gebiet der Hydroxyalkylnitrate gilt. Neben ersten erfolgreichen Synthesen von Referenzverbindungen sowie deren Charakterisierung durch Massenspektrometrie gelang Kastler erstmals die Identifizierung von 26 Hydroxyalkylnitraten in Luftproben [Kastler 1999b]. Durch Kopplung der DB1701-Kapillarsäule mit einer CP-SIL88-Kapillarsäule konnte er das Problem der Koelution von 3OH2C4 II und 1OH2C3 lösen (Trennbedingung M).

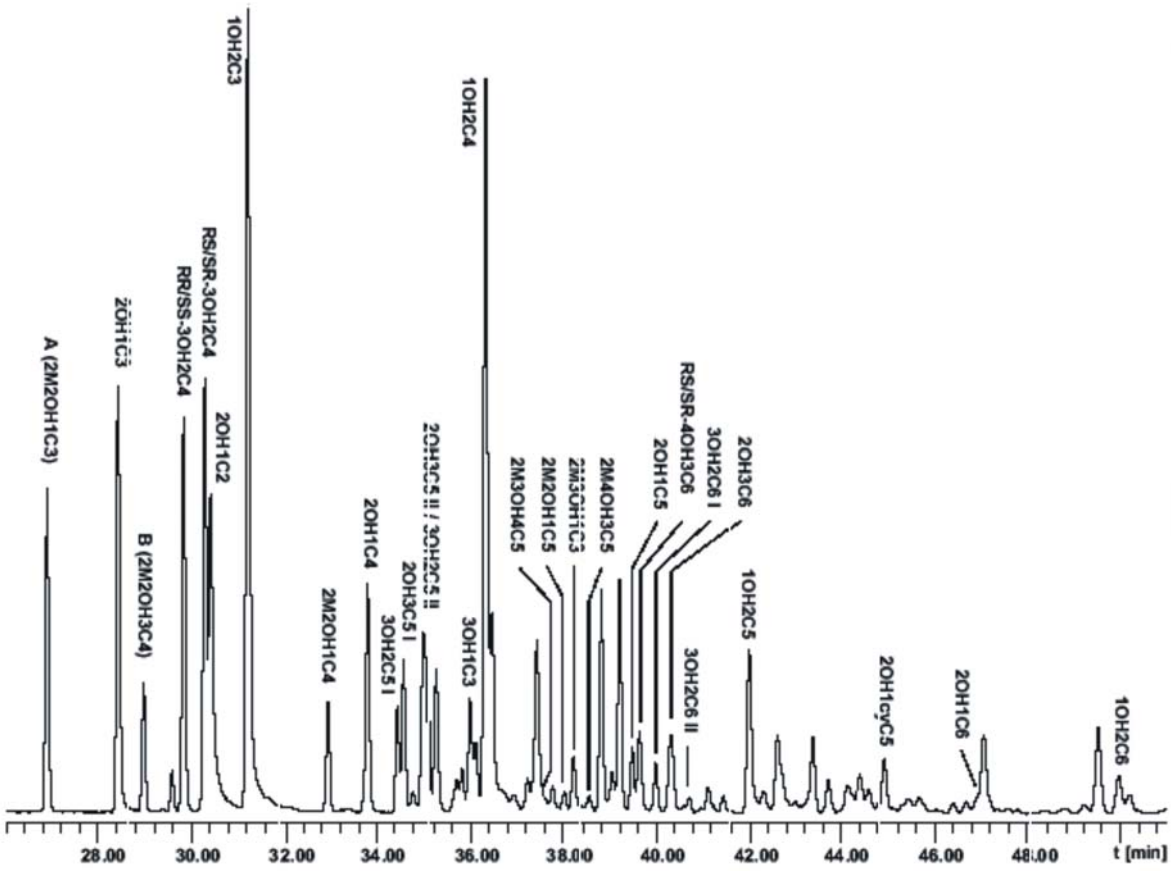


Abbildung 9.22: HRGC (CP-SIL88/DB1701)/MSD (ECNI) (SIM m/z 46):
Kontinental-urbane Luftprobe, Ulm (UL2) (11.09.1997), Aliquot 372 L,
Hydroxynitratfraktion,
HPLC Trennbedingung Kastler, Trennbedingung M

In Abbildung 9.22 ist eine Luftprobe mit der Zugordnung nach Kastler dargestellt. Ein direkter Vergleich von "Kastler-Proben" mit den in dieser Arbeit vorgestellten Proben ist leider auf Grund mehrerer Faktoren nicht möglich. Die "High Volume"-Luftprobenahme erfolgte im Arbeitskreis bis 2004 ausschließlich auf Kieselgel, ein abweichendes Sammelverhalten für Organonitrate auf HayesepD, welches in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kam, ist nicht unwahrscheinlich. Vor allem bei der nachfolgenden Extraktionsprozedur sowie bei der flüssigchromatographischen Gruppenvortrennung ist durch zahlreiche systematische Änderungen mit deutlichen Abweichungen zwischen den "Kastler-Proben" und Proben aus dieser Arbeit zu rechnen. Unabhängig von den Änderungen, welche das tatsächliche Muster der Proben verändert haben könnten, stellen die abweichenden Trennbedingungen im gaschromatographischen System das größte Problem für die praktische Auswertung dar. Die von Kastler angewandte Säulenkopplung einer SIL88-Trennsäule mit einer DB1701-Trennsäule kam in dieser Arbeit nicht zum Einsatz. Eine Zuordnung von Signalen durch relative Retentionszeiten ist somit nicht möglich. Auf Grund der abweichenden Trennselektivität ist kein direkter Mustervergleich möglich. Durch einen relativen Vergleich einzelner Verbindungen können jedoch Parallelen zu den bisher diskutierten Proben gezogen werden.

Auf eine Vorstellung der Probenahmeorte wird an dieser Stelle verzichtet, ausführliche Informationen bezüglich der geographischen Lage und Quellensituation finden sich in bereits veröffentlichen Arbeiten des Arbeitskreises [Kastler 1999b, Eberhardt 2007].

Tabelle 9.9: Übersicht der USA-Proben mit den wichtigsten Probenahmeparametern

Ort	Datum	Zeit	V [m³]	Charakteristik	Wetter
Canyonlands, Utah	23.07.1998	12:20-18:45	94	Nationalpark	Regen
Las Vegas	25.07.1998	09:00-12:45	84	Stadtluft	sonnig
Sunnyvale, Ca	28.07.1998	13:00-17:00	95	Industriell-urbane Luft	sonnig
Pomponio Beach, Ca	29.07.1998	13:15-18:40	192	Pazifischer Ozean + urban Luft	bewölkt
Point Reves, Ca	30.07.1998	15:10-20:30	145	Pazifischer Ozean	bewölkt
Ruby Mountains	01.08.1998	12:00-18:15	126	Kontinentale Reinluft	sonnig
Salt Lake City	03.08.1998	12:00-15:10	62	Stadtluft	sonnig

Die zur Auswertung herangezogenen HRGC-MSD (SIM m/z 46)-Chromatogramme lagen alle als elektronische Grafikfiles vor. Eine Auswertung von Spektren war somit nicht möglich, die Zuordnung erfolgte ausschließlich durch Mustervergleich mit Abbildung 9.22.
Die Analysen von charakteristischen Alkoxyfragmentspuren in Kapitel 9.3 führte zu der Erkenntnis, dass die Auswertung von Chromatogrammen, welche lediglich im SIM m/z 46 aufgenommen wurden, nur teilweise die wahren Gehaltsverhältnisse widerspiegelt. Unerkannte Koelutionen führen zu verfälschten Signalverhältnissen, welche die Interpretation nachhaltig beeinflussen können. Die auf den USA-Chromatogrammen basierenden Aussagen sollten somit lediglich als Anhaltspunkt gesehen werden. Eine weiterführende Untersuchung der wahren Signalintensitäten der Hydroxyalkylnitrate konnte nicht erfolgen, da die erforderlichen Messungen von charakteristischen Massenspuren nicht vorlagen.
Abbildung 9.23 stellt die beiden Stadtluftproben Las Vegas und Salt Lake City im direkten Vergleich zueinander vor. Während es bei den Alkylmononitraten zu deutlichen Unterschieden im Belastungsmuster kommt [Eberhardt 2007], kann in Abbildung 9.23 eine sehr gute Übereinstimmung für die Gruppe der Hydroxyalkylnitrate in beiden Städten beobachtet werden. Dies spricht gegen die von Eberhardt aufgestellte These, das die Verwendung unterschiedlicher Kraftstoffe Ursache für die abweichenden Muster im Bereich der Alkylmononitrate sein könnten. Dieser Einflußfaktor spiegelt sich im Allgemeinen sehr deutlich im Hydroxyalkylnitratverhalten wider. Dies wurde im Vergleich der Ulm- und Madeira Proben mehrfach deutlich. Es fällt jedoch auf, dass bei allen USA-Proben im hinteren Messbereich der Hydroxyalkylnitrate geringe Signalintensitäten zu beobachten sind. Die Erklärung hierfür liegt aller Wahrscheinlichkeit nach im angewandten Extraktions- bzw. Vortrennungsverfahren.
Ohne den direkten Vergleich der selektiven Signalintensitäten von C4- und C5-Komponenten mit Signalen der C6-Vertreter ist eine Schlussfolgerung bzgl. abweichender Eintragsquellen durch unterschiedliche Kraftstoffemission für Hydroxyalkylnitrate nicht möglich.

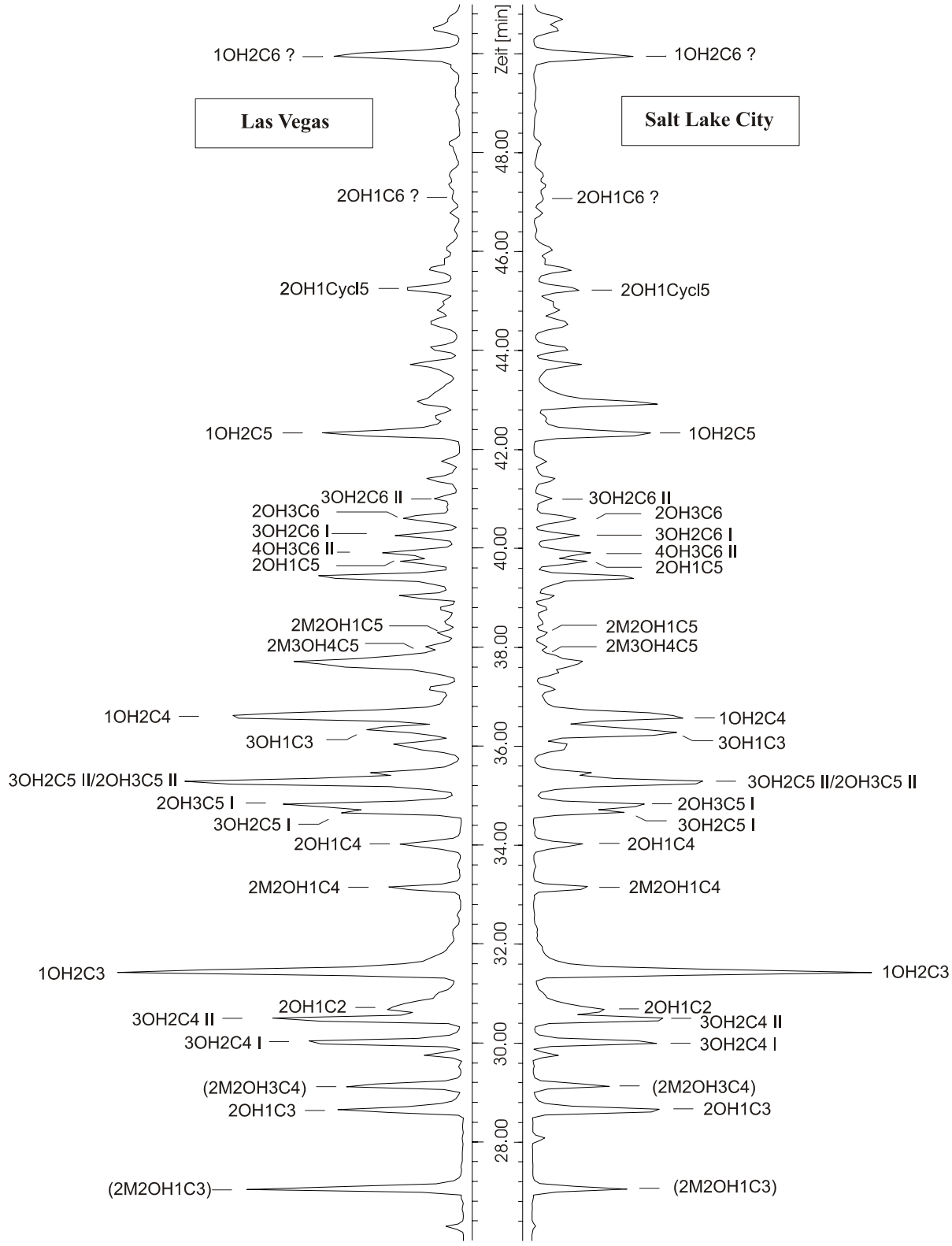


Abbildung 9.23: HRGC(CP-SIL88/ DB1701)/MSD (ECNI) (SIM m/z 46):
Urbane Luftproben aus USA im direkten Vergleich:
Links: Probe Las Vegas, Rechts: Salt Lake City
HPLC Trennbedingung Kastler,
Hydroxynitratfraktion, Trennbedingung M

Im Vergleich von Abbildung 9.23 mit der Belastung der bereits ausführlich diskutierten Ulmer Stadtluftprobe L14 kann an einem einheitlichen Trend für urbane Proben durch Kraftfahrzeugemission festgehalten werden. Während 1OH2C3 in allen Proben stark ausgeprägt scheint, fallen die relativ hohen Signale der 2OH3C5- bzw. 3OH2C5 Isomere in den Proben aus USA auf. Auch hier wird die Erklärung in einer abweichenden Kraftstoffzusammensetzung vermutet.

Bei den Proben Pomponio Beach und Point Reyes in Abbildung 9.24 handelt sich um Küstenproben, welche die vom pazifischen Ozean herangetragene Meeresluft repräsentieren. Point Reyes liegt auf einer Halbinsel im Küstenschutzgebiet, sodass der Schadstoffeintrag durch Landwind vernachlässigbar klein sein sollte. In Pomponio Beach kann es hingegen durch morgendlichen Landwind zum Eintrag von Schadstoffen aus dem nahe gelegenen Silicon Valley (Probe Sunnyvale) kommen.

In beiden Küstenproben kann eine relative Abnahme im vorderen Bereich der Chromatogramme beobachtet werden. Die Bewölkung und die damit verbundene Luftfeuchtigkeit führen zum verstärkten wash-out der relativ polaren Verbindungen. Im Vergleich mit der Madeira Probe KusT findet sich gute Übereinstimmung. Die unwesentlich stärkere Ausbildung der 1OH2CX-Verbindungen in Pomponio Beach im Vergleich zu Point Reyes könnte durch den nahegelegenen Highway und die damit verbundenen Kraftfahrzeugemissionen erklärbar sein. Das Muster im hinteren Bereich ist auf Grund der vermuteten Diskriminierung durch die HPLC nicht aussagekräftig.

Auffällig ist das geringe Auftreten von 2OH1C2. In allen Madeiraproben konnte diese Verbindung in auffällig hohen Intensitäten beobachtet werden. Eine Erklärung hierfür wurde in der marinen Prägung der Luftmassen gefunden, welche die biogene Ethenemission aus marinen Quellen widerspiegeln könnte. Es ist zu erwarten, dass sich diese marine Prägung besonders in der Probe Point Reyes widerspiegelt, mit einem verstärkten Auftreten in der Probe Pomponio Beach wäre in Anlehnung an die Madeira Probe KusT ebenfalls zu rechnen. Da das Verhalten von 2OH1C2 in beiden USA-Proben eher dem Verhalten in der Ulmer Luftprobe L14 entspricht, muss der marine Quelleintrag in Madeira als Erklärung angezweifelt werden.

Auf Grund der unterschiedlichen Probenahmeparameter kann einmal mehr nicht ausgeschlossen werden, dass die Abweichung in den diskutierten Luftmustern durch Unterschiede im Probenahmeverfahren beziehungsweise im Aufarbeitungsprozess der Proben hervorgerufen wurden.

Im Hinblick auf die beobachteten Muster der marin geprägten USA-Proben im Vergleich zu den diskutierten Mustern der Madeira-Proben und der Ulmer Stadtluftprobe L14 kann zudem eine weiterer Erklärungsansatz einmal mehr im verwendeten Kraftfahrstoff gefunden werden
In Kapitel 5.1 wurden unterschiedliche Ansätze zur Ermittlung von Alkengehalten im Abgas von Kraftfahrzeugen vorgestellt. In Abbildung 5.9 sind gemessenen Gehalte ausgewählter Alkene, ermittelt durch unterschiedliche Ansätze gegenübergestellt. Deutlich tritt die Dominanz von Ethen im Kollektiv der emittierten Alkengehalte hervor.
Bei der Simluation von Belastungsmustern durch Benzinumsetzungen wurde Ethen aus unterschiedlichen Gründen nicht mit einbezogen (siehe Kapitel 6). Der Vergleich von simulierten Belastungsmustern mit Ulmer Luftproben gab keinen Grund zur Annahme, dass Ethen dominierenden Charakter bei der Prägung des Hydroxyalkylnitratmusters hat.
Abbildung 9.25 vergleicht die ermittelten Alkenemissionen von Dieselfahrzeugen mit denen von benzinbetrieben Fahrzeugen unter gleichen Testbedingungen. Für Dieselfahrzeuge kann eine signifikante Erhöhung der Ethengehalte beobachtet werden.

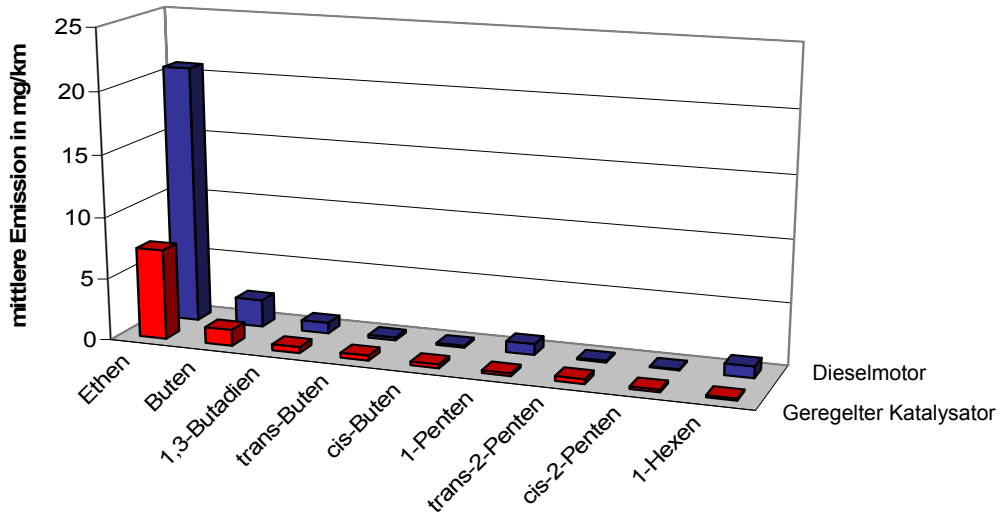


Abbildung 9.21: Mittlere Alkenemission, ermittelt am Rollprüfstand unter US Test 75 Bedingungen (siehe Kapitel 5.1) [Schmitz 1999]

Es muss damit gerechnet werden, dass der mehr als doppelt so hohe Eintrag von Ethen durch Dieselfahrzeuge sich in den Belastungsmustern der Luftproben in Form von 2OH1C2 widerspiegeln kann. Für eine vertiefte Interpretation dieses Sachverhaltes ist die Simulation von Belastungsmustern mit optimierten Bedingungen für Ethen anzustreben. Wie sich bereits mehrfach in diesem Kapitel gezeigt hat, sollte eine Simulation der Hydroxyalkylnitratmustern in Luftproben auf Basis von lokalen Dieselkraftstoffen angestrebt werden. Zudem sollten

weiterführende Untersuchungen hinsichtlich der Partikeladsorption von kurzkettigen Verbindungen durchgeführt werden um den Verbleib von Vorläufersubstanzen wie auch kurzkettigen Hydroxyalkylnitraten eindeutig zu klären.

Tabelle 9.10: Alkengehalte in Abgasen von Kraftfahrzeugen, ermittelt durch Dynamometertests [Schmitz 1999]

	Dieselfahrzeuge [mg/km]	Fahrzeuge mit geregeltem 3-Wege-Katalysator [mg/km]
Ethen	7.29	20.85
Buten	1.31	2.21
1,3-Butadien	0.5	0.88
trans-Buten	0.41	0.24
cis-Buten	0.31	0.16
1-Penten	0.23	0.9
trans-2-penten	0.39	0.14
cis-2-penten	0.21	0.08
1-Hexen	0.17	0.93

Die Proben in Abbildung 9.22 können als kontinentale Reinluftproben angesehen werden. Während der Probenahme im Canyonlands Nationalpark herrschte Regen, sodass vor allem mit einem Austrag der polaren Verbindung 2OH1C2 zu rechnen wäre, was sich aber im Chromatogramm nicht bestätigen lässt. Die Gründe hierfür sind zum jetzigen Wissenstand vielfältig. Zum einen kann es sich um chromatographische Koelutionen mit einer unbekannten Verbindung handeln, da das Signal von 2OH1C2 in einem "Peakgebirge" liegt. Zum anderen ist der mögliche Einfluss von lokalen Treibstoffquellen nicht auszuschliessen.
Ein direkter Vergleich mit einer Referenzprobe ist nicht möglich, da in der vorliegenden Arbeit keine solche Reinluftprobe behandelt wurde. Das relative Belastungsmuster steht im Falle dieser Reinluftproben im Hintergrund, vielmehr interessieren hier die absoluten Gehalte, deren Bestimmung nicht Gegenstand dieser Arbeit war.
Für eine abschließende Diskussion werden die absoluten Summengehalte aus Tabelle 9.4 mit den relativen Signalintensitäten aus Kapitel 9.4 ins Verhältnis gesetzt.

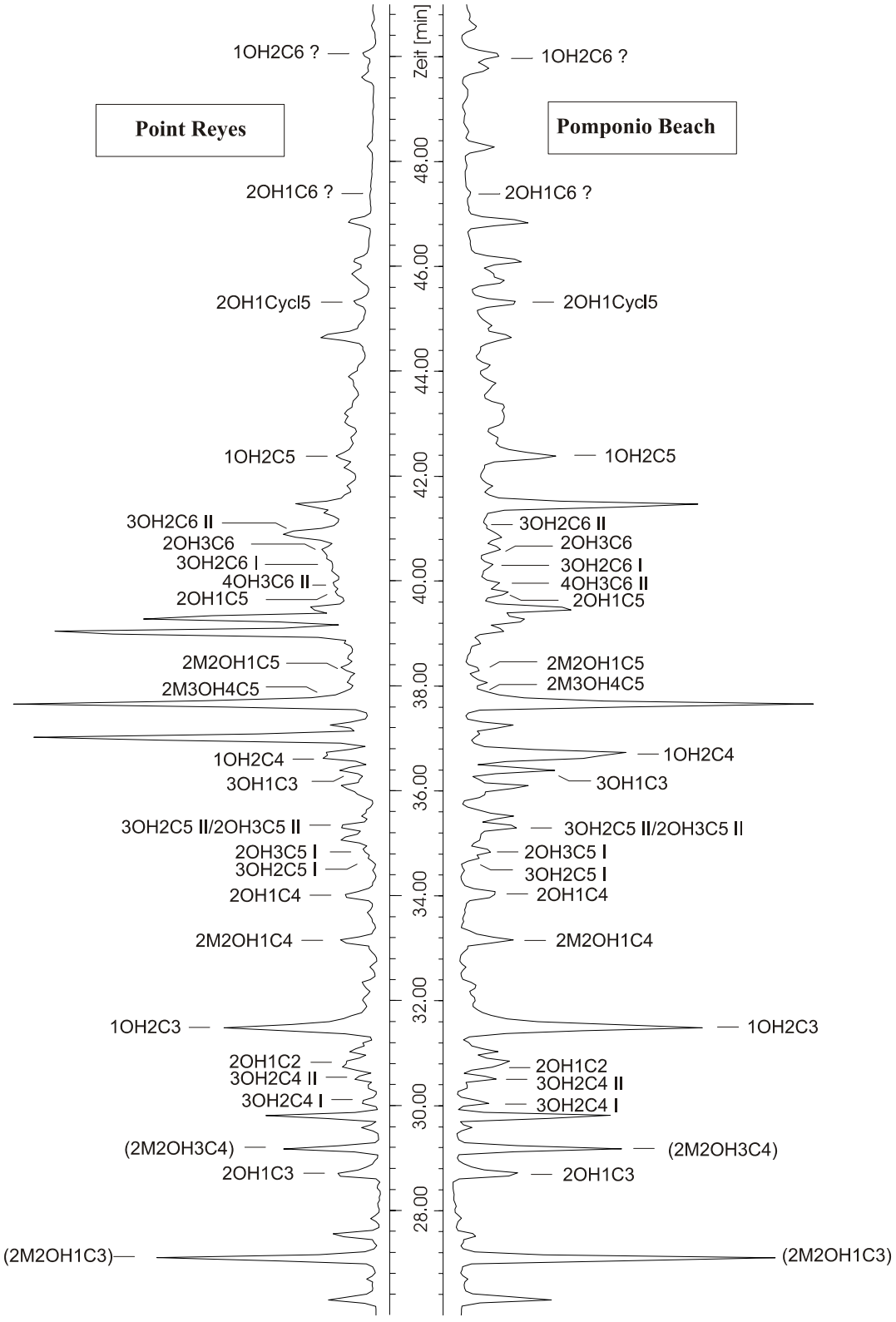


Abbildung 9.22: HRGC (CP-SIL88/ DB1701)/MSD (ECNI) (SIM m/z 46):
Luftproben aus USA im direkten Vergleich:
Links: Probe Point Reyes (Ca), Rechts: Pomponio Beach (Ca)
HPLC Trennbedingung Kastler,
Hydroxynitratfraktion, Trennbedingung M

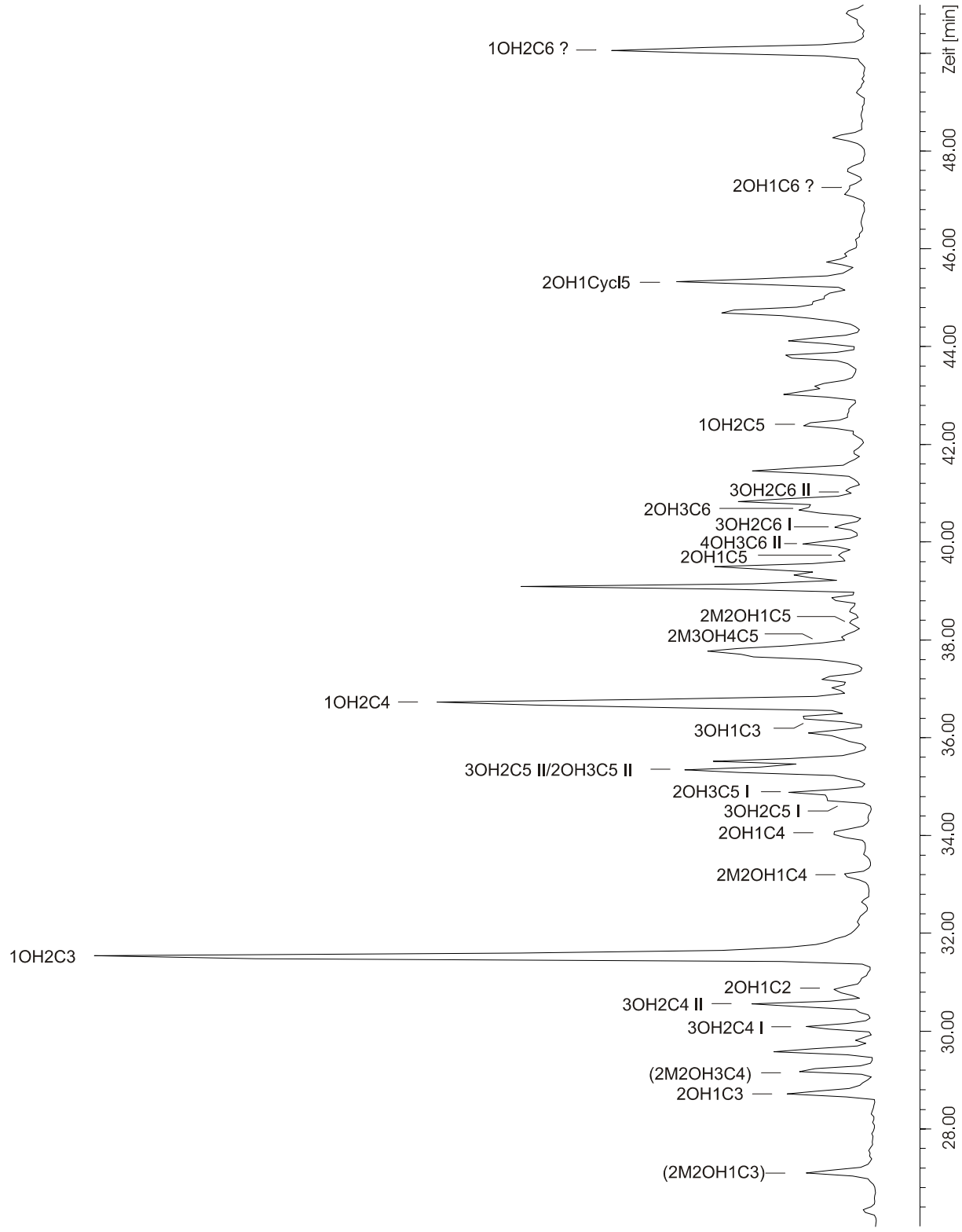


Abbildung 9.23: HRGC (CP-SIL88/DB1701)/MSD (ECNI) (SIM m/z 46):
Luftproben Sunnyvale (Silicon Valley, Ca) USA,
HPLC Trennbedingung Kastler,
Hydroxynitratfraktion, Trennbedingung M

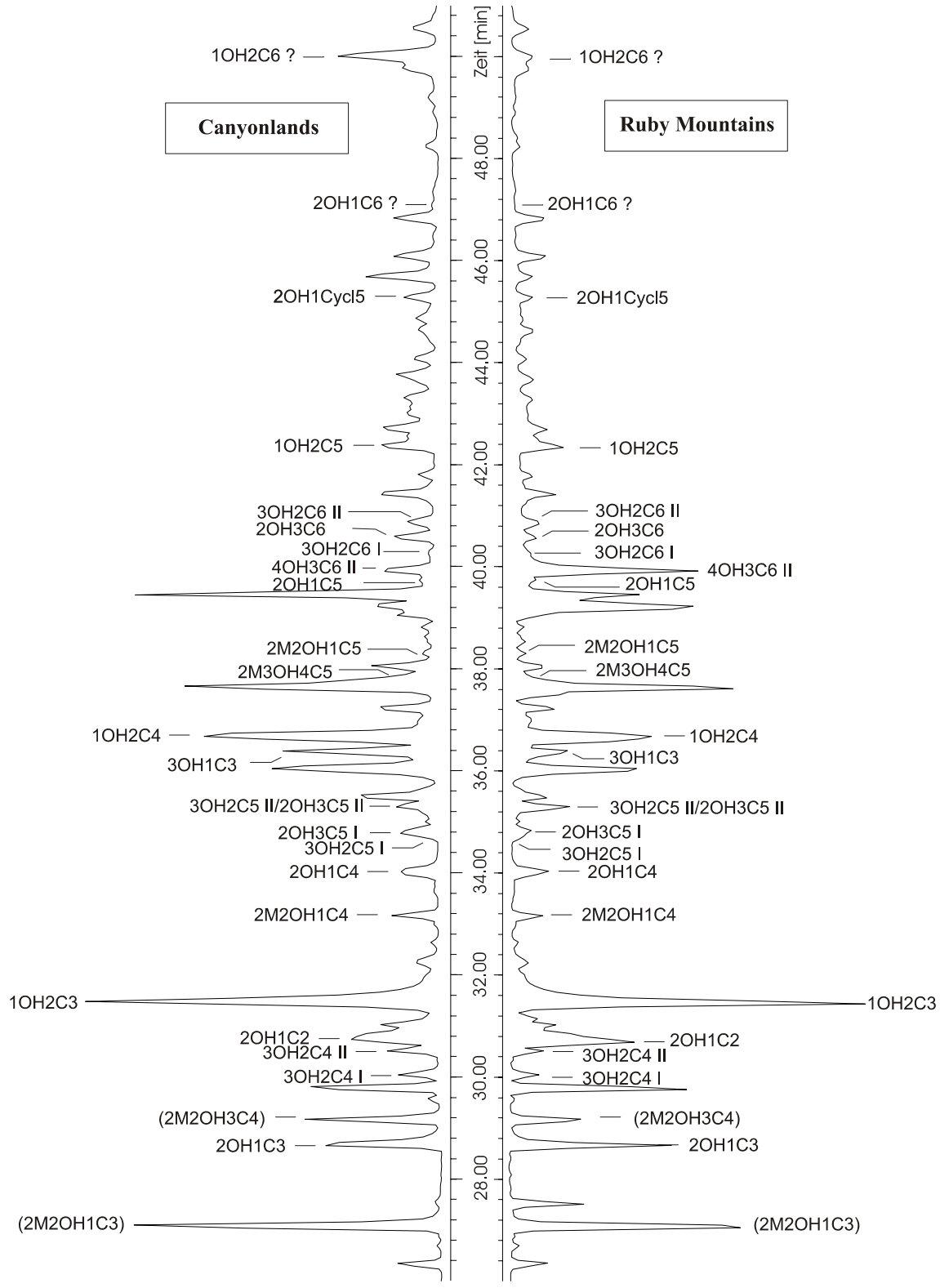


Abbildung 9.24: HRGC (CP-SIL88/DB1701)/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Luftproben aus dem Westen der USA im direkten Vergleich: Links: Canyonlands Nationalpark, Rechts: Ruby Mountains, HPLC Trennbedingung Kastler, Hydroxynitratfraktion, Trennbedingung M

Die Analyse der kontinental-europäischen Luftproben steht- soweit eine Beurteilung unter den eingeschränkten Bedingungen möglich ist- im guten Einklang mit den bisherigen Erkenntnissen über das Verhalten der Hydroxalkylnitrate. Eine vertiefte Analyse der C5- und C6-Hydroxyalkylnitrate, wie sie schwerpunktmäßig für die Referenzproben in Kapitel 9.3 erfolgte, kann auf Grund der eingeschränkten Zuordnung und Messdaten nicht durchgeführt werden. Die von Kastler bestimmten absoluten Gehalte helfen dennoch, die Ergebnisse aus Kapitel 9.3. und 9.4 in einem erweiterten Rahmen zu sehen. Allgemein kann zusammengefasst werden, dass die Ergebnisse aus dem Arbeitskreis Ballschmiter einem einheitlichen Trend folgen, welcher durch die in Tabelle 9.3 zitierten Werte von Kastler bestens repräsentiert werden. Weiteren Veröffentlichungen bzgl. absoluter Hydroxyalkylnitratgehalte sollte man nach heutigem Kenntnisstand skeptisch gegenüber stehen. Zumeist werden Hydroxyalkylnitrate als Teil der Organonitratfamilie behandelt, was ihrem polaren Verhalten durch die zweite funktionelle Gruppe nicht gerecht wird. Eine sorgfältige Betrachtung aller Aufarbeitungsschritte hinsichtlich der Verlustraten ist nur mit eindeutig identifizierten, reinen Referenzverbindungen möglich. Diese galten bisher als schwer zugänglich und nicht einfach in der Handhabung. Abschätzungen zum Verhalten durch Modellansätze weichen nicht selten um Größenordnungen vom experimentell ermittelten Wert ab. Die Erforschung des Verhaltens von Hydroxyalkylnitraten steht erst am Anfang, besonders die Bedeutung der vielen C5- und C6-Verbindungen gilt es in Zukunft genauer zu untersuchen.

In Tabelle 9.11 werden die von Kastler bestimmten Summengehalte der Big Southern Swing-Proben für ausgewählte Verbindungen der Hydroxyalkylnitrate zitiert.

Tabelle 9.11: Summengehalte von 7 Hydroxyalkylnitraten in kontinental-nordamerikanischen Luftproben [Kastler 1999]

Probe	Σ 7 $HORONO_2$	Probe	Σ 7 $HORONO_2$
Salt Lake City	21,2 pptv	Ruby Mountains	2,04 pptv
Las Vegas	7,23 pptv	Point Reyes, Ca	0,17 pptv
Sunnyvale, Ca	6,67 bzw. 6,45 pptv	Pomponio Beach, Ca	0,14 pptv
Canyonlands	2,18 bzw. 1,83 pptv		

Σ 7 $HORONO_2$= [2OH1C2 + 2OH1C3 + 1OH2C3 + 2OH1C4 + 1OH2C4 + 3OH2C4 I + 3OH2C4 II] pptv

Während die relative Zusammensetzung der Innenstadtproben von Salt Lake City und Las Vegas große Ähnlichkeiten aufweisen, unterscheiden sich die absoluten Summengehalte der 7 kurzkettigen Indikatorverbindungen nahezu um den Faktor 3. Hierfür können zwei Erklärungsansätze gefunden werden. Zum einen herrschten zum Zeitpunkt der Probenahme in Las Vegas mit 39 °C und wolkenlosem Himmel extreme Bedingungen, die sehr wahrscheinlich zu erhöhten Abbauraten der Organonitratverbindungen führen. Zum anderen wurde die Probe Las Vegas zu Anfang der 3 wöchigen Forschungsreise gesammelt, bei der Probe Salt Lake City handelt es sich um eine der zuletzt gesammelten Proben. Es ist davon auszugehen, dass die beprobten Transportkartuschen während der Rundfahrt im Auto hohen Temperaturen ausgesetzt waren. Bei einer Lagerungstemperatur von 20°C bestimmte Kastler nach 10 Monaten Wiederfindungsraten zwischen 40% und 60%. Diese Ergebnisse stellen einen nicht zu vernachlässigbaren Verlustfaktor dar.

Die Hintegrundbelastung der kontinentalen Reinluftproben liegt bei ca. 2 pptv, was deutlich unter den urban geprägten Gehalten liegt. Die um den Faktor 10 geringeren Werte für die Küstenproben können durch verstärkten Austrag der Verbindung mittels „wet deposition“ und „wash out“ erklärt werden.

Für die Referenzproben aus Madeira bedeutet dies, dass die höchsten Werte im Bereich C3/C4 für die Proben MusT, EcoT sowie KusN zu erwarten sind. Für MusT wurden extrem geringe relative Signale beobachtet, was durch lokale Adsorptionsphänomene erklärbar sein könnte (siehe Kapitel 9.3). Naheliegender ist jedoch eine mögliche Verfälschung der Hydroxyalkylnitratfraktion nach der HPLC-Aufarbeitung. Der direkte Eintrag der Stadtbelastung durch Landwind (EcoT) bzw. Seewind (KusN) spiegelt sich in der Tat in relativ hohen Werten der relativen Signale der Madeiraproben wider. In Analogie zu dem durch Tabelle 9.11 ermittelten Trend sollten die geringsten Gehalte in KusT bzw. PicoTN durch geringen Eintrag und hohe Auswaschraten gefunden werden.

Der Einfluss durch photochemische Alterung kommt bei der 24-Stunden-Probe PicoTN noch als weiterer „reduzierender“ Faktor hinzu, sodass hier in der Tat die geringsten Belastungen zu beobachten sind. Die Werte für KusT sind höher als erwartet, was für einen Schadtstoffeintrag durch Schiff- bzw. Luftverkehr spricht. Zudem wurde bei der Diskussion der Probe dargelegt, dass eine Beprobung von Luftpaketen, die kurz zuvor aufs Meer ausgetragen wurden durch drehenden Wind nicht unwahrscheinlich ist.

Die Probe EcoN ist auf Grund der abweichenden HPLC-Trennbedingungen nur bedingt vergleichbar. Dennoch kann festgehalten werden, dass die Belastung im Bereich von KusT liegt.

Im Hinblick auf ihr relatives Verhalten wären absolute Gehalte für die 3OH2C5/2OH3C5 Isomeren sowie ihrer C6-Analogen wünschenswert.

Die Abstimmung des analytischen Aufarbeitungsprozess und der Gruppentrennung auf die Eigenschaften der Hydroxyalkylnitrate führt zu immer aussagekräftigeren MSD-Chromatogrammen. Diese bestätigen die bisherige Annahme, dass Verbindungen mit einem Molekülgerüst aus 2 bis 4 Kohlenstoffatomen das Belastungsmuster deutlich dominieren.

In dieser Arbeit konnten erstmals eine Vielzahl von vicinalen C5- und C6-Hydroxyalkylnitraten chromatographisch aufgetrennt und eindeutig in Luftproben identifiziert werden. Eine Abschätzung der relativen Signale lässt vermuten, dass die Summe dieser Verbindungen im Vergleich mit C3- bzw. C4-Verbindungen nicht vernachlässigt werden sollte.

Zusammenfassung

Vicinale Hydroxyalkylnitrate stellen das zentrale Thema dieser Dissertation dar.
Ziel war die Beantwortung der zu Anfang gestellte 4-W-Fragen der Analytischen Chemie nach dem „Was –Wo–Wieviel–Warum“ dieser Substanzklasse im Bereich der atmosphärischen Umweltchemie.

WAS: Im ersten Abschnitt erfolgt die Umsetzung und Charakterisierung der Referenzverbindungen. Durch ein optimiertes Syntheseverfahren gefolgt von flüssigchromatographischer Aufreinigung konnten 40 vicinale Hydroxyalkylnitrate isoliert dargestellt werden. Die Kombination von selektiven Reaktionsansätzen mit chromatographischen Trennmethoden, massenspektrometrischer Detektion sowie Kernresonanzspektroskopie führt zur eindeutigen Identifizierung der Einzelstandards. Durch Analyse aller Massenspektren (ECNI) kann erstmals eine detaillierte Aussage zum Fragmentierungsverhalten von vicinalen Hydroxyalkylnitraten gemacht werden.
Die Synthese von weiteren Referenzverbindungen aus den Gruppen der Alkylmononitrate (53), Alkyldinitrate (19) und Carbonylalkylnitraten (37) stellte die Vorraussetzung für eine Optimierung der gaschromatographischen Trennung durch Auswahl einer unpolaren CP Sil 5CB-Kapillaresäule. Für eine Abschätzung des Retentionsverhaltens von Verbindungen, welche nicht als Standards verfügbar sind, wurden die Retentionsindices aller Referenzverbindungen zur Ermittlung von Retentionsinkremente bestimmt.
Der Einsatz von Kapillaren mit unpolarem Dickfilm (1 µm) erwies sich für die gaschromatographische Auftrennung der Hydroxyalkylnitrate auch im Hinblick auf die Signalform als optimal. Dies war der Bestimmung der Dampfdrücke durch Korrelation von Retentionsindices sehr zuträglich, setzt das Verfahren doch Messungen auf unpolaren Trennsystemen voraus. Bisher wurden mit dieser Methode im Arbeitskreis die Werte für sechs Verbindungen abgeschätzt. Eine Erweiterung des Datensatzes für zusätzliche 34 Verbindungen stellt einen wichtigen Schritt zur Untersuchung des physiko-chemischen Verhaltens der Hydroxyalklnitrate als Gruppe dar.

WO: Das Auftreten von vicinalen Hydroxyalkylnitraten wird vor allem in Bereichen vermutet, in denen es zu einer hohen Emission der Vorläufersubstanzen kommt. Die Emissionen von Kraftfahrzeugen stellen die dominanteste Eintragsquelle von Alkenen dar, sodass auch mit einer direkten Abhängigkeit der vicinalen Hydroxyalkylnitrate

gerechnetwerden muss. Diese Vermutung konnte durch einen kombinatorischen Ansatz aus chemischer Transformation von Kraftstoffen, virtueller Simulation auf Grundlage von Alkengehalten und Ermittlung eines repräsentativen Belastungsmusters aus Realproben bestätigt werden. Hierüber hinaus gelang über die Auswertung von Benzinumsetzungen, welche unterschiedlichen Reaktionsmechanismen unterzogen wurden, die Zuordnung von bisher unbekannten Signalen in der Realprobe.

WIEVIEL: Die hohe Güte der in dieser Arbeit erstellten Einzelstandards schafft die Vorraussetzung für eine quantitative Fehlersuche im Bereich der Spurenanalytik von Hydroxyalkylnitraten. Durch die Auswertung von relativen Signalgrößen konnten entscheidende Erkenntnisse über das Vorkommen von Hydroxyalkylnitraten erarbeitet werden. Die Grundlage für die relative Analyse von HRGC/MSD (ECNI)-Messungen bilden charakteristische Massenspuren der Alkoxyfragmentionen. Diese machen eine Aufspaltung der Signale in Abhängigkeit von der Größe des Molekülgrundgerüstes möglich. Hierüber kann eine weitere Auftrennung der Signale an einer Stelle erfolgen, wo bisher trotz vorangestellter Trenntechniken keine weitere Vereinfachung der komplexen Signalgemische mehr möglich war.

WARUM: Für die Ermittlung von Einflussfaktoren auf das Vorkommen und die Verteilung von vicinalen Hydroxyalkylnitraten im atmosphärischen Spurennetz wurde die Probenserie „Madeira“ in Verbindung mit Ulmer Referenzmustern ausgewertet. Durch die gezielte Probenauswahl wurde eine direkte Gegenüberstellung von Belastungsmustern ermöglicht, deren Abweichungen auf wenige, dominante Umweltparameter zurückgeführt werden können. Die zeitnahe Beprobung des „Mikrokosmos“ Madeira reduziert unterschiedliche Probeneinflüsse durch Transport, Lagerung und Materialien auf ein zu vernachlässigendes Niveau.
Die Darstellung der charakteristischen Alkoxyfragmentspuren führt in Verbindung mit der klassischen Detektion der Massenspur m/z 46 zu einer umfassenden Interpretation der Belastungsmuster. Das herausragende Vorkommen der kurzkettigen C3- und C4-Vertreter konnte bestätigt werden, wobei aus dem relativen Signalverhalten weiterführende Rückschlüsse über die Herkunft der beprobten Luftpakete geschlossen werden kann. Erstmal erfolgte die Analyse von 31 weiteren Verbindungen im Bereich der C5-C7 Hydroxyalkylnitrate. Es wird vermutet, das die bisher auf Grund ihrer geringen Intensitäten

vernachlässigten Signale in der Summe einen nicht zu unterschätzenden Anteil am Gesamtbudget der Nitratverbindungen ausmacht.
Durch den Vergleich mit Untersuchungsergebnissen aus einer USA-Messkampagne konnten die Erkenntnisse über Vorkommen und Verteilung der Verbindungen in einen globalen Rahmen gesetzt werden. Für die quantitative Analyse von Signalen wird an dieser Stelle einmal mehr der Vorteil der entwickelten Analysemethode über Alkoxyfragmentspuren deutlich. Diese zusätzliche Information über relativen Signalverhältnisse innerhalb einer Analytengruppe mit entsprechendem Molekülgrundgerüst hilft, verfälschte Gehaltsangaben aufzudecken, welche durch Koelution mit unbekannten Verbindungen hervorgerufen werden. Diese blieben bisher im Muster der Massenspur 46 unentdeckt.

Die Standardisierung einer neuartigen Syntheseprozedur in Verbindung mit einer effizienten flüssigchomatographischen Aufreinigung sowie der Optimierung der gas-chromatographhischen Trennungbedingungen bilden die Basis für die Entwicklung eines reproduzierbaren Analysenverfahrens für vicinale Hydroxyalkylnitrate in Probenmedium „Atmosphäre“. Die Simulation von Belastungsmustern zeigt im Vergleich mit realen IST-Zuständen deutlich die nicht zu unterschätzende Rolle dieser Substanzklasse im luftchemischen Reaktionsnetz. Der Vergleich mit Resultaten aus früheren Arbeiten auf dem Gebiet der multifunktionellen Organonitrate, zeigt, dass die vorliegende Arbeit einen weiteren wichtigen Schritt zu Erweiterung des Erkenntnishorizonts über Hydroxyalkylnitrate darstellt.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	NO_x Emissionsentwicklung in Deutschland	**Seite 5**
Abb. 1.2:	Schematischer Überblick über die wichtigsten Stickstoff-Reaktionswege in der Atmosphärenchemie	**Seite 7**
Abb. 1.3:	Entwicklung der antrophogenen VOC Emission in Deutschland	**Seite 8**
Abb. 1.4:	Das Reaktionsnetz der Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre	**Seite 10**
Abb. 1.5:	Konzentrationsprofil des NO_3-Radikals	**Seite 13**
Abb. 1.6:	Vorläufermoleküle für Hydroxyalkylnitrate	**Seite 17**
Abb. 1.7:	Vermutete Reaktionsprodukte aus linearen Alkenen mit NO_3•	**Seite 19**
Abb. 1.8:	Mechanismus der OH-initiierten Oxidtion von α-Pinen	**Seite 22**
Abb. 1.9:	Bildung von multifunktionellen Isoprennitraten	**Seite 23**
Abb. 2.1:	Fehlerabschätzung für Bereiche des analytischen Prozesses	**Seite 30**
Abb. 2.2:	Die atmosphärische Zirkulation	**Seite 34**
Abb. 2.3:	Apperativer Aufbau des „Low volume samplings“	**Seite 39**
Abb. 2.4:	Apperativer Aufbau des TCT-HRGC-ECD-Systems	**Seite 41**
Abb. 2.5:	Apperativer Aufbau des „High volume samplings“	**Seite 43**
Abb. 2.6:	Schematischer Aufbau eines 2-Säulen-3-Fraktion-HPLC-Systems mit Elutionsweg in vorwärts Richtung	**Seite 48**
Abb. 3.1:	Schematischer Überblick einer entwickelten Kieselgelplatte	**Seite 68**
Abb. 3.2	Mögliche Reaktion von 2M3OH4C4en1 zu gesättigten Isoprenhydroxyalkylnitraten	**Seite 73**
Abb. 3.3:	Relative Retentionsbereiche ausgewählter Organonitrate auf einer mittelpolaren Vocol-Säule von Supleco	**Seite 81**
Abb. 3.4:	Relative Retentionsbereiche ausgewählter Organonitrate auf einer DB 1701von J&W Scientific	**Seite 81**
Abb. 3.5:	Relative Retentionsbereiche ausgewählter Organonitrate auf einer Sil 5-Säule von Chrompack	**Seite 82**
Abb. 3.6:	Relative Retentionsbereiche ausgewählter Organonitrate auf allen 3 Testsäulen im Vergleich	**Seite 82**

Abb. 3.7: HRGC/ECNI-MSD (SIM m/z 103): Chromatogramm einer Hydroxyalkylnitrat-Fraktion auf einer VF1 MS-Dünnfilmkapillare **Seite 84**

Abb. 3.8: HRGC/ECNI-MSD (SIM m/z 103): Chromatogramme einer Hydroxyalkylnitrat-Fraktion (MS VF1 1 μm vs 1701) **Seite 85**

Abb. 3.9: Graphische Darstellung der Retentionsindexinkremente von Alkylmononitraten auf Basis der 1- Bromalkane, ermittelt auf einer unpolaren CP Sil5-Kapillarsäule und einer leicht polaren DB 1701 **Seite 89**

Abb. 3.10: Graphische Darstellung der Retentionsindexinkremente von Carbonylalkylnitraten auf Basis der 1- Bromalkane, ermittelt auf einer CP Sil 5- Kapillarsäule und einer DB 1701 **Seite 90**

Abb. 3.11: Graphische Darstellung der Retentionsindexinkremente von Alkyldinitraten auf Basis der 1- Bromalkane, ermittelt auf einer unpolaren CP Sil5-Kapillarsäule **Seite 91**

Abb. 3.12: Abhängigkeit zwischen Retentionszeit und RI der drei als Marker ausgewählten homologen Reihen **Seite 94**

Abb. 3.13: Graphische Darstellung der Retentionsinkremente unterschiedlicher Substituenten **Seite 95**

Abb. 3.14: Graphische Darstellung der Retentionsinkremente von Hydroxy-Nitrooxy-Substituenten **Seite 97**

Abb. 3.15: Auftragung des –log(p) über der Kohlenstoffanzahl von 1-Bromalkanen und n-Alkanen **Seite 101**

Abb. 3.16: Logarithmische Darstellung der errechneten Dampfdrücke für Hydroxyalkylnitrate **Seite 103**

Abb. 4.1: Skizziertes HPLC-Chromatogramm der Umsetzung von cis-/trans-2-Alken zu Hydroyalkylnitraten **Seite 110**

Abb. 4.2: HRGC/ECNI-MSD-Chromatogramme der 3 HPLC-Fraktionen der Standardlösung 3OH2C5 I/II / 2OH3C5 I/II **Seite 111**

Abb. 4.3: Skiziertes HPLC- Chromatogramm der Umsetzung von cis-/trans-2-Alken zu Hydroxyalkylnitraten **Seite 112**

Abb. 4.4: Bildung eines Nitrit-Ions durch dissoziativen Elektroneneinfang **Seite 117**

Abb. 4.5: Bildung eines Alkoxy-Ion **Seite 120**

Abb. 4.6:	Theoretische Umlagerungsreaktion von Hydroxyalkylnitraten nach Mc Lafferty	**Seite 122**
Abb. 4.7:	ENCI-Massenspektrum von 1OH2C6	**Seite 123**
Abb. 4.8:	ENCI-Massenspektrum von 2OH1C6	**Seite 124**
Abb. 4.9:	Bildung der Fragmentmasse m/z 77 durch Umlagerung	**Seite 125**
Abb. 4.10:	Übersicht der prozentualen Fragmentzusammensetzung von unverzeigten Hydroxyalkylnitraten der Form 1OH2CX	**Seite 123**
Abb. 4.11:	Bildung der Fragmentmasse m/z 85 durch α-Spaltung	**Seite 126**
Abb. 4.12:	Übersicht der prozentualen Fragmentzusammensetzung unverzeigter Hydroxyalkylnitraten der Form 2OH1CX	**Seite 127**
Abb. 4.13:	Alkoxyintensität in Abhängigkeit der Molekülgröße	**Seite 128**
Abb. 4.14:	ECNI-Massenspektrum von 1OH2C5	**Seite 130**
Abb. 4.15:	ECNI-Massenspektrum von 2OH1C5	**Seite 131**
Abb. 4.16:	ECNI-Massenspektrum von 2M4OH3C4	**Seite 132**
Abb. 4.17:	ECNI-Massenspektrum von 2M3OH4C4	**Seite 133**
Abb. 4.18:	ECNI-Massenspektrum von 2M1OH2C4	**Seite 134**
Abb. 4.19:	ECNI-Massenspektrum von 2M2OH1C4	**Seite 135**
Abb. 4.20:	Abhängigkeit der Stabilität von Alkoxyfragmenten [M-46(+1/-2)] von der Position der Molekülkettenverzweigung	**Seite 136**
Abb. 4.21:	ECNI-Massenspektrum von 3OH2C5 II	**Seite 137**
Abb. 4.22:	ECNI-Massenspektrum von 2OH3C5 I	**Seite 138**
Abb. 4.23:	ECNI-Massenspektrum von 2OH3C5 II	**Seite 138**
Abb. 4.24:	Bildung der Fragmentmasse m/z 91 durch Umlagerung	**Seite 139**
Abb. 4.25:	Übersicht der prozentualen Fragmentzusammensetzung von C5-Hydroxyalkylnitraten	**Seite 140**
Abb. 4.26:	ECNI-Massenspektrum von 2M5OH4C5	**Seite 142**
Abb. 4.27:	ECNI-Massenspektrum von 2M4OH5C5	**Seite 142**
Abb. 4.28:	ECNI-Massenspektrum von 2OH3C6	**Seite 143**
Abb. 4.29:	ECNI-Massenspektrum von 2M4OH3C5	**Seite 144**
Abb. 4.30:	Übersicht der prozentualen Fragmentzusammensetzung von C6-Hydroxyalkylnitraten	**Seite 145**

Abb. 4.31:	ECNI-Massenspektrum von 2M3OH1C3	**Seite 146**
Abb. 4.32:	ECNI-Massenspektrum von 3OH1C4	**Seite 146**
Abb. 4.33:	ECNI-Massenspektrum von 4OH2C4	**Seite 147**
Abb. 4.34:	ECNI-Massenspektrum von 2OH1C4	**Seite 148**
Abb. 4.35:	ECNI-Massenspektrum von 4OH2C5	**Seite 149**
Abb. 4.36:	HRGC/MSD (ECNI) Chromatogramme der Umsetzung aus 4-Methyl-2-Penten	**Seite 152**
Abb. 4.37:	ECNI-Massenspektrum von 2M3OH4C5	**Seite 153**
Abb. 4.38:	ECNI-Massenspektrum von 2M4OH3C5	**Seite 154**
Abb. 4.39:	ECNI-Massenspektrum der Umlagerungsverbindung aus 2M4OH3C5	**Seite 144**
Abb. 4.40:	Mögliche Umlagerung von 2M4OH3C5	**Seite 155**
Abb. 4.41:	^{13}C-NMR Spektrum von 1OH2C5 in $CDCl_3$	**Seite 158**
Abb. 4.42:	^{13}C-APT-NMR Spektrum von 1OH2C5 in $CDCl_3$	**Seite 160**
Abb. 4.43:	^{13}C-NMR- Spektrum von 2OH1C5 in $CDCl_3$	**Seite 161**
Abb. 4.44:	HRGC-ECD Chromatogramm der Umsetzung von 2-Hexen	**Seite 163**
Abb. 4.45:	HRGC-ECD Chromatogramm der Umsetzung tert-Butylnitrit	**Seite 163**
Abb. 4.46:	ECNI–Massenspektrum von 3OH2C5 I	**Seite 369**
Abb.4.47:	ECNI–Massenspektrum von 2OH3C6 I	**Seite 369**
Abb. 4.48:	ECNI–Massenspektrum von 3OH2C6 I	**Seite 370**
Abb. 4.49:	ECNI–Massenspektrum von 3OH2C6 II	**Seite 370**
Abb. 4.50:	ECNI–Massenspektrum von 4OH3C6	**Seite 371**
Abb. 4.51:	ECNI–Massenspektrum von 2M3OH4C5	**Seite 371**
Abb, 4.52:	ECNI–Massenspektrum von 2M4OH3C5	**Seite 372**
Abb. 4.53:	ECNI–Massenspektrum von 1OH2C7	**Seite 372**
Abb. 4.54:	ECNI–Massenspektrum von 2OH1C7	**Seite 373**
Abb. 4.55:	ECNI–Massenspektrum von 2OH3C7	**Seite 373**
Abb. 4.56:	ECNI–Massenspektrum von 3OH2C7	**Seite 374**
Abb. 4.57:	ECNI–Massenspektrum von 4OH3C7 I	**Seite 374**
Abb. 5.1:	Vergleich mittlerer Emissionswerte mit und ohne geregelten 3-Wege Katalysator	**Seite 166**

Abb. 5.2: Mittlere Emissionswerte für Fahrzeuge mit Katalysator Vergleich: Kaltstart, Fahrt nach Aufwärmzeit und Warmstart **Seite 167**

Abb. 5.3: Prozentualer Alkengehalte in Automobilabgasen **Seite 171**

Abb. 5.4: Emissionswerte ausgewählter Alkene aus Dynamometertests **Seite 172**

Abb. 5.5: Mittlere Alkenemission, ermittelt am Rollprüfstand **Seite 173**

Abb. 5.6: Alkengehalte in Kraftfahrzeugabgasen (Tunnelmessungen) **Seite 177**

Abb. 5.7: Emissionszusammensetzung der Alkene, gemessen unter realen Bedingungen am Fahrzeug **Seite 180**

Abb. 5.8: Ausgewählte Alkene aus Kraftfahrzeugemissionen. Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Tunnelmessungen und Messungen unter realen Fahrbedingungen **Seite 181**

Abb. 5.9: Ausgewählte Alkene aus Kraftfahrzeugemissionen. Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Tunnelmessungen und Messungen unter realen Fahrbedingungen **Seite 182**

Abb. 5.10: Schematische Darstellung der Erdölaufarbeitung **Seite 185**

Abb. 5.11: Durchschnittliche Zusammensetzung eines Ottokraftstoffes **Seite 188**

Abb. 5.12: Relative Gehaltsprozente von Alkenen in Benzin und in der Benzin-Gasphase **Seite 194**

Abb. 5.13: Vergleich des Alkenmusters in unverbleitem Benzin und im Automobilabgas **Seite 195**

Abb. 5.14: Vergleich der Alkengehalte in Verdunstungsproben des Benzin und in der Kraftfahrzeugemission **Seite 195**

Abb. 5.15: Vergleich des Alkenmusters in Benzin, Benzindampf und Kraftfahrzeugemissionen in USA 1997 **Seite 196**

Abb. 6.1: Resultat einer typischen DC-Trennung von Syntheselösungen der Hydroxyalkylnitrate **Seite 203**

Abb. 6.2: Überblick über die relevanten Reaktionsmöglichkeiten von Alkenen **Seite 205**

Abb. 6.3: Schematischer Überblick über die angewandten Synthesewege **Seite 206**

Abb. 6.4: HRGC-ECD Chromatogramm der Umsetzung von Super Benzin mit Monoperphthalsäure und HNO_3 zu Hydroxyalkylnitraten ($HORONO_2$-SEpo) vor und nach der HPLC-Aufreinigung **Seite 210**

Abb. 6.5: Schematische Darstellung des $[((phen)_2(H_2O)Fe^{III})_2(\mu\text{-}O)]^{+4}$-Komplexes **Seite 211**

Abb. 6.6: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Katalytische Umsetzung von Normal Benzin mit Peressigsäure und anschließender Nitratisierung durch Salpetersäure **Seite 213**

Abb. 6.7: HRGC/MSD (ECNI) : NKat (Abb. 6.6), untergliedert in charakteristische Fragmentspuren **Seite 216**

Abb. 6.8: HRGC/MSD (ECNI): Überblick über die charakteristische Alkoxyfragmentmassen der HPLC-Hydroxynitratfraktionen von Umsetzungen mit Normal Benzin **Seite 217**

Abb. 6.9: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Katalytische Umsetzung von Normal Benzin mit Kaliumpermanganat mit anschließender Teiliodierung und Nitratisierung durch Silbernitrat **Seite 222**

Abb. 6.10: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Halohydrierung von Normal Benzin durch N-Bromsuccinimid mit anschließender Nitratisierung durch Silbernitrat **Seite 227**

Abb. 6.11: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Umsetzung von Normal Benzin mit $Tl(NO_3)_3$ mit Abtrennung der in einer Nebenreaktion entstanden Hydroxyalkynitrate durch HPLC **Seite 233**

Abb. 6.12: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 89): Überblick über die für C4-Hydroxyalkylnitrate charakteristische Massenspur der Hydroxynitratfraktionen aus Umsetzungen mit Normal Benzin **Seite 235**

Abb. 6.13: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 103): Überblick über die für C5-Hydroxyalkylnitrate charakteristische Massenspur der Hydroxynitratfraktionen aus Umsetzungen mit Normal Benzin **Seite 237**

Abb. 6.14: HRGC/ECNI-MSD (SIM m/z 117): Überblick über die für C6-Hydroxyalkylnitrate charakteristische Massenspur der Hydroxynitratfraktionen aus Umsetzungen mit Normal Benzin **Seite 239**

Abb. 7.1: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Luftprobe L14 Ulm, 30.01.2006, Aliquot 1 m³, Hydroxynitratfraktion **Seite 244**

Abb. 7.2: Virtuelles Chromatogramm der Alkenzusammensetzung im Abgas eines fahrenden PKWs **Seite 248**

Abb. 7.3: Virtuelles Chromatogramm der Alkenzusammensetzung in der Verdunstungsemission eines PKWs **Seite 248**

Abb. 7.4: Virtuelles Chromatogramm der Hydroxyalkylnitrate im Abgas eines fahrenden PKWs **Seite 250**

Abb. 7.5: Virtuelles Chromatogramm der Hydroxyalkylnitrate in der Verdunstungsemission eines PKWs **Seite 251**

Abb. 7.6: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 89): Überblick über die für C4-Hydroxyalkylnitrate charakteristische Massenspur der Hydroxynitratfraktionen von 3 Benzinumsetzungen, einer realen Winterluftprobe (L14) sowie den virtuellen Signalen der Folgeprodukte aus Verdunstungsemission (VE) und Abgasemission(AE) eines PKWs **Seite 254**

Abb. 7.7: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 103): Überblick über die für C5-Hydroxyalkylnitrate charakteristische Massenspur der Hydroxynitratfraktionen von 2 Benzinumsetzungen, einer realen Winterluftprobe (L14) sowie den virtuellen Signalen der Folgeprodukte aus der Verdunstungsemission (VE) eines PKWs **Seite 256**

Abb. 7.8: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 117):Überblick über die für C6-Hydroxyalkylnitrate charakteristische Massenspur der Hydroxynitratfraktionen von 2 Benzinumsetzungen, einer realen Winterluftprobe (L14) sowie den virtuellen Signalen der Folgeprodukte aus der Verdunstungsemission (VE) eines PKWs **Seite 258**

Abb. 8.1: Topographische Übersichtskarte der portugiesischen Insel Madeira mit den eingezeichneten Probennahmeregionen **Seite 263**

Abb. 8.2: Schematische Darstellung des lokalen Windsystems auf Madeira **Seite 264**

Abb. 8.3: Blick vom Pico do Arieiro (1810 m) nach Norden auf die kondensierte Wolkendecke des Nordostpassats **Seite 265**

Abb. 8.4: Blick nach Westen vom Ort der Probenahme auf dem Pico do Arieiro (1810 m) **Seite 266**
Abb. 9.1: HRGC(ZB-5)/ECD Chromatogramm Luftprobe L19 Ulm **Seite 268**
Abb. 9.2: HRGC(ZB-5)/ECD Chromatogramm Botanischer Garten Ulm **Seite 269**
Abb. 9.3: MSD SIM Chromatogrammausschnitte der Probe EcoN 212 **Seite 270**
Abb. 9.4: MSD SIM Chromatogrammausschnitte der Probe MusT **Seite 271**
Abb. 9.5: MSD SIM Chromatogrammausschnitte der Probe L14 **Seite 273**
Abb. 9.6: MSD SIM Chromatogrammausschnitte der Probe L14 **Seite 275**
Abb. 9.7: HRGC/ECNI-MSD (SIM m/z 75): Hydroxynitratfraktionen der Referenzluftproben, aufgenommen mit der für C3-Hydroxyalkylnitrate charakteristischen Massenspur, **Seite 281**
Abb. 9.8: HRGC/ MSD (ECNI) (SIM m/z 89): Hydroxynitratfraktionen der Madeira-Referenzluftproben, aufgenommen mit der für C4-Hydroxyalkylnitrate charakteristischen Massenspur **Seite 283**
Abb. 9.9: Vergleich der C4-Alkengehalte in Kraftfahrzeugemissionen von Dieselfahrzeugen und geregeltem Kat **Seite 285**
Abb. 9.10: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 103): Hydroxynitratfraktionen der Madeira-Referenzluftproben, aufgenommen mit der für C5-Hydroxyalkylnitrate charakteristischen Massenspur **Seite 290**
Abb. 9.11: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 117): Hydroxynitratfraktionen der Madeira-Referenzluftproben, aufgenommen mit der für C6-Hydroxyalkylnitrate charakteristischen Massenspur **Seite 293**
Abb. 9.12: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 131): Hydroxynitratfraktionen der Madeira-Referenzluftproben, aufgenommen mit der für C7-Hydroxyalkylnitrate, charakteristischen Massenspur **Seite 295**
Abb. 9.13: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 145): Hydroxynitratfraktionen der Madeira-Referenzluftproben, aufgenommen mit der für C6-Hydroxyalkylnitrate charakteristischen Massenspur **Seite 296**
Abb. 9.14: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Ulmprobe L14 **Seite 299**
Abb. 9.15: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Madeiraprobe MusT 155 **Seite 301**
Abb. 9.16: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Madeiraprobe KusT 225 **Seite 303**

Abb. 9.17: Ozeanische Emission und berrechneter Austrag von Ethen als Funktion des Breitengrades Seite 304

Abb. 9.18: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Madeiraprobe KusN 225 **Seite 306**

Abb. 9.19: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Madeiraprobe EcoT 201 **Seite 308**

Abb. 9.20: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Madeiraprobe EcoN 212 **Seite 309**

Abb. 9.21: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Madeiraprobe PicoTN 500 **Seite 311**

Abb. 9.22: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Luftprobe Ulm (UL2) Kontinentale-urbane Luftprobe (11.09.1997) **Seite 312**

Abb. 9.23: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Urbane Luftproben aus USA im direkten Vergleich (Las Vegas - Salt Lake City) **Seite 315**

Abb. 9.21: Mittlere Alkenemissionen von Kraftfahrzeugen Seite 317

Abb. 9.19: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Luftproben aus USA im direkten Vergleich (Point Reyes - Pomponio Beach) **Seite 319**

Abb. 9.20: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Luftproben Sunnyvale (Silicon Valley) USA **Seite 320**

Abb. 9.21: HRGC/MSD (ECNI) (SIM m/z 46): Luftproben aus USA im direkten Vergleich (Canyonlands Nationalpark – Ruby Mountains) **Seite 321**

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1:	Vergleich anthropogener und biogener Emissionen weltweit	**Seite 9**
Tab. 1.2:	Lebensdauer ausgewählte Monoalkene	**Seite 14**
Tab. 1.3:	Umsetzungsausbeuten von Alkenen zu Hdoxyalkylnitraten	**Seite 21**
Tab. 1.4:	C3- und C4-Hydroxyalkylnitrate in Luftproben aus dem Westen der USA und Zentral-Europa	**Seite 21**
Tab. 1.5:	Globale, vegetativen Emission von Ethen und Propen	**Seite 24**
Tab. 1.6:	Abbauraten von Hydroxyalkylnitraten mit OH- und Cl-Radikale	**Seite 26**
Tab. 1.7:	Abbauraten von Hydroxyalkylnitraten durch nasse Deposition	**Seite 27**
Tab. 1.8:	Abgeschätzte Lebensdauer ausgewählter Hydroxyalkylnitrate	**Seite 28**
Tab. 2.1:	Auswahl poröser Polymere	**Seite 36**
Tab. 2.2:	Verwendete HPLC- Säulen	**Seite 47**
Tab. 2.3:	HPLC- Trennbedingungen der Referenzluftproben	**Seite 47**
Tab. 3.1:	Synthesemethoden für Alkylmononitrate, Alkyldinitrate und Carbonylalkylnitrate	**Seite 50**
Tab. 3.2:	Synthetisierte Alkylmononitrate mit Verzweigung	**Seite 56**
Tab. 3.3:	Synthetisierte aromatische Alkylmononitrate	**Seite 57**
Tab. 3.4:	Synthetisierte Alkyldinitrate	**Seite 57**
Tab. 3.5:	Synthetisierte Alkylmononitrate	**Seite 58**
Tab. 3.6:	Synthetisierte Carbonylalkylnitrate	**Seite 60**
Tab. 3.7:	Eigenschaften der eingesetzten Dünnschichtplatten	**Seite 67**
Tab. 3.8:	Synthetisierte und identifizierten Hydroxyalkylnitrate	**Seite 70**
Tab. 3.9:	Übersicht der identifizierten nicht-vicinalen Hydroxyalkylnitrate	**Seite 71**
Tab. 3.10:	Synthetisierte ungesättigte Hydroxyalkylnitrate des Isopren	**Seite 72**
Tab. 3.11:	Übersicht der umgesetzten Terpene und Isopren	**Seite 74**
Tab. 3.12:	Relative Retention der Alkylmononitrate auf drei Kapillarsäulen	**Seite 360**

Tab. 3.13: Relative Retention Aromat. Alkylmononitrate auf drei Kapillarsäulen **Seite 361**

Tab. 3.14: Relative Retention Alkyldinitrate auf drei Kapillarsäulen **Seite 361**

Tab. 3.15: Relative Retention Hydroxyalkylnitrate auf drei Kapillarsäulen **Seite 362**

Tab. 3.16: Relative Retention Carbonylalkylnitrate auf drei Kapillarsäulen **Seite 363**

Tab. 3.17: Retentionszeiten, berechnete Retentionsindices und Retentionsindexinkremente von Monoalkylnitraten **Seite 364**

Tab. 3.18: Retentionszeiten, berechnete Retentionsindices und Retentionsindexinkremente von Dialkylnitraten **Seite 366**

Tab. 3.19: Retentionszeiten, berechnete Retentionsindices und Retentionsindexinkremente von Carbonylalkylnitraten **Seite 367**

Tab. 3.20: Retentionszeiten, berechnete Retentionsindices und Retentionsindexinkremente von Hydroxyalkylnitraten **Seite 368**

Tab. 3.21 RI und berechnete Dampfdrücke der Hydroxyalkylnitrate **Seite 104**

Tab. 4.1: Retentionszuordnung von 3OH2C5 I/II und 2OH3C5 I/II **Seite 111**

Tab. 4.2: Absolute Retentionszeiten der Hydroxyalkylnitrate in der HPLC **Seite 114**

Tab. 4.3: Charakteristische Fragmente der Hydroxyalkylnitrate **Seite 150**

Tab. 4.4: Charakteristische Alkoxyfragmente der Hydroxyalkylnitrate **Seite 150**

Tab. 4.5: Charakteristische Fragmente der Hydroxyalkylnitrate durch α-Spaltung **Seite 151**

Tab. 5.1: Dynamometertests zur Ermittlung der Alkenemittenten **Seite 171**

Tab. 5.2: Hauptemittenten der Alkene in Abgasen von Kraftfahrzeugen **Seite 173**

Tab. 5.3: Alkengehalte in Abgasen von Kraftstoffen **Seite 174**

Tab. 5.4: Tunnelstudien zur Ermittlung der Alken-Hauptemittenten **Seite 176**

Tab. 5.5: Hauptemittenten der Alkene im Abgas von Kraftfahrzeugen **Seite 177**

Tab. 5.6: Hauptemittenten der Alkene in Abgasen von Kraftfahrzeugen **Seite 179**

Tab. 5.7: Alkenzusmmensetzung in Kraftstoffen (on-board-Analytik) **Seite 183**

Tab. 5.8:	Typische Kohlenwasserstoffgehalte gängiger Ottokraftstoffen	**Seite 188**
Tab. 5.9:	Veröffentlichungen mit quantitativen Aussagen zur Alken-zusammensetzung in Kraftstoffen	**Seite 190**
Tab. 5.10:	Gemessene Alkenzusammensetzug in Kraftstoffen	**Seite 191**
Tab. 6.1:	Variationen im Ansatz zur katalytischen Epoxidierung	**Seite 212**
Tab. 6.2:	Vermutete Identität der C6-Hydroxyalkylnitrate U1-U7	**Seite 241**
Tab. 7.1:	Legende zu Abbildung 7.2 und 7.3 mit Angaben der Verdunstungsemission (VE) und der Abgasemission (AE) in ppb	**Seite 249**
Tab. 7.2:	Vermutliche Identität der Signale U in Abbildung 7.8	**Seite 259**
Tab. 9.1:	Übersicht der Proben aus Madeira und Ulm sowie ihre dominierende Charakteristik	**Seite 277**
Tab. 9.2	Probenahmebedingungen für die Probeserie Madeira	**Seite 278**
Tab. 9.3	Hauptvertreter der C4-Alkene sowie daraus resultierende Hydroxyalkylnitrat-Referenzverbindungen	**Seite 282**
Tab. 9.4:	Henry- und Reaktionskonstanten von Hydroxyalkylnitraten	**Seite 286**
Tab. 9.5:	Hauptvertreter der C5-Alkene sowie daraus resultierende Hydroxyalkylnitrat-Referenzverbindungen	**Seite 288**
Tab. 9.6:	Hauptvertreter der C6-Alkene sowie daraus resultierende Hydroxyalkylnitrat-Referenzverbindungen	**Seite 291**
Tab. 9.7:	Übersicht der C7- und C8-Hydroxyalkylnitrat-Referenzverbindungen sowie die entsprechenden Alkene	**Seite 294**
Tab. 9.8:	Übersicht der Isoprenverbindungen IN I – IN VIII	**Seite 298**
Tab. 9.9:	Übersicht der USA-Proben mit den wichtigsten Probenahme-Parametern	**Seite 313**
Tab. 9.10:	Alkengehalte in Abgasen von Kraftfahrzeugen	**Seite 318**
Tab. 9.11:	Summengehalte von 7 Hydroxyalkylnitraten in kontinental-nordamerikanischen Luftproben	**Seite 322**

Abkürzungen

ATD	Adsorptions-Thermodesorption
CI	Chemische Ionisation
ECD	Electron Capture Detector = Elektroneinfangdetektor
ECNI-MSD	Electron Capture Negative Ion Mass Selective Detection
EI	Elektronenstoßionisation
EPA	Environmental Protection Agency
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromaptograph
GTN	Glycerintrinitrat
HPLC	High Performance Liquid Chromatography Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie
HVS	Low Volume Sampling
LIDAR	Laser Inducted Detection And Ranging
LKW	Lastkraftwagen
LVS	High Volume Sampling
MSD	Mass Spectrometric Detector = Massenspektrometrischer Detektor
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NP- HPLC	Normalphasen- HPLC
PAS	Personal Air Sampler
PCI	Positive Chemische Ionisation
PN	Probenahme
PKW	Personenkraftwagen
RI	Retentionsindex
VLVS	Very Low Voulme Sampling
VOC	Volatile organic compound

Literaturverzeichnis

Adam, W.; Jeko, J.; Lévai, A.; Nemes, C.; Patonay, T.; Sebok, P. Enantioselective epoxidation of 2,2-Dimethyl-2H-chromenes by Dimethyldioxirane and Jacobsen's Mn(III)Salen catalysts. *Tetrahedron Letters* **1995,** *36,* 3669-3672.

Arey, J.; Aschmann, S. M.; Kwok, E. S. C.; Atkinson, R. Alkyl Nitrate, Hydroxyalkyl Nitrate, and Hydroxycarbonyl formation from the NO_x-air photooxidations of C_5-C_8 N-Alkanes. *J. Phys. Chem. A* **2001,** *105,* 1020-1027.

Argyrakis, W. Vorkommen, Synthese und Nachweis von Alkyldinitraten als atmosphärische Spurenstoffe. *Diplomarbeit Universität Ulm* **2006**.

Arias, L. A.; Adkins, S.; Nagel, C. J.; Bach, R. D. Epoxidation of alkenes with Trichloroacetonitrile/Hydrogen Peroxide in a neutral biphasic system. *J. Org. Chem.* **1983,** *48,* 888-890.

Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R. Formation of β-Hydroxycarbonyls from the OH radical-initiated reactions of selected alkenes. *Environ. Sci. Technol.* **2000,** *34,* 1706.

Atkinson, R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO_3 radical with organic compounds. *J. Phys-Chem. Ref. Data* **1991,** *20,* 459-508.

Atkinson, R. Kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. *J. Phys-Chem. Ref. Data* **1997,** *26*.

Atkinson, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmos. Environ.* **2000,** *34,* 2063-2101.

Atkinson, R.; Arey, J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.* **2003,** *103,* 4605-4638.

Atlas, E. Evidence for > C3 Alkyl Nitrates in rural and remote atmospheres. *Nature* **1988,** *331,* 426-428.

Bach, R. D.; Canepa, C.; Winter, J. E.; Blanchette, P. E. Mechanism of acid-catalyzed epoxidation of alkenes with peroxy acids. *J. Org. Chem.* **1997,** *62,* 5191-5197.

Ballschmiter, K. Globale Verteilung von Umweltchemikalien. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1985,** *33,* 206-208.

Ballschmiter, K. Transport und Verbleib organischer Verbindungen im globalen Rahmen. *Angew. Chem.* **1992a,** *104,* 501-528.

Ballschmiter, K. Transport and fate of organic compounds in the global environment. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992b,** *31,* 487-515.

Ballschmiter, K. Organonitrate als atmosphärische Spurenstoffe. *VCH Nachrichten aus der Chemie* **1997,** *10/97*.

Ballschmiter, K.; Kastler, J.; Jarman, W. M. Alkyl Nitrates, Alkyl Dinitrates and Hydroxy Alkyl Nitrates as constituents in pristine air and in Europe and USA urban photo-smog.. *Extendet Abstract 41, American Chemical Society, San Diego* **2001,** *1,* 1209-1213.

Ballschmiter, K. Atmospheric Chemistry: A marine source for Alkyl Nitrates. *Science* **2002,** *297,* 112-113.

Ballschmiter, K.; Klingler, D.; Ellinger, S.; Hackenberg, R. High resolution gas chromatography retention data as a basis for the estimation of the Octanol-water distribution coefficient (Kow) of PCB's: The influence of experimental parameters. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005,** *382,* 1959-1970.

Barnes, R. W. Identification of the nitrate esters of five alkyl alcohols by thin-layer chromatography. *J. Chromatog.* **1967,** *31,* 606-608.

Berndt, T.; Böge, O. Products and mechanism of the reaction of NO_3 with selected acyclic monoalkenes. *J. Atmos. Chem.* **1995,** *21,* 275-291.

Bertsch, R. J.; Quellette, R. J. Formation of Nitrate Esters in Thallium(III) Nitrate oxidation of alkenes. *J. Org. Chem.* **1974,** *39,* 2755-2759.

Bey, I.; Aumont, B.; Toupance, G. A Modelling study of the nighttime radical chemistry in the lower continental troposphere. 1. Development of a detailed chemical mechanism including nighttime Chemistry. *J. Geophys. Res.* **2001,** *106,* 9959-9990.

Bottenheim, J. W.; Barrie, L. A.; Atlas, E. The partitioning of nitrogen oxides in the lower arctic troposphere during spring 1988. *J. Atmos. Chem.* **1993,** *17,* 15-27.

Buhr, M. P.; Parrish, D. D.; Norton, R. B.; Fehsenfeld.F.C.; Sievers, R. E. Contribution of Organic Nitrates to the total reactive nitrogen budget at a rural eastern U.S. Site. *J. Geophys. Res.* **1990,** *95,* 9809-9816.

Cammann, K. Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung. *Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg, Berlin* **2001.**

Canosa-Mas, C. E.; King, M. D.; McDonnell, L.; Wayne, R. P. An experimental study of the gas-phase reactions of the NO_3 radical with Pent-1-ene, Hex-1-ene and Hept-1-ene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999,** *1,* 2681-2685.

Caplain, I.; Cazier, F.; Nouali, H.; Mercier, A.; Déchaux, J.-C.; Nollet, V.; Joumard, R.; André, J.-M.; Vidon, R. Emissions of unregulated pollutants from european gasoline and diesel passenger cars. *Atmos. Environ.* **2006,** *40,* 5954-5966.

Carter, W. P. L.; Atkinson, R. Alkyl Nitrate formation from the atmospheric photooxidation of alkanes; a revised estimation method *J. Atmos. Chem.* **1989,** *8,* 165.

Castedo, L.; Marcos, C. F.; Monteagudo, M.; Tojo, G. New one-pot synthesis of alkyl nitrate from alcohols. *Synth. Communic.* **1992,** *22,* 677-681.

Castello, G.; D'Amato, G. Correlation between physical properties of halogenated alkanes and their gas chromatographic behaviour on polar and non-polar stationary phases. II. Branched-chain Chloro-, Bromo- and Iodoalkanes. *J. Chromatog.* **1973,** *79,* 33-43.

Castello, G. Retention Index System: Alternatives to the n-alkanes as calibration standards. *J.Chromatog. A* **1999,** *842,* 51-64.

Corey, E. J.; Schmidt, G. Useful procedures for the oxidation of alcohols involving Pyridinium Dichromate in aprotic media. *Tetra. Lett.* **1979,** *5,* 399-402.

Cowley, E. G.; Partington, J. R. Studies of dielectric polarisation. Parts VIII, IX, X and XI - Part VIII The dipol moment of alkyl nitrates and nitrites. *Chem. Phys. Lett.* **1933,** 1252-1259.

DaMassa, J.; Harley, R. Review of organic gas speciation profiles of exhaust and evaporative emissions from alternate gasoline formulations. *Review* **1999,** 1-25.

Davis, M. E.; Stevens, P. S. Measurements of the kinetics of the OH-initiated oxidation of α-pinene: Radical propagation in the OH + α-Pinene + O_2 + NO Reaction System. *Atmos. Environ.* **2005,** *39,* 1765-1774.

De Corso, A. R.; Panunzi, B.; Tingoli, M. Iodohydroxylation of alkenes promoted by molecular and Hypervalent(III)Iodine. *Tetra. Lett.* **2001,** *42,* 7245-7247.

De Vlieger, I. On-board emission and fuel consumption measurement campaign on petrol-driven passenger cars. *Atmos. Environ.* **1997,** *31,* 3753-3761.

Denmark, S. E.; Forbes, D. C.; Hays, D. S.; DePue, J. S.; Wilde, R. G. Catalytic epoxidation of alkenes with Oxone. *J. Org. Chem.* **1995,** *60,* 1391-1407.

Dibble, T. S. Reactions of the alkoxy radicals formed following OH-addition to α-Pinene and β-Pinene. C-C bond scission reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2001,** *123,* 4228-4234.

Dobson, G.; Christie, W. W.; Nikolova-Damyanova, B. Silver Ion Chromatography of lipids and fatty acids. *J. Chromatog. B* **1995,** *671,* 197-222.

Donovan, S. F. New method for estimating vapor pressure by the use of gas chromatography. *J. Chromatog. A* **1996,** *749,* 123-129.

Doyle, M. P.; Terpstra, J. W.; Pickering, R. A.; LePoire, D. M. Hydrolysis, nitrosyl exchange, and synthesis of alkyl nitrites. *J. Org. Chem.* **1983,** *48,* 3382.

Dubois, G.; Murphy, A.; Stack, T. D. P. Simple Iron catalyst for terminal alkene epoxidation. *Org. Lett.* **2003,** *5,* 2469-2472.

Duffy, B. L.; Nelson, P. F. Non-Methane exhaust omposition in the Sydney harbour tunnel: a focus on Benzene and 1,3-Butadiene. *Atmos. Environ.* **1996,** *30,* 2759-2768.

Eberhard, J.; Müller, C.; Stocker, D. W.; Kerr, J. A. Isomerisierung of alkoxy radicals under atmospheric conditions. *Environ. Sci. Technol.* **1995,** *29,* 232-241.

Eberhardt, O. M. Bildung und Umweltverhalten monofunktioneller Organonitrate. Analytik und Simulation atmosphärischer Belastungsmuster. *Dissertation Universität Ulm* **2007**.

Eberz, W. F.; Welge, H. J.; Yost, D. M.; Lucas, H. J. The hydration of unsaturated compounds.IV. The rate of hydration of Isobutene in the presence of Silver Ion. The nature of the Isobutene-silver complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1937,** *59,* 45.

Ellinger, S.; Hackenberg, R.; Ballschmiter, K. Determination of $LogK_{OW}$ values for Polybromo diphenyl ether (PBDEs) by capillary gas chromatography and by total surface area (TSA) correlation. *Organohalogen Compounds* **2003,** *63,* 341-344.

Environmental Protection Agency (EPA) National air pollutant emission estimates 1940-1988. *Report EPA-450/4-90-001* **1990,** *Washigton, DC*.

Ferris, A. F.; McLean, K. W.; Marks, I. G.; Emmons, W. D. Metathetical reactions of Silver salts in solution. III The synthesis of nitrate esters. *J. Am. Chem. Soc.* **1953,** *75,* 4078.

Fischer, R.; Wittlinger, R.; Ballschmiter, K. Retention-Index based vapor pressure estimation for Polychlorobiphenyls (PCB) by gas chromatography. *Fresenius J Anal Chem* **1992,** *342,* 421-425.

Fischer, R.; Ballschmiter, K. Determination of vapor pressure, water solubility, gas-water partition coefficiet P_{GW}, Henry's law constant, and octanol-water partitioning coefficient P_{OW} of 26 Alkyl Dinitrates.. *Chemosphere* **1998,** *36,* 2891-2901.

Fischer, R.; Weller, R.; Jacobi, H.W.; Ballschmiter, K. Levels and pattern of volatile organic nitrates and halocarbons in the air at Neumayer Station (70°S), Antarctic. *Chemosphere* **2002,** *48,* 981-992.

Fischer, R. G.; Ballschmiter, K. Prediction of the environmental distribution of Alkyl Dinitrates - Chromatographic determination of vapor pressure p°, water solubility S_{H2O}, gas-water partition coefficient K_{GW} (Henry's law constant) and octanol-water partition coefficient K_{OW}. *Fresenius J Anal Chem* **1997,** *360,* 769-776.

Fischer, R. G. Vorkommen und Umweltverhalten der C1-C10 Organischen Nitrate in kontinentaler und mariner Luft. *Dissertation Universität Ulm* **1999**.

Fischer, R. G.; Kastler, J.; Ballschmiter, K. Levels and pattern of Alkyl Nitrates, multifunctional Alkyl Nitrates, and Halocarbons in the air over the Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* **2000,** *105,* 14,473-14,494.

Flocke, F.; Volz-Thomas, A.; Kley, D. Measurements of Alkyl Nitrates in rural and polluted air masses. *Atmos. Environ.* **1991,** *25A,* 1951-1960.

Fraser, M. P.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel. *Environ. Sci. Technol.* **1998,** *32,* 2051-2060.

Fraser, R. T. M. The masspectrometry of Nitrate esters and related compounds. Part I. *J. Chem. Soc. B* **1968,** 659-663.

Gertler, A. W.; Fujita, E. M.; Pierson, W. R.; Wittorff, D. N. Apportionment of NMHC tailpipe vs. non-tailpipe emissions in the fort McHenry and Tuscarora Mountain tunnels. *Atmos. Environ.* **1996,** *30,* 2297-2305.

Geyer, A.; Alicke, B.; Ackermann, R.; Martinez, M.; Harder, H.; Brune, W.; DiCarlo, P.; Williams, E.; Jobson, T.; Hall, S.; Shetter, R.; Stutz, J. Direct observations of daytime NO_3: implications for urban boundary layer chemistry. *J. Geophys. Res.* **2003,** *108,* ACH 7-1-ACH 7-11.

Gong, H.; Matsunaga, A.; Ziemann, P. J. Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of linear alkenes with NO_3 radicals. *J. Phys. Chem. A* **2005,** *109,* 4312-4324.

Graedel, T. E.; Crutzen, P. J. Chemie der Atmosphäre: Bedeutung für Klima und Umwelt. *Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg, Berlin* **1994**.

Grünert, A. Bestimmung von Organonitraten in Luftproben . RP-HPLC als Trennmethode. *Diplomarbeit Universität Ulm* **2001**.

Haagen-Smit, A. J.; Fox, M. M. Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances. *Industrial and Engineering Chemistry* **1956,** *48,* 1484-1487.

Hackenberg, R.; Schütz, A.; Ballschmiter, K. High resolution gas chromatography retention data as basis for the estimation of K_{OW} values using PCB congeneres as secondary standards. *Environ. Sci. Technol.* **2003,** *37,* 2274-2279.

Harley, R. A.; Coulter-Burke, S. C. Realting liquid fuel and headspace vapor composition for California reformulated gasoline samples containing Ethanol. *Environ. Sci. Technol.* **2000,** *34,* 4088-4094.

Harley, R. A.; Coulter-Burke, S. C. Supporting material: Measured liquid gasoline composition profiles. *Environ. Sci. Technol.* **2000,** *34,* 1-11.

Herington, E. F. G. In: Vapor phase chromatography (Ed Desty D.H.). *Butterworth, London* **1957**.

Hitzler, G.; Bargende, M. Schadstoffemissionen von PKW mit reformierten kraftstoffen unter realen Fahrbedingungen. *Bericht des Forschungsinstitut für Kraftfahrzeugswesen und Fahrzeugmotoren Stuttgart* **2000**.

Hjorth, J.; Lohse, C.; Nielsen, C. J.; Skov, H.; Restelli, G. Products and mechanisms of the gas-phase reactions between NO_3 and a series of alkenes. *J. Phys. Chem.* **1990,** *94,* 7494-7500.

Horiuchi, C. A.; Ikeda, A.; Kanamori, M.; Hosokawa, H.; Sugiyama, T.; Takahashi, T. T. A new synthesis of trans-Iodohydrins ssing Iodine-Cerium (IV) Salts. *J. Chem. Res.* **1996,** 60-61.

Iranpoor, N.; Salehi, P. Ceric ammonium nitrate: A mild and efficient reagent for conversion of epoxides to β-Nitrato alcohols. *Tetrahedron* **1995,** *51,* 909-912.

Jones, A. E.; Ball, S. M.; Shallcross, D. E. Small scale structure in the atmosphere: implications for chemical composition and observational methods. *Faraday Discuss.* **2005,** *130,* 165-179.

Jørgensen, K. A. Transition-metal-catalyzed epoxidations. *Chemical Reviews* **1989,** *89,* 430-458.

Kaiser, R. Neue Ergebnisse zur Anwendung der Gas-Chromatographie. *Fresenius J Anal Chem* **1962,** *189,* 1-14.

Kastler, J.; Ballschmiter, K. Bifunctional Alkyl Nitrates - Trace constituents of the atmosphere. *Fresenius J Anal Chem* **1998,** *360,* 812-816.

Kastler, J.; Ballschmiter, K. Identification of Alkyl Dinitrates in ambient air of central Europe. *Fresenius J Anal Chem* **1999a,** *363,* 1-4.

Kastler, J. Analytik, Massenspektrometrie und Vorkommen multifunktioneller Alkylnitrate in belasteter und unbelasteter Atmosphäre. *Dissertation Universität Ulm* **1999b**.

Kastler, J.; Jarman, W.; Ballschmiter, K. Multifunctional Organic Nitrates as constituents in European and US urban photo-smog. *Fresenius J Anal Chem* **2000a,** *368,* 244-249.

Kastler, J.; Werner, G.; Jarman, W.; Ballschmiter, K. Anthropogenic and natural sources of multifunctional Organic Nitrates: New constituents in photo-smog. *AIR Pollution VIII* **2000b,** 677-686.

Kean, A. J.; Harley, R. A.; Kendall, G. R. Effects of vehicle speed and engine load on motor vehicle emissions. *Environ. Sci. Technol.* **2003,** *37,* 3739-3746.

Kirchstetter, T. W.; Singer, B. C.; Harley, R. A. Impact of California reformulated gasoline on motor vehicle emissions. 1. Mass emission rates. *Environ. Sci. Technol.* **1999,** *33,* 318-328.

Kirchstetter, T. W.; Singer, B. C.; Harley, A.; Kendall, G. R.; Hesson, J. M. Impact of California reformulated gasoline on motor vehicle emissions. 2. Volatile Organic Compound speciation and reactivity. *Environ. Sci. Technol.* **1999,** *33,* 329-336.

Kirchstetter, T. W.; Singer, B. C.; Harley, R. A. Supporting Material: Impact of California reformulated gasoline on motor vehicle emissions. *Environ. Sci. Technol.* **1999,** *33,* 329-336.

Klawonn, M.; Bhor, S.; Mehltretter, G.; Döbler, C.; Fischer, C.; Beller, M. A simple and convenient method for epoxidation of olefins without metal catalysts. *Adv. Synth. Catal.* **2003,** *345,* 389-392.

Koutek, B.; Cvacka, J.; Streinz, L.; Vrkocova, P.; Doubsky, J.; Simonova, H.; Feltl, L.; Svoboda, V. Comparison of methods employing gas chromatography retention data to determine vapor pressures at 298 K. *J. Chromatog. A* **2001,** *923,* 137-152.

Kovats, E. Gaschromatographische Charakterisierung Organischer Verbindungen Teil 1. *Helvetica Chimica Acta* **1958,** *41,* 1915-1933.

Köhler, J.; Meylan, W. M. Explosivstoffe. *VCH, Weinheim* **1995,** *8. Auflage*.

König, A. Pentaerithrityltetranitrat, Glyceryltrinitrat, deren bioaktiven Metabolite und andere NO-basierende Vasodilatoren - Beziehung zwischen Struktur und Wirkung. *Dissertation Friedrich-Schiller-Universität Jena* **2008**.

Kurz, J.; Ballschmiter, K. Vapour pressures, aqueous solubilities, Henry's law constants, partition coefficients between gas/water (K_{GW}), n-octanol/water (K_{OW}) and gas/n-octanol (K_{GO}) of 106 Polychlorinated Diphenyl Ethers (PCDE). *Chemosphere* **1999,** *38,* 573-586.

Lane, B. S.; Vogt, M.; DeRose, V. J.; Burgess, K. Manganese-catalyzed epoxidations of alkenes in bicarbonate solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **2002,** *124,* 11946-11954.

Lenaers, G. On-board real life emission measurements on a 3-way catalyst gasoline car in motorway-, rural- and city traffic and on two Euro-1 Diesel city buses. *Sci. Total. Environ.* **1996,** *189/190,* 139-147.

Levy, J. B.; Adrian, F. J. The thermal decomposition of Nitrate Esters. III N-Propyl Nitrate. *J. Am. Chem. Soc.* **1955,** *77,* 2015-2016.

Levy, H.; Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted. *Science,* **1971,** 141-143.

Librando, V.; Tomaselli, G.; Tringali, G. OH-initiated oxidation of monoterpenes: Reaction of α-Pinene. *Annali di Chimica* **2003,** *93,* 407-413.

Luxenhofer, O.; Schneider, M.; Ballschmiter, K. Separation, detection and occurrence of (C2-C8)-Alkyl- and Phenyl-Alkyl Nitrates as trace compounds in clean and polluted Air. *Fresenius J Anal Chem* **1994a,** *350,* 384-394.

Luxenhofer, O.; Ballschmiter, K. C4-C14-Alkyl Nitrates as organic trace compounds in Air. *Fresenius J Anal Chem* **1994b,** *350,* 395-402.

Luxenhofer, O. Chemie, Analytik und atmosphärisches Vorkommen der C3-C26-Alkylnitrate. *Dissertation Universität Ulm* **1994c**.

Masuda, H.; Takase, K.; Nishio, M.; Hasegawa, A.; Nishiyama, Y.; Ishii, Y. A new synthetic method of preparing Iodohydrin and Bromohydrin derivatives through in situ generation of hypohalous acid from H_5IO_6 and $NaBrO_3$ in the presence of $NaHSO_3$. *J. Org. Chem.* **1994,** *59,* 5550-5555.

McKillop, A.; Young, D. W.; Edwards, M.; Hug, R. P. Thallium in organic synthesis. 51. Oxidation of enolizable ketones to a-Nitrato ketones by Thallium (III) nitrate in acetonitrate. *J. Org. Chem.* **1978,** *43,* 3773-3774.

Mittermaier, B.; Klemp, D. Messung wichtiger Abgaskomponenten am fahrenden Pkw im realen innerstädtischen Straßenverkehr. *Gefahrstoffe. Reinhaltung der Luft*, **2002,** *64,* 487-493.

Mittermaier, B. Differenzierte Kohlenwasserstoffanalytik der Verdunstungsemissionen eines PKW im Rahmen eines Projektes des Umweltbundesamtes. *Report des Unterauftrags des RWTÜV Essen* **2003**.

Mittermaier, B.; Schmitz, T.; Hassel, D.; Weber, F.-J.; Klemp, D. VOC-Split of gasoline and diesel passenger cars. *Emissions of air pollutants - measurements, calculations and uncertainties* **2004,** 25-32.

Montells, R.; Aceves, M.; Grimalt, J. O. Sampling and analsis of volatile organic compounds emitted from leaded gasoline powered motor. *Environmental Monitoring and Assessment* **2000,** *62,* 1-14.

Müller-Herold, U.; Scheringer, M. Zur Umweltgefährdungsbewertung von Schadstoffen und Schadstoffkombinationen durch Reichweiten- und Persistenzanalyse. *Europäische Akademie zur Erforschung von Folgen wissenschaftlich-technischer Entwicklungen* **1999,** *Graue Reihe Nr. 18,* 1-48.

Murray, E. C.; Keller, R. N. Purification of hydrocarbon solvents with a Silver Nitrate column. *J. Org. Chem.* **1969,** *34,* 2234-2235.

Murray, R. W. Dioxiranes. *Chem. Rev.* **1989,** *89,* 1187-1201.

Muthuramu, K.; Shepson, P. B.; O'Brien, J. M. Preparation, analysis, and atmospheric production of multifunctional Organic Nitrates. *Environ. Sci. Technol.* **1993,** *27,* 1117-1124.

Nichols jr., P. L. Coordination of Silver Ion with methyl esters of oleic and elaidic acids. *J. Am. Chem. Soc.* **1952,** *74,* 1091.

Nichols, P. L.; Magnusson, A. B.; Ingham, J. D. Synthesis of Nitric Esters by the addition of Nitric acid to the ethylene oxide ring. *J. Am. Chem. Soc.* **1953,** *75,* 4255-4258.

O'Brien, J. M.; Shepson, P. B.; Muthuramu, K.; Hao, C.; Niki, H.; Hastie, D. R. Measurements of Alkyl and multifunctional Organic Nitrates at a rural site in Ontario. *.J. Geophys. Res.* **1995,** *100,* 22795-22804.

O'Brien, J. M.; Czuba, E.; Hastie, D. R.; Francisci, J. S.; Shepson, P. B. Determination of the Hydroxy Nitrate yields from the reaction of C2-C6 alkenes with OH in the presence of NO. *J. Phys. Chem. A* **1998,** *102,* 8903-8908.

Ockenden, W. A.; Corrigan, B. P.; Sam, M. H.; Jones, K. C. Further developments in the use of semipermeable membrane devices as passive air samplers: Application to PCBs. *Environ. Sci. Technol.* **2001,** *35,* 4536-4543.

Olah, G. A. Nitration - Methods and mechanisms. *Wiley VCH, Weinheim* **1989**.

Organikum Organisch-Chemisches Grundpraktikum. *Dt. Verlag der Wissenschaft* **1993,** *19. Auflage*.

Pacholec, F.; Poole, C. F. Evaluation of a calibration marker scheme for open tubular column gas chromatography with on-column injection and electron-capture detection. *J. Chromatog.* **1984,** *302,* 289-301.

Palucki, M.; Pospisil, P. J.; Zhang, W.; Jacobsen, E. N. High enantioselective, low-temperature epoxidation of Styrene. *J. Am. Chem. Soc.* **1994,** *116,* 9333-9334.

Pfeifer, O. Spurenanalyse halogenierter Phenylmethylether (Anisole) in der aquatischen Umwelt. *Dissertation Universität Ulm* **2002**.

Platt, U. Spectroscopic Measurement of Free Radicals (OH, NO_3) in the Atmosphere. *Fresenius J Anal Chem* **1991,** *340,* 633-637.

Platt, U.; Heintz, F. Nitrate radicals in troposheric chemistry. *Israel J. Chem.* **1994,** *34,* 289-300.

Quellette, R. J.; Bertsch, R. J. Formation of Nitrate Esters by the oxidation of alkenes and cyclopropanes With Thallium(III) nitrate in pentane. *J. Org. Chem.* **1976,** *41,* 2782-2783.

Ramnäs, O.; Östermark, U.; Petersson, G. Assessment by gas chromatography-mass spectrometry of hexenes emitted to air from petrol. *J. Chromatog.* **1993,** *638,* 65-69.

Ramnäs, O.; Östermark, U.; Petersson, G. Characterization of sixty alkenes in a cat-cracked gasoline naphtha by gas chromatography. *Chromatographia* **1994,** *38,* 222-223.

Renner, A. Carbonylalkylnitrate als atmosphärische Spurenstofe. *Diplomarbeit Universität Ulm* **1999**.

Ridley, B. A. Recent measurements of oxidized nitrogen compounds in the troposphere. *Atmos. Environ.* **1991,** *25,* 1905.

Roberts, J. M.; Fajer, R. W. UV Absorption cross sections of Organic Nitrates of potential atmospheric importance and estimation of atmospheric lifetimes. *Environ. Sci. Technol.* **1989,** *23,* 945-951.

Roberts, J. M. The atmospheric chemistry of Organic Nitrates. *Atmos. Environ.* **1990,** *24A,* 243-287.

Rogak, S. N.; Pott, U.; Dann, T.; Wang, D. Gasous emissions from vehicles in a traffic tunnel in Vancouver, British Columbia. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **1998,** *48,* 604-615.

Roussis, S. G.; Fedora, J. W. Determination of alkenes in hydrocarbon matrices by acetone chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **1997,** *69,* 1550-1556.

Royals, E. E.; Harrell Jr., L. L. Oxygenated derivatives of D-α-Pinene and D-Limonene. Preparation and use of monoperphthalic acid. *J. Am. Chem. Soc.* **1955,** *77,* 3405-3408.

Rudich, Y.; Talukdar, R. K.; Ravishankara, A. R. Multiphase chemistry of NO_3 in the remote troposphere. *J. Geophys. Res.* **1998,** *103,* 16,133-16,143.

Sanderson, M. Emission of isoprene, monoterpenes, ethene and propene by vegetation. *Hadley Centre technical note 40* **2002**.

Sarma, J. C. Nitration by zink nitrate: Preparation of nitrate esters of alcohol using zinc nitrate-dicyclohexyl carbodiimide combination *Ind. J. Chem* **1994,** *33B,* 790-791.

Sato, K.; Tanimoto, H.; Imamura, T. Negative ion chemical ionization mass spectra of C1-C6 n-Alkyl Nitrates. *Chemistry Letters* **2005,** *34,* 1200-1201.

Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C_1-C_{32} organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environ. Sci. Technol.* **2002,** *36,* 1169-1180.

Schmitz, T.; Hassel, D.; Weber, F.-J. Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Abgas unterschiedlicher Fahrzeugkonzepte. *Berichte Forschungszentrum Jülich* **1999**.

Schmitz, T.; Hassel, D.; Weber, F.-J. Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars. *Atmos. Environ.* **2000,** *34,* 4639-4647.

Schnecko, H. Determination of complex constants by gas chromatography. *Anal. Chem.* **1968,** *40,* 1391-1392.

Schneider, M.; Ballschmiter, K. Global occurence of long chain Alkyl Nitrates. *Eurotrac Symposium* **1996a,** *Guest contribution*.

Schneider, M. Analytik der C_1-C_{15}-Alkylnitrate und ihr globales Vorkommen als Komponenten der Atmosphärenchemie in kontinentaler und mariner Luft beider Hemisphären. *Dissertation Universität Ulm* **1996b**.

Schneider, M.; Luxenhofer, O.; Deissler, A.; Ballschmiter, K. C_1-C_{15} Alkyl Nitrates, Benzyl Nitrate, and Bifunctional Nitrates: Measurements in California and South Atlantic air and global comparison using C_2Cl_4 and $CHBr_3$ as marker molecules. *Environ. Sci. Technol.* **1998a,** *32,* 3055-3062.

Schneider, M.; Deissler, A.; Ballschmiter, K. Levels and patterns of C_1-C_{15} Alkyl Nitrates, Perchloroethylene and Bromoform in Californian air. *Division of Environmental Chemistry Preprints of extended abstracts* **1998b,** *38,* 18-20.

Schneider, M.; Ballschmiter, K. C_3-C_{14} Alkyl Nitrates in remote South Atlantic air. *Chemosphere* **1999,** *38,* 233-244.

Schoop, T.; Ballschmiter, K. Alkyl Dinitrates in urban air and their analysis by (CH_4) NCI mass spectrometry.*Extendet Abstract 41, American Chemical Society, San Diego* **2001,** *1,* 31-36.

Schoop, T. L. Organonitrate im Netz atmosphärischer Parameter. *Dissertation Universität Ulm* **2002**.

Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. *John Wiley & Sons, New York* **1998**.

Shepson, P. B.; Edney, E. O.; Kleindienst, T. E.; Pittman, J. H.; Namie, G. R.; Cupitt, L. T. The production of Organic Nitrates from hydroxyl and nitrate radical reaction with propylene. *Environ. Sci. Technol.* **1985,** *19,* 849-854.

Sigsby, J. E. jr.; Tejada, S.; Ray, W.; Lang, J. M.; Duncan, J. W. Volatile organic compound emissions from 46 in-use passenger cars. *Environ. Sci. Technol.* **1987,** *21,* 466-475.

Singh, H. B. Reactive nitrogen in the troposphere. *Environ. Sci. Technol.* **1987,** 320-327.

Singh, H. B.; Zimmerman, P. B. Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons. *Adv. Environ. Sci. Technol.* **1992,** *24,* 177-235.

Smietana, M.; Gouverneur, V.; Mioskowski, C. An improved synthesis of Iodohydrins from alkenes. *Tetra. Lett.***2000,** *41,* 193-195.

Sobrero, M. A. Sur Plusieurs Composes Detonants Produits Avec L'Acide Nitrique Et De Le Surce, La Dextrine, La Mannite Et La Glycerine. *CR Acad Sci* **1847,** *25,* 247-248.

Soor, A. Group seperation of complex mixtures by normal-phase high performance liquid chromatography and analysis by gas chromatographie. *Dissertation Universität Ulm* **2007**.

Sönning, W.; Kreidel, C. G. Wolkenbilder, Wettervorhersagen. *BLV Verlagsgesellschaft GmbH München, Wien, Zürich* **1990.**

Staab, J.; Schürmann, D. Measurement of automobile exhaust emissions under realistic road conditions. SAE Technical Paper Series Nr. 890495. *Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pa, USA* **1987**.

Stolper, P. Isoprennitrate als atmosphärische Spurenstoffe: Synthesen und Nachweis. *Diplomarbeit Universität Ulm* **2005**.

Swerev, M. Chemie und Analytik der Polychlordibenzodioxine und -furane: Muster und Quellen der PCDD und PCDF in Umweltproben. *Dissertation Universität Ulm* **1988**.

Titov, A. I. The free radical mechanism of nitration. *Tetrahedron* **1963,** 557-580.

Tollbäck, J.; Tamburro, D.; Crescenzi, C.; Carlsson, H. Air sampling with Empore solid phase extraction membranes and online single-channel desorption/liquid chromatography/mass spectrometry analysis: Determination of volatile and semi-volatile organophosphate esters. *J. Chromatog. A* **2006,** *1129,* 1-8.

Touaty, M.; Bonsang, B. Hydrocarbon emission in a highway tunnel in the Paris area. *Atmos. Environ.* **2000,** *34,* 985-996.

Treves, K.; Shragina, L.; Rudich, Y. Henry's law constants of some β-,γ-, and Δ-Hydroxy Alkyl Nitrates of atmospheric interest. *Environ. Sci. Technol.* **2000,** *34,* 1197-1203.

Treves, K.; Shragina, L.; Rudich, Y. Rate coefficients for the reactions of Cl atoms with a series of C_3-C_6-Hydroxyalkyl Nitrates at 296 +/- 2 K. *J. Phys. Chem. A* **2002,** *106,* 5902-5907.

Treves, K.; Rudich, Y. The atmospheric fate of C_3 - C_6 Hydroxyalkyl Nitrates. *J. Phys. Chem. A* **2003,** *107,* 7809-7817.

Urankar, D.; Rutar, I.; Modec, B.; Dolenc, D. Synthesis of Bromo- and Iodohydrins from deactivated alkenes by use of N-Bromo- and N-Iodosaccharin. *Euro. J. Org. Chem.* **2005,** 2349-2353.

Urhahn, T. Leichtflüchtige ECD-aktive Verbindungen in der marinen Grundschicht (MBL) des Atlantischen Ozeans: Vorkommen, Quellen und Verteilung. *Dissertation Universität Ulm* **2003**.

Van den Bergh, V.; Coeckelberghs, H.; Vanhees, I.; De Boer, R.; Compernolle, F.; Vinckier, C. HPLC-MS determination of the oxidation products of the reaction between α- and β-Pinene and OH radicals. *Anal Bioanal Chem* **2002,** *372,* 630-638.

Van den Dool, H.; Kratz, P. D. A generalization of the Retention Index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *J. Chromatog.* **1963,** *11,* 463-471.

Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. Organische Chemie. *Wiley VCH, Weinheim* **1995,** *2. Auflage*.

Wängberg, I. Mechanisms and products of the reactions of NO_3 with cycloalkenes. *J. Atmos. Chem.* **1993,** *17,* 229-247.

Weber, I. Bestimmung umweltrelevanter Verteilungskonstanten polarer Alkylnitrate mittels HPLC und HRGC. *Diplomarbeit Universität Ulm* **1999**.

Weber, W. P.; Shepherd, J. P. An improved procedure for the $KMnO_4$ oxidation of olefins to cis-1,2-glycols by use of phase transfer catalysis. *Tetra. Lett.* **1972,** *13,* 4907-4908.

Werner, G. Analytik und Umweltverhalten mehrfunktioneller Alkylnitrate. *Staatsexamensarbeit Universität Ulm* **1998**.

Werner, G.; Kastler, J.; Looser, R.; Ballschmiter, K. Organic Nitrates of isoprene as atmospheric trace compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999,** *38,* 1634-1637.

Wiedmann, T. O.; Günther, B.; Class, T. J.; Ballschmiter, K. Global distribution of Tetrachloroethene in the troposphere: Measurements and modeling. *Environ. Sci. Technol.* **1994,** *28,* 2321-2329.

Winstein, S.; Lucas, H. J. The coordination of Silver ion with unsaturated compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1938,** *60,* 836.

Woidich, S.; Froescheis, O.; Luxenhofer, O.; Ballschmiter, K. EI- and NCI-mass spectrometry of Arylalkyl Nitrates and their occurrence in urban air. *Fresenius J Anal Chem* **1999,** *364,* 91-99.

Woidich, S. Dissertation in Vorbereitung, *Dissertation Universität Ulm* **2011**.

Zhang, W.; Jacobsen, E. N. Asymmetric olefin epoxidation with sodium hypochlorite catalyzed by easily prepared chiral Mn(III)Salen complexes. *J. Org. Chem.* **1991,** *56,* 2296-2298.

Anhang

Tabelle 3.12: Relative Retention ausgewählter Alkylmononitrate auf drei unterschiedlichen Kapillarsäulen [RRT in Bezug auf $\Sigma(t_r(1C3)+t_r(1C8))$], Methode GC-ECD 1

	Sil5 **RRT**	**DB1701** **RRT**	**Vocol** **RRT**		**Sil5** **RRT**	**DB1701** **RRT**	**Vocol** **RRT**
C1	0,078	0,092	0,113	**1C7**	0,686	0,677	0,637
C2	0,122	0,145	0,195	**4C8**	0,704	0,670	0,637
2C3	0,167	0,186	0,245	**3C8**	0,717	0,684	0,647
1C3	0,199	0,227	0,291	**2C8**	0,737	0,709	0,661
2C4	0,258	0,277	0,341	**1C8**	0,801	0,774	0,708
1C4	0,307	0,335	0,389	**5C9**	0,810	0,762	0,702
3C5	0,363	0,370	0,423	**4C9**	0,812	0,764	0,704
2C5	0,368	0,379	0,426	**3C9**	0,824	0,777	0,715
1C5	0,433	0,452	0,479	**2C9**	0,839	0,795	0,729
3C6	0,477	0,471	0,498	**1C9**	0,883	0,842	0,775
2C6	0,494	0,492	0,511	**5C10**	0,887	0,829	0,764
1C6	0,561	0,567	0,561	**4C10**	0,894	0,833	0,768
4C7	0,588	0,567	0,566	**3C10**	0,899	0,843	0,780
3C7	0,599	0,580	0,575	**2C10**	0,911	0,857	0,794
2C7	0,617	0,603	0,588	**1C10**	0,946	0,894	0,840

Tabelle 3.13: Relative Retention aromatischer Alkylmononitrate auf drei unterschiedlichen Kapillarsäulen [RRT in Bezug auf $\Sigma(t_r(1C3)+t_r(1C8))$], Methode GC-ECD 1

	Sil5 RRT	**DB 1701 RRT**	**Vocol RRT**
PhC1	0,723	0,766	0,709
1Ph1C2	0,766	0,781	0,726
m-(M)-PhC1	0,829	0,831	0,773
o-(M)-PhC1	0,832	0,835	0,779
1Ph2C2	0,832	0,842	0,782
p-(M)-PhC1	0,837	0,839	0,780
1Ph1C3	0,843	0,828	0,774
1Ph2C3	0,859	0,851	0,771
2Ph1C3	0,872	0,863	0,795
1Ph3C3	0,912	0,902	0,858

Tab. 3.14: Relative Retention ausgewählter Alkyldinitrate auf drei unterschiedlichen Kapillarsäulen [RRT in Bezug auf $\Sigma(t_r(1C3)+t_r(1C8))$], Methode GC-ECD 1

	Sil5 RRT	**DB 1701 RRT**	**Vocol RRT**
1,2C2	0,345	0,706	0,604
1,2C3	0,367	0,711	0,437
2,3C4	0,398	0,716	0,625
1,2C4	0,425	0,768	0,660
1,3C3	0,432	0,811	0,696
2,4C5 (I)	0,470	0,811	0,704
2,4C5 (II)	0,480	0,824	0,716
1,2C5	0,484	0,824	0,713

Tabelle 3.15: Relative Retention ausgewählter Hydroxyalkylnitrate auf drei unterschiedlichen Kapillarsäulen [RRT in Bezug auf $\Sigma(t_r(1C3)+t_r(1C8))$], Methode GC-ECD 1

	Sil5 RRT	**DB1701**	**Vocol RRT**
2OH1C3	0,381	0,342	0,478
1OH2C3	0,419	0,358	0,505
3OH2C4 I/II	0,454	0,615	0,523
2OH1C4	0,502	0,667	0,557
3OH1C3	0,507	0,685	0,573
1OH2C4	0,535	0,705	0,579
3OH2C5	0,556	0,688	0,585
2OH3C5	0,556	0,689	0,585
4OH2C5 I	0,572	0,708	0,586
4OH2C5 II	0,591	0,730	0,598
2OH1C5	0,618	0,758	0,628
1OH2C5	0,646	0,784	0,646
4OH3C6 I/II	0,662	0,770	0,648
3OH2C6	0,669	0,777	0,654
2OH3C6	0,678	0,781	0,659
2OH1C6	0,738	0,827	0,699
1OH2C6	0,761	0,844	0,718

Tab. 3.16: Relative Retention ausgewählter Carbonylalkylnitrate auf drei unterschiedlichen Kapillarsäulen [RRT in Bezug auf $\Sigma(t_r(1C3)+t_r(1C8))$], Methode GC-ECD 1

	Sil5 RRT	**DB 1701 RRT**	**Vocol RRT**
3O2C4	0,246	0,485	0,463
3O2C5	0,319	0,583	0,539
2O3C5	0,321	0,567	0,528
4O2C5	0,350	0,661	0,587
2O3C6	0,376	0,658	0,593
4O3C6	0,380	0,658	0,597
3O2C6	0,383	0,670	0,602
3O1C5	0,398	0,742	0,645
4O1C5	0,400	0,747	0,651
4O3C7	0,442	0,741	0,656
3O4C7	0,443	0,743	0,657
2O3C7	0,445	0,752	0,661
3O2C7	0,452	0,762	0,670
2O3C8	0,462	0,863	0,661
5O1C6	0,484	0,838	0,736

Tab. 3.17: Retentionszeiten, berechnete Retentionsindices und Retentionsindexinkremente von Monoalkylnitraten auf Basis der 1-Bromalkane Methode GC-ECD 1

	RT Sil5	**RI**	**RI-RI(Cn)**
1-Brom-C2		200	
C1	5,038	263	163
C2	7,123	304	104
1-Brom-C3	**7,685**	**300**	**0**
2C3	9,261	342	42
1C3	10,71	380	80
1-Brom-C4	**11,475**	**400**	**0**
2C4	13,36	437	37
1C4	15,493	479	79
1-Brom-C5	**16,549**	**500**	**0**
3C5	17,95	525	25
2C5	18,107	528	28
1C5	20,881	579	79
1-Brom-C6	**22,057**	**600**	**0**
3C6	22,749	613	13
2C6	23,425	625	25
1C6	26,267	676	76
4C7	27,393	697	-3
1-Brom-C7	**27,583**	**700**	0
3C7	27,872	705	5
2C7	28,614	720	20
1C7	31,463	773	73
4C8	32,259	789	-11
3C8	32,826	799	-1
1-Brom-C8	**32,864**	**800**	0
PhC1	33,253	808	108
2C8	33,63	815	15
1Ph1C2	35,015	843	43

	RT 1701	**RI**	**RI-RI(Cn)**
1-Brom-C2	**6,225**	**200**	0
C1	7,265	235	135
1-Brom-C3	**9,181**	**300**	0
C2	10,371	330	130
2C3	12,456	381	81
1-Brom-C4	**13,204**	**400**	0
1C3	14,511	425	125
2C4	16,935	472	72
1-Brom-C5	**18,359**	**500**	0
1C4	19,641	524	124
3C5	21,303	554	54
2C5	21,678	561	61
1-Brom-C6	**23,8**	**600**	0
1C5	25,022	623	123
3C6	25,9	639	39
2C6	26,861	656	56
1-Brom-C7	**29,23**	**700**	0
1C6	30,227	719	119
4C7	30,227	719	19
3C7	30,823	731	31
2C7	31,86	751	51
1-Brom-C8	**34,432**	**800**	0
4C8	34,904	809	9
1C7	35,206	815	115
3C8	35,557	823	23
2C8	36,67	845	45
5C9	39,24	896	-4
4C9	39,37	899	-1

Fortsetzung Tab. 3.17: Retentionszeiten, berechnete Retentionsindices und Retentionsindexinkremente von Monoalkylnitraten auf Basis der 1-Bromalkane Methode GC-ECD 1

	RT Sil5	**RI**	**RI-RI(Cn)**
1C8	36,359	870	70
5C9	36,8	879	-21
4C9	36,894	881	-19
3C9	37,556	895	-5
1-Brom-C9	**37,825**	**900**	0
m-(M)-PhC1	37,988	904	104
1Ph2C2	38,135	907	107
o-(M)-PhC1	38,135	907	107
2C9	38,343	911	11
p-(M)-PhC1	38,42	913	113
1Ph1C3	38,693	919	19
1Ph2C3	39,673	940	40
2Ph1C3	40,469	957	57
1C9	40,973	968	68
5C10	41,157	972	-28
4C10	41,376	976	-24
3C10	42,004	990	-10
1-Brom-C10	**42,47**	**1000**	0
2C10	42,796	1001	1
1Ph3C3	43,033	1005	105
1C10	45,313	1050	50

	RT 1701	**RI**	**RI-RI(Cn)**
1-Brom-C9	**39,432**	**900**	0
PhC1	39,69	906	206
1C8	39,892	910	110
3C9	40,13	916	16
1Ph1C2	40,514	924	124
2C9	41,204	940	40
5C10	43,427	990	-10
1Ph1C3	43,561	993	93
4C10	43,682	995	-5
m-(M)-PhC1	43,799	998	198
1-Brom-C10	**43,889**	**1000**	0
o-(M)-PhC1	44,054	1005	205
1C9	44,302	1010	110
p-(M)-PhC1	44,343	1011	211
3C10	44,442	1013	13
1Ph2C2	44,551	1015	215
1Ph2C3	45,207	1028	128
2C10	45,495	1034	34
2Ph1C3	46,082	1046	146
1C10	48,448	1094	94
1Ph3C3	49,314	1112	212

Tab. 3.18: Retentionszeiten, berechnete Retentionsindices und Retentionsindexinkremente von Dialkylnitraten auf Basis der 1-Bromalkane Methode GC-ECD 1

	RT Sil5	RI	RI-RI(Cn)
1-Brom-C3	**7,685**	**300**	**0**
1-Brom-C4	**11,475**	**400**	**0**
1-Brom-C5	**16,549**	**500**	**0**
1-Brom-C6	**22,057**	**600**	**0**
1,2C2	24,483	644	444
1,2C3	26,045	672	372
1-Brom-C7	**27,583**	**700**	**0**
2,3C4 (I)	28,22	712	312
1,2C4	30,154	749	349
1,3C3	30,636	758	458
1-Brom-C8	**32,864**	**800**	**0**
2,4C5 (I)	33,308	809	309
2,4C5 (II)	34,044	824	324
1,2C5	34,361	830	330
1,4C4	36,598	875	475
1-Brom-C9	**37,825**	**900**	**0**
1,4C5	38,386	912	412
1,2C6	38,752	920	320
2,5C6 (I)	39,725	941	341
2,5C6 (II)	40,012	947	347
1,5C5	41,84	986	486
1-Brom-C10	**42,47**	**1000**	**0**
1,5C6	43,423	1013	413

	RT 1701	RI	RI-RI(Cn)
1-Brom-C3	**9,181**	**300**	**0**
1-Brom-C4	**13,204**	**400**	**0**
1-Brom-C5	**18,359**	**500**	**0**
1-Brom-C6	**23,8**	**600**	**0**
1-Brom-C7	**29,23**	**700**	**0**
1-Brom-C8	**34,432**	**800**	**0**
1,2C2	36,404	839	639
1,2C3	36,603	843	543
2,3C4 (I)	36,846	848	448
1-Brom-C9	**39,432**	**900**	**0**
1,2C4	39,52	902	502
1,4C4	41,394	944	544
1,3C3	42,27	964	664
2,4C5 (I)	42,373	966	466
1,2C5	43,001	980	480
2,4C5 (II)	43,261	986	486
1-Brom-C10	**43,889**	**1000**	0

Tab. 3.19: Retentionszeiten, berechnete Retentionsindices und Retentionsindexinkremente von Carbonylalkylnitraten auf Basis der 1-Bromalkane Methode GC-ECD 1

	RT Sil5	RI	RI-RI(Cn)
1-Brom-C5	**16,549**	**500**	**0**
3O2C4	17,455	516	116
1-Brom-C6	**22,057**	**600**	**0**
3O2C5	22,61	610	110
2O3C5	22,764	613	113
4O2C5	24,826	650	150
2O3C6	26,702	684	84
4O3C6	26,965	689	89
3O2C6	27,174	693	93
1-Brom-C7	**27,583**	**700**	**0**
3O1C5	28,269	713	213
4O1C5	28,399	715	215
4O3C7	31,343	771	71
3O4C7	31,439	773	73
2O3C7	31,584	776	76
3O2C7	32,035	784	84
2O3C8	32,762	798	-2
1-Brom-C8	**32,864**	**800**	**0**
5O1C6	34,37	830	230
1-Brom-C9	**37,825**	**900**	**0**

	RT 1701	RI	RI-RI(Cn)
1-Brom-C5	**18,359**	**500**	**0**
1-Brom-C6	**23,8**	**600**	**0**
3O2C4	26,401	648	248
1-Brom-C7	**29,23**	**700**	**0**
2O3C5	30,149	718	218
3O2C5	30,859	731	231
2O3C6	34,278	797	197
4O3C6	34,284	797	197
1-Brom-C8	**34,432**	**800**	**0**
4O2C5	34,49	801	301
3O2C6	34,794	807	207
3O1C5	38,203	875	375
4O1C5	38,619	884	384
1-Brom-C9	**39,432**	**900**	**0**
5O2C6	39,73	907	307
1-Brom-C10	**43,889**	**1000**	**0**
5O1C6	44,256	1009	409

Tab. 3.20: Retentionszeiten, berechnete Retentionsindices und Retentionsindexinkremente von Hydroxyalkylnitraten auf Basis der 1-Bromalkane Methode GC-ECD 1

	RT Sil5	RI	RI-RI(Cn)
1-Brom-C5	**16,549**	**500**	**0**
1OH2C3	18,598	537	237
2OH1C3	20,217	567	267
3OH2C4 (I)	21,731	594	194
3OH2C4 (II)	21,731	594	194
1-Brom-C6	**22,057**	**600**	**0**
1OH2C4	23,704	630	230
3OH1C3	23,862	633	333
2OH1C4	25,048	654	254
2OH3C5	26,045	672	172
3OH2C5	26,045	672	172
4OH2C5 (I)	26,692	684	184
4OH2C5 (II)	27,492	698	198
1-Brom-C7	**27,583**	**700**	**0**
1OH2C5	28,596	719	219
2OH1C5	29,728	741	241
4OH3C6 (I)	30,513	755	155
4OH3C6 (II)	30,513	755	155
2OH3C6	30,786	761	161
3OH2C6	31,193	768	168
5OH2C6 (I)	32,78	798	198
5OH2C6 (II)	32,78	798	198
1-Brom-C8	**32,864**	**800**	**0**
1OH2C6 (I)	33,627	815	215
2OH1C6 (II)	34,256	828	228
1-Brom-C9	**37,825**	**900**	**0**

	RT 1701	RI	RI-RI(Cn)
1-Brom-C5	**18,359**	**500**	**0**
1OH2C3	19,791	526	226
2OH1C3	20,944	548	248
1-Brom-C6	**23,8**	**600**	**0**
1-Brom-C7	**29,23**	**700**	**0**
3OH2C4 I/II	32,228	758	358
1-Brom-C8	**34,432**	**800**	**0**
1OH2C4	34,607	804	404
3OH1C3	35,471	821	521
2OH3C5	35,664	825	325
3OH2C5	35,664	825	325
2OH1C4	36,296	837	437
4OH2C5 (I)	36,481	841	341
4OH2C5 (II)	37,51	862	362
1OH2C5	38,832	888	388
1-Brom-C9	**39,432**	**900**	**0**
4OH3C6 (I)	39,57	903	303
4OH3C6 (II)	39,57	903	303
2OH3C6	39,893	910	310
3OH2C6	40,117	915	315
2OH1C5	40,295	919	419
1OH2C6 (I)	43,15	983	383
1-Brom-100	**43,889**	**1000**	**0**
2OH1C6 (II)	44,388	1012	412

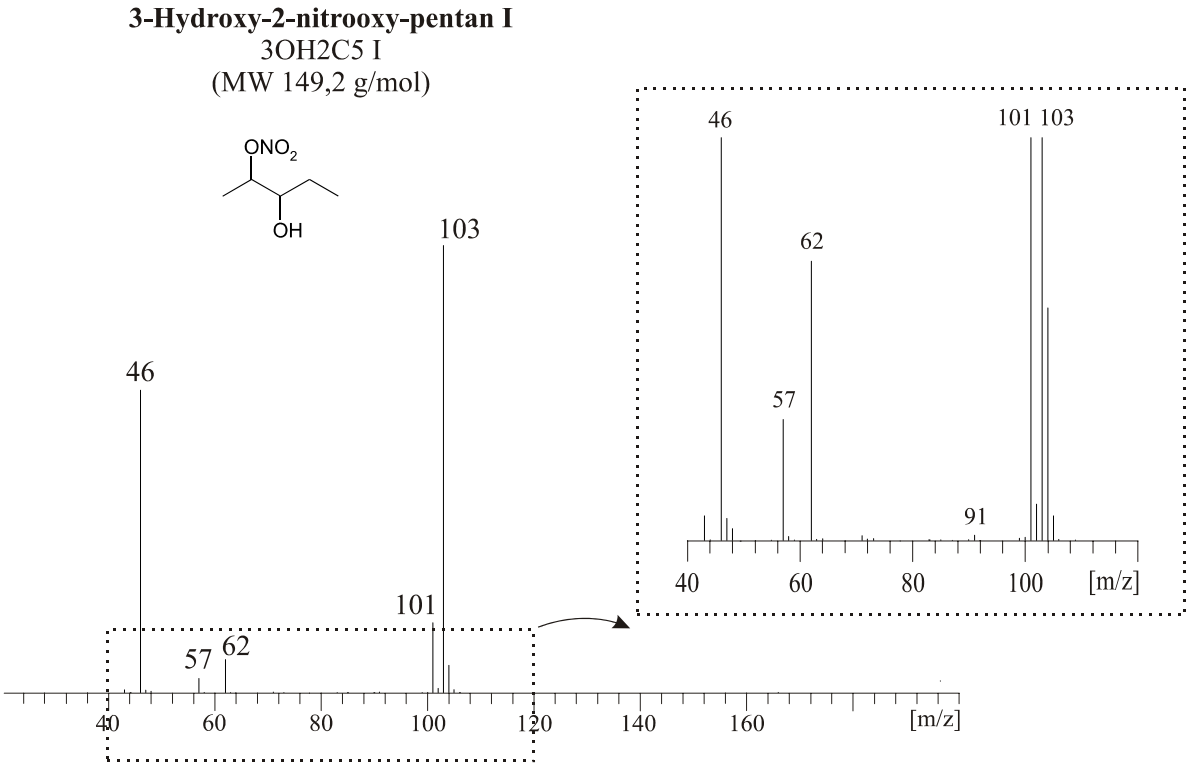


Abbildung 4.46: ECNI–Massenspektrum von 3OH2C5 I

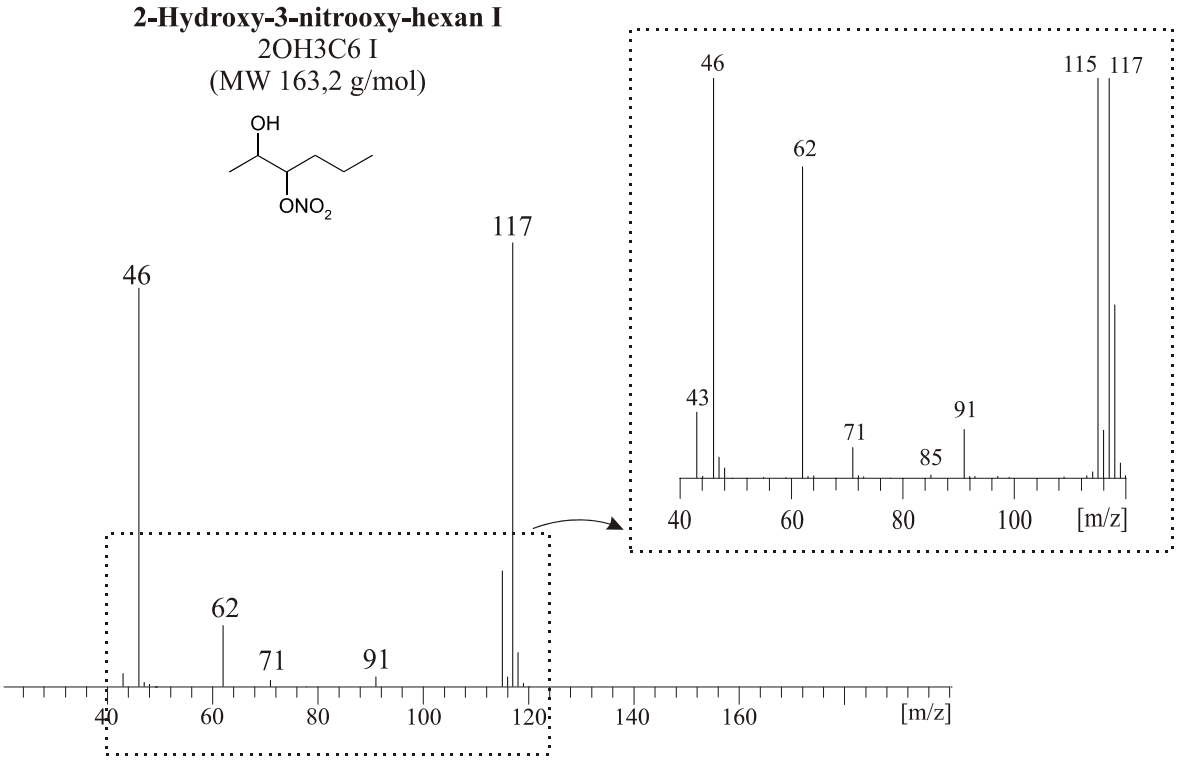


Abbildung 4.47: ECNI–Massenspektrum von 2OH3C6 I

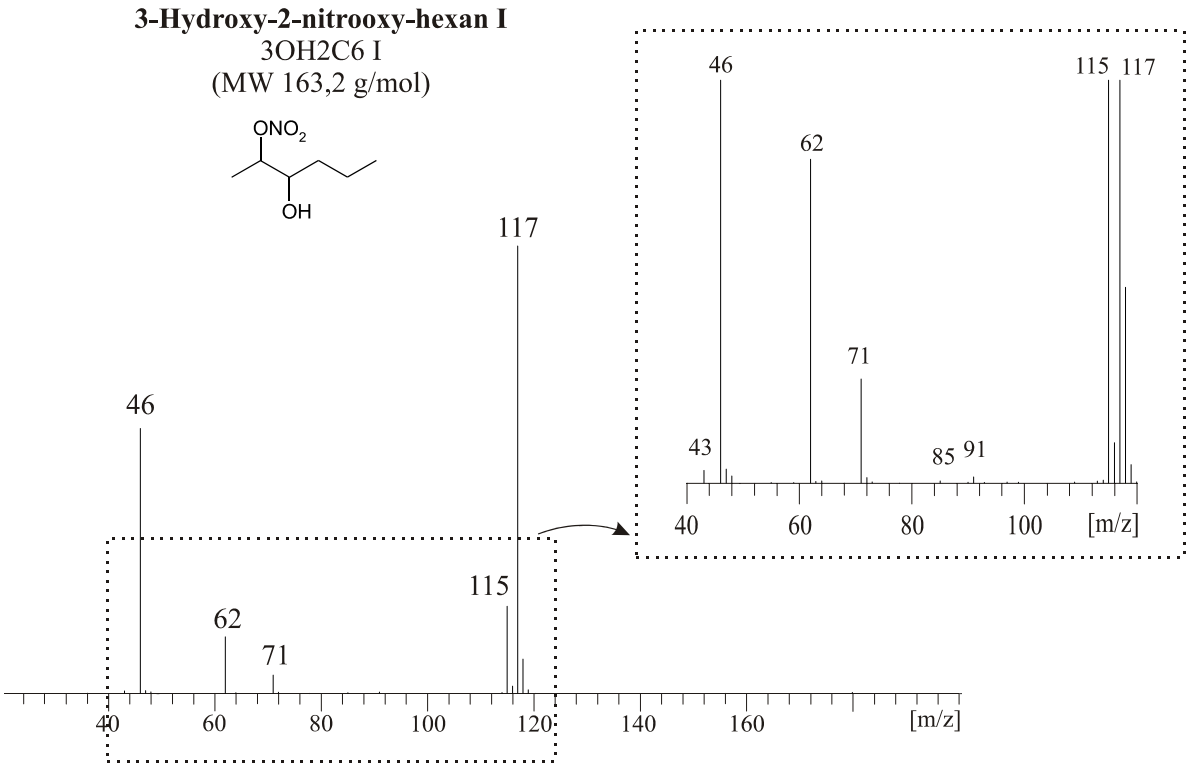


Abbildung 4.48: ECNI–Massenspektrum von 3OH2C6 I

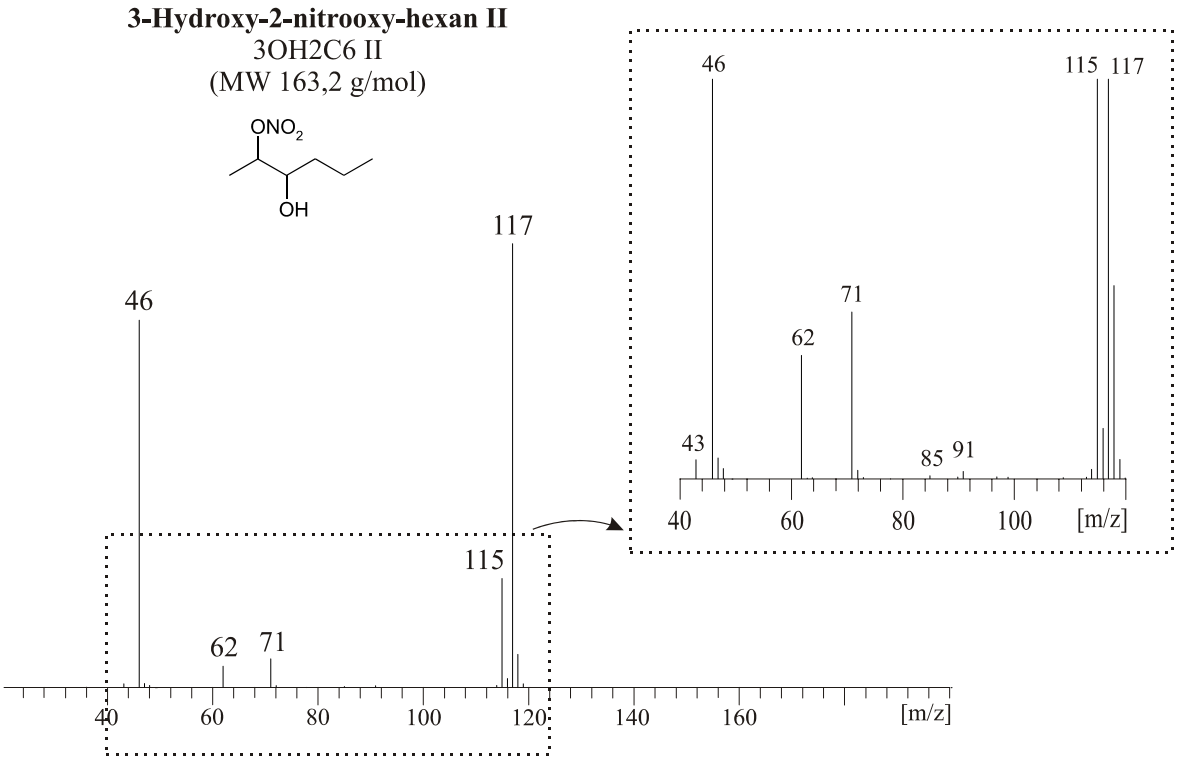


Abbildung 4.49: ECNI–Massenspektrum von 3OH2C6 II

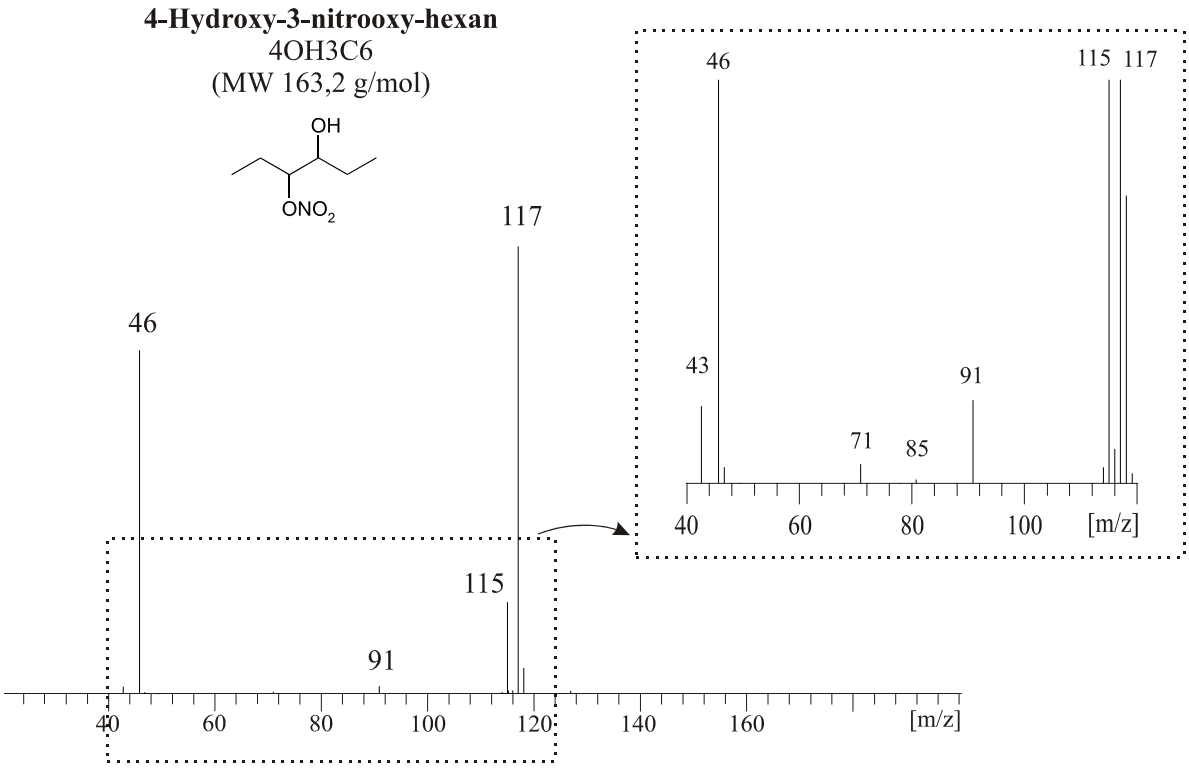


Abbildung 4.50: ECNI–Massenspektrum von 4OH3C6

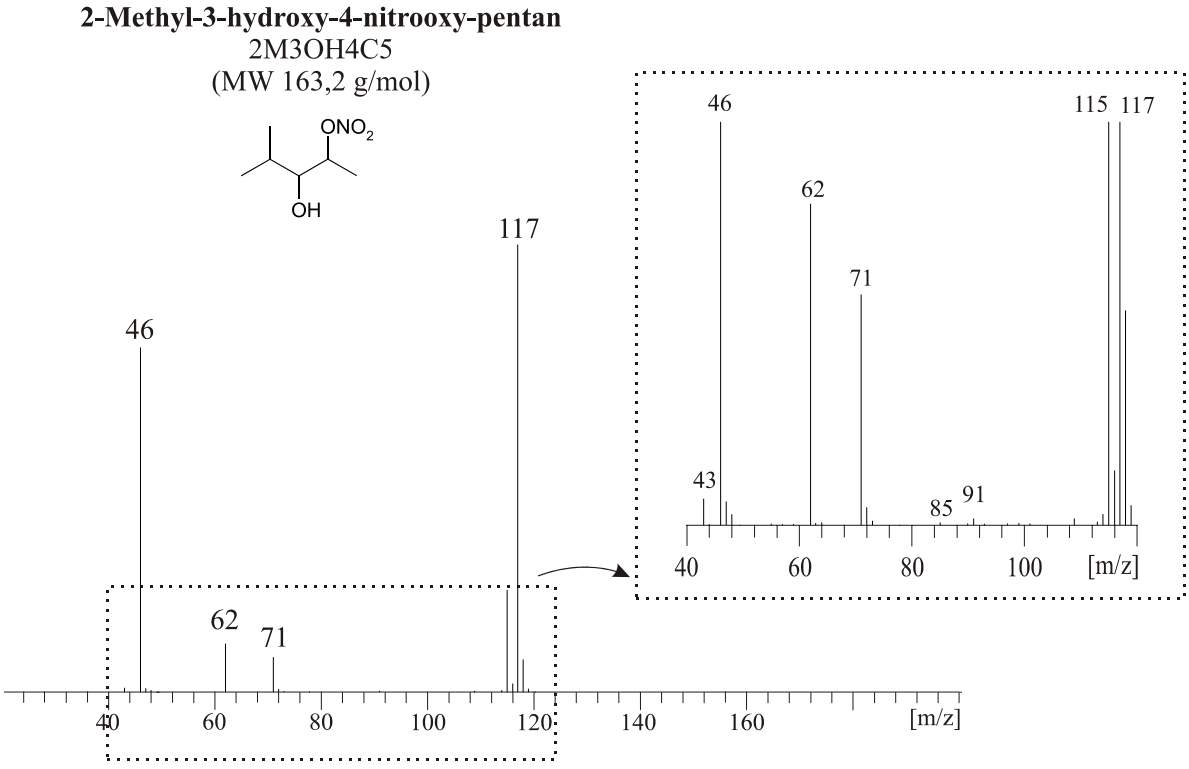


Abbildung 4.51: ECNI–Massenspektrum von 2M3OH4C5

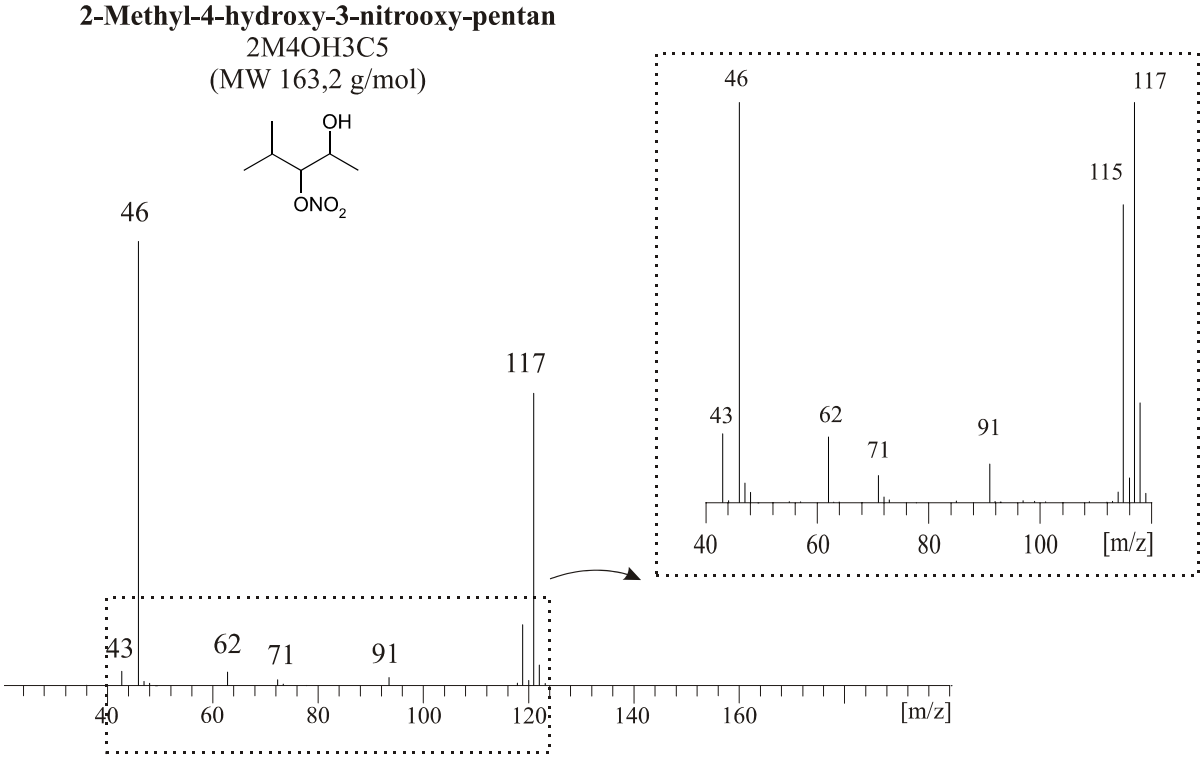


Abbildung 4.52: ECNI–Massenspektrum von 2M4OH3C5

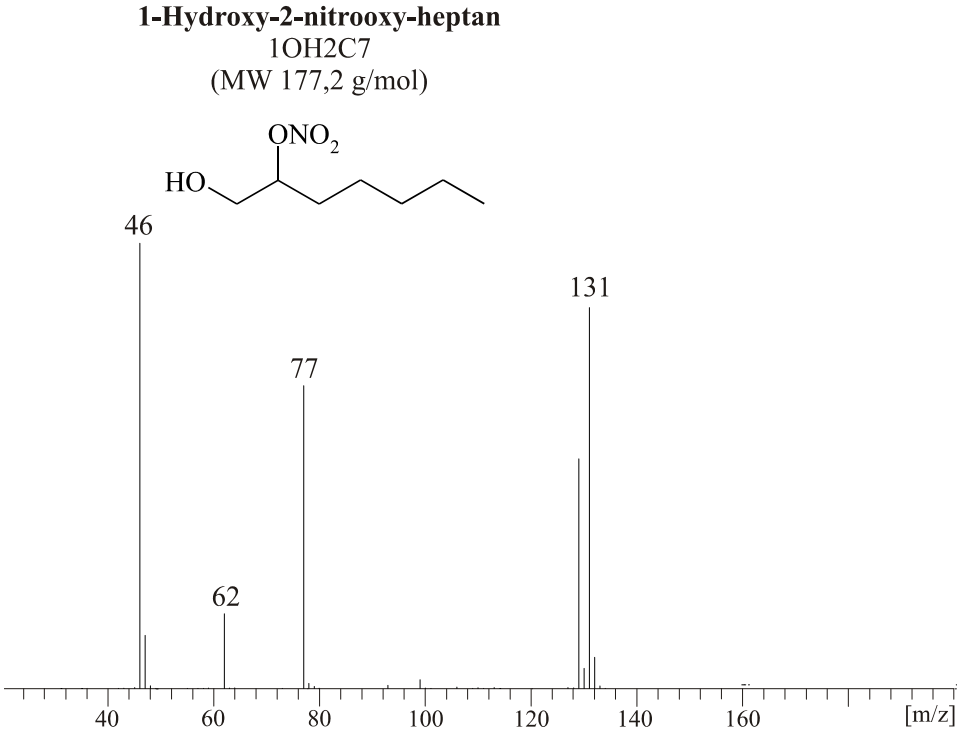


Abbildung 4.53: ECNI–Massenspektrum von 1OH2C7

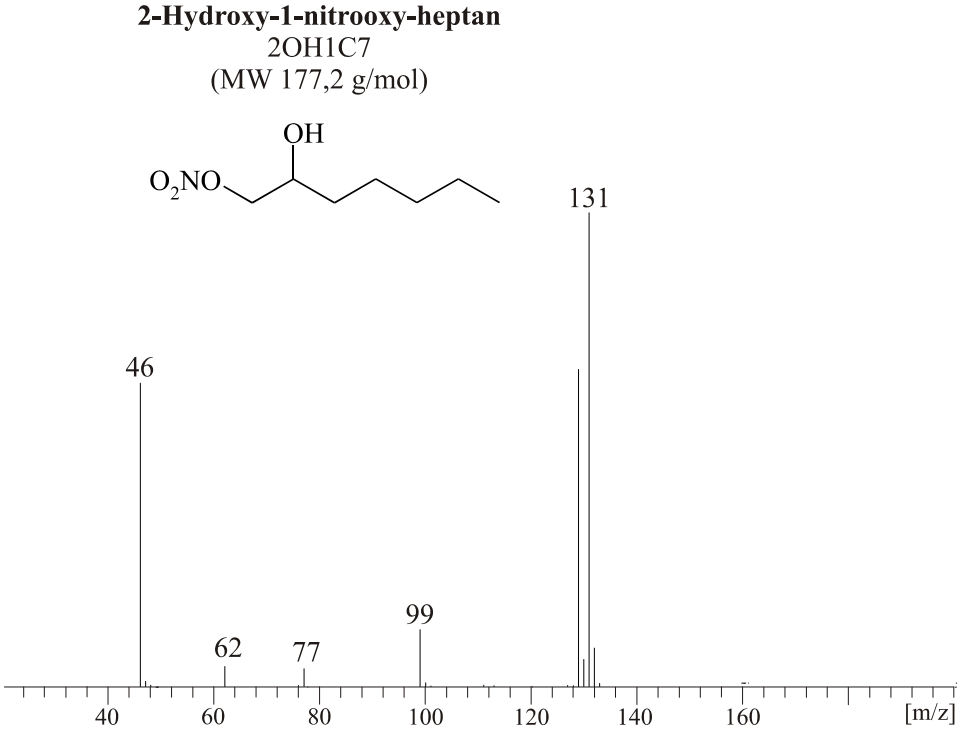


Abbildung 4.54: ECNI–Massenspektrum von 2OH1C7

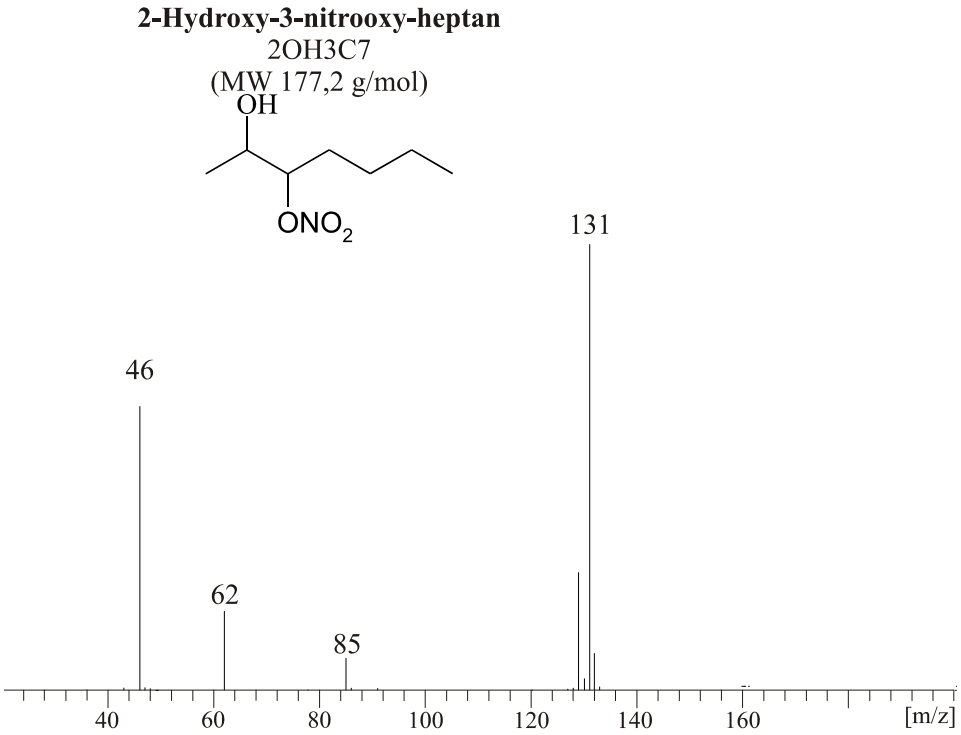


Abbildung 4.55: ECNI–Massenspektrum von 2OH3C7

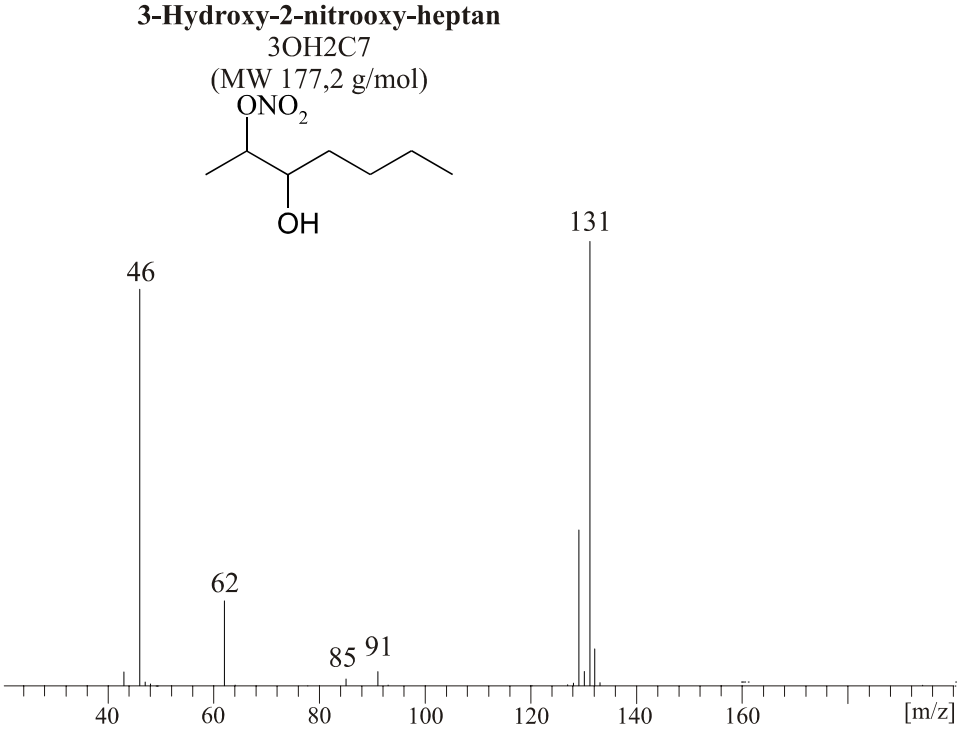


Abbildung 4.56: ECNI–Massenspektrum von 3OH2C7

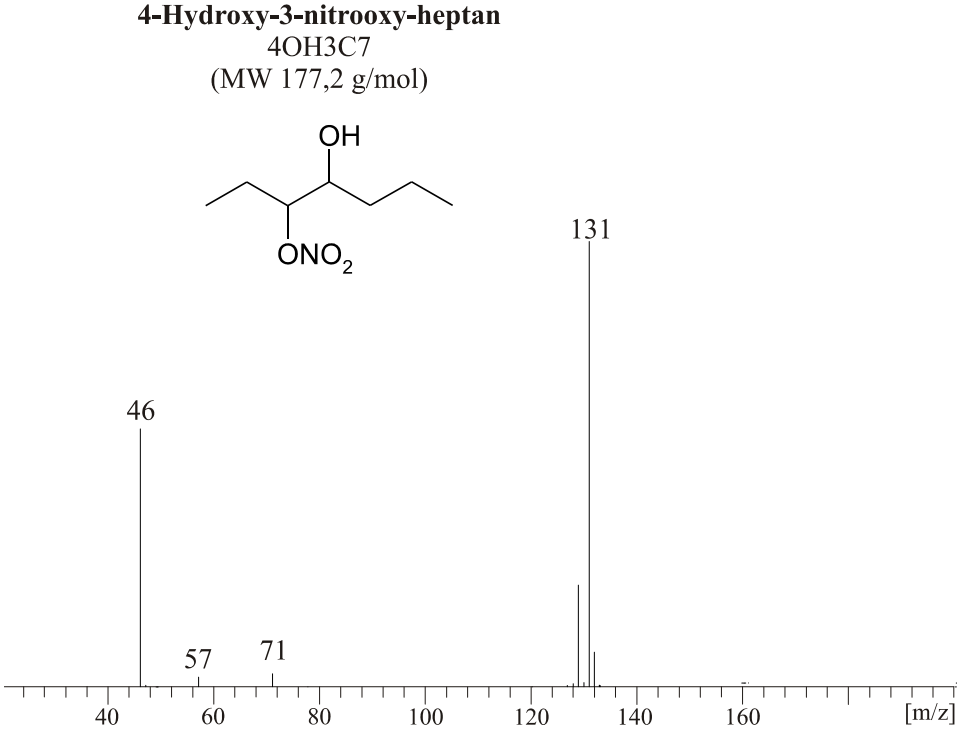


Abbildung 4.57: ECNI–Massenspektrum von 4OH3C7 I

Erklärung

Ich versichere hiermit, daß ich die Arbeit selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

…….. …….

Ulm/Deutschland (Anke Grünert)

Danksagung

Mein Dank geht an meinen Doktorvater Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter. Die interresante Aufgabenstellung ermöglichte mir einen breiten Einblick in die spannende Welt der analytischen Umweltchemie. Besonderns bedanken möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung, welche neben der Teilnahme an Expeditionen und Tagungen, eine Forschungsreise auf der „Polarstern“ ermöglicht hat. Sein „roter Faden“ des analytischen Prozesses begleitet mich auch außerhalb der Umweltchemie weiter.

Herrn Prof. Dr. Behm danke ich ganz herzlich für das Erstellen des Zweitgutachtens.

I would like to thank Dr. Manuel Biscoito, CIMTA, Funchal, Madeira, Portugal, for his support in organizing our air sampling on Madeira.

Ein weiterer Dank geht an meine Kollegen und Kolleginnen an der Uni Ulm. Neben so manchen Großprojekten wie den Vorbereitungen für Weihnachtfeiern und Chemikerfasching waren es vor allem die kleinen Dinge im Unialltag, welche die Zeit als Doktorandin so unvergessen machen. Ich möchte mich besonders bei Sandra Gienger, sowie bei meinen Zimmerkollegen Stefan Woidich und Oliver Eberhart bedanken – es war eine tolle Zeit mit Euch ☺

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich für den unerschütterlichen Glauben meiner Freunde an mich und an das Gelingen dieser Doktorarbeit. Freunde sind es, die das Leben so lebenswert machen.

I would also like to take the opportunity to thank Amrit – may we grow old and wrinkly together.

Für meine Familie lässt sich der Dank nur schwer in Worte fassen. Meine Eltern und Jan standen jederzeit mit Rat und Tat zur Seite und vieles wäre ohne Ihre Unterstützung nicht möglich gewesen. Danke, dass es Euch gibt!

CURRICULUM VITAE

Aus Gründen des Datenschutzes wurde der Lebenslauf in der Online-Version entfernt