



Untersuchungen zur Elektrosprayionisation
und deren Kopplung mit
ultrahochauflösender Massenspektrometrie
in der Analytik fossiler Brennstoffe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften im
Fachbereich Chemie und Pharmazie der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Johannes Spenner
aus Bielefeld

– 2014 –

Dekan:	Prof. Dr. Bart Jan Ravoo
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Jan T. Andersson
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Uwe Karst
Tag der mündlichen Prüfung:	20.10.2014
Tag der Promotion:	20.10.2014

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	IV
1 Einleitung	1
1.1 Bedeutung fossiler Brennstoffe	1
1.2 Bestandteile von Erdölen	3
1.3 Entschwefelung von Rohölen	4
2 Stand der Forschung	7
2.1 Entstehung und Zusammensetzung fossiler Brennstoffe	7
2.2 Analytik von Schwefelverbindungen in Erdölen	9
2.2.1 Gaschromatographische Methoden	10
2.2.2 Direkte Ionisierungsmethoden in der Massenspektrometrie	12
2.2.3 Isotopenmarkierte Standardsubstanzen	19
3 Zielsetzung	20
4 Verwendete Proben und Analysetechniken	22
4.1 Verwendete Proben	22
4.2 SARA-Fraktionierung und Gruppentrennung von fossilen Brennstoffen	22
4.3 Massenspektrometrie von Schwefelverbindungen	25
4.3.1 Elektrosprayionisation	25
4.3.2 Ultrahochauflösende Massenspektrometrie	27
4.4 Weiterverarbeitung und Visualisierung hochauflösender Massendaten	32
5 Synthese von fluorierten Dibenzothiophenen	36
5.1 Einführung eines Fluoratoms in benzyli-scher Stellung	37
5.1.1 FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Dibenzothiophen	37
5.1.2 Reduktion von Hexanoyldibenzothiophen 2 mit Natriumborhydrid	40
5.1.3 Reduktion von Hexanoyldibenzothiophen 2 mit Lithiumaluminiumhydrid	41
5.1.4 Umsetzung von 3 mit Deoxofluor [®]	43
5.2 Einführung eines Fluoratoms in terminaler Stellung	47
5.2.1 Synthese von 6-Bromhexan-1-ol	48
5.2.2 Synthese von 6-Iodhexan-1-ol	50
5.2.3 Umsetzung von 6-Iodhexan-1-ol mit Deoxofluor	51

5.2.4	Umsetzung von 1,6-Dibromhexan mit Silbertetrafluoroborat	52
5.2.5	Kreuzkupplung mit 6-Bromhexan-1-ol und 6-Iodhexan-1-ol	53
5.3	Zusammenfassung	56
6	NMR- und massenspektrometrische Studien	59
6.1	NMR-Spektroskopische Untersuchungen	59
6.1.1	Genauigkeit der NMR-Messungen	60
6.1.2	Reaktionskinetik von S-methylierungen	61
6.1.3	Methylierung von nicht schwefelhaltigen polyzyklischen Aromaten	65
6.2	Massenspektrometrische Untersuchungen	68
6.2.1	Vergleich thiopenischer Verbindungen	69
6.2.2	Vergleich thiopenischer und N-heterozyklischer Verbindungen . .	78
6.2.3	Methylierung sulfidischer Verbindungen	83
6.2.4	Methylierung von nicht heterozyklischen aromatischen Kohlenwas- serstoffen (PAH)	84
6.2.5	Vergleich nicht derivatisierter ionischer Verbindungen	87
6.2.6	Einfluss von ESI-Parametern auf die Massenspektrometrie	91
6.2.7	Sonstige Einflüsse	100
6.3	Untersuchung von Realproben	104
6.3.1	Vergleich zwischen ESI-MS und GC-MS	104
6.3.2	Einfluss der Extraktionsspannung auf reale Massenspektren	107
6.3.3	Neuberechnung massenspektrometrischer Daten	112
7	Zusammenfassung und Ausblick	116
8	Anhang	121
8.1	Geräteparameter und Chemikalien	121
8.1.1	GC-FID	121
8.1.2	GC-AED	121
8.1.3	GC-MS	122
8.1.4	ESI-MS (Triplequadrupol)	122
8.1.5	ESI-MS (LTQ)	123
8.1.6	HPLC	123
8.1.7	NMR	123
8.1.8	Verwendete Chemikalien	124
8.2	zusätzliche Abbildungen	126

9	Experimenteller Teil	142
9.1	Synthese fluorierter Standardverbindungen	142
9.1.1	1-(dibenzo-[<i>b,d</i>]-thiophen-2-yl)hexan-1-on 2	142
9.1.2	Reduktion von 2 mit NaBH ₄	142
9.1.3	Reduktion von 2 mit LiAlH ₄	142
9.1.4	Umsetzung von 3 mit Deoxofluor	143
9.1.5	Synthese von 6-Bromhexan-1-ol	143
9.1.6	Synthese von 6-Iodhexan-1-ol	143
9.1.7	Umsetzung von 6-Iodhexan-1-ol mit Deoxofluor	144
9.1.8	Umsetzung von 1,6-Dibromhexan mit Silbertetrafluoroborat	144
9.1.9	Kreuzkupplung mit 6-Bromhexan-1-ol	144
9.1.10	Kreuzkupplung mit 6-Iodhexan-1-ol	145
9.2	Methylierungsreaktionen	145
9.2.1	Methylierung mit Iodalkanen und Silbersalzen	145
9.2.2	Methylierung mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat	146
9.3	Gruppentrennung Rohöle	146
9.3.1	Synthese von Mercaptopropanosilicagel (MPSG)	146
9.3.2	Synthese von Palladiummercaptopropanosilicagel (Pd-MPSG)	147
9.3.3	Synthese von Silbermercaptopropanosilicagel (Ag-MPSG)	147
9.3.4	Trennung auf Kieselgel/Aluminiumoxid	147
9.3.5	Trennung auf Pd-MPSG	147
9.3.6	Trennung auf Ag-MPSG	148
	Literatur	149

Abkürzungsverzeichnis

<i>i</i> PrOH	<i>iso</i> -Propanol (Propan-2-ol)
a.u.	engl.: arbitrary units = willkürliche Einheiten
AED	Atomemissionsdetektion
DAST	Diethylaminoschwefeltrifluorid
DBT	Dibenzothiophen
EI	engl.: Electron Impact = Elektronenstoß
ESI	Elektrosprayionisation
FID	Flammenionisationsdetektor
FWHM	engl.: Full Width Half Maximum = Halbwertsbreite
GC	Gaschromatographie
HPLC	engl.: High Performance Liquid Chromatography
MS	Massenspektrometrie
NCAC	Nitrogen Containing Aromatic Compounds
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMR	engl.: Nuclear Magnetic Resonance = Kernspinresonanz
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
PAH	engl.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, deutsch: PAK
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PANH	engl. von PAH: Polycyclic Aromatic Nitrogen Hydrocarbons
PASH	engl. von PAH: Polycyclic Aromatic Sulphur Hydrocarbons
PTFE	Polytetrafluorethylen
TIC	engl.: Total Ion Current Chromatogram

1 Einleitung

1.1 Bedeutung fossiler Brennstoffe

Seit Beginn der Industrialisierung in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts, ist der Bedarf an fossilen Brennstoffen stetig gestiegen. Eine große Rolle spielt dabei die Verwendung petrochemischer Erzeugnisse in der Herstellung einer Vielzahl alltäglicher Bedarfsgüter und Materialien wie Kunststoffe, Medikamente oder Grundchemikalien und Lösungsmittel. Der weitaus größte Teil dieser Rohstoffe wird jedoch zur Energieerzeugung eingesetzt. In letzter Konsequenz wird dabei die Energie wieder freigesetzt, die von urchzeitlichen Lebewesen, normalerweise in Form von Photosynthese, vorwiegend aus Sonnenenergie gewonnen und in Form kohlenstoffhaltiger Verbindungen gespeichert wurde. Durch die in Abschnitt 2.1 beschriebenen geochemischen Prozesse wurden diese Verbindungen in die heute nutzbaren fossilen Brennstoffe umgewandelt.

Der Gesamtenergieverbrauch hat sich in den letzten 40 Jahren knapp verdoppelt, was in etwa der Gesamtbevölkerungsentwicklung entspricht. Der Anteil der asiatischen Länder, vor allem der Chinas und Indiens ist dabei allerdings überproportional gewachsen. So hat sich beispielsweise Chinas Anteil am Gesamtenergieverbrauch der Welt seit Anfang der 70er Jahre etwa verdreifacht, während der der OECD-Staaten anteilig deutlich gesunken ist [1]. Teilt man die fossilen Energieträger in Kohle (Stein- und Braunkohle), Erdgas und Erdöl ein, lässt sich eine stark unterschiedliche Verteilung dieser Gruppen auf den Energieverbrauch in Deutschland erkennen (Abb. 1.1). Hier zeigt sich, dass der überwiegende Teil der genutzten Energie noch immer aus fossilen Quellen stammt. Die beiden Kohlearten haben dabei ähnliche Anteile und machen ca. ein Viertel der Gesamt-

Primärenergieverbrauch in Deutschland 2012

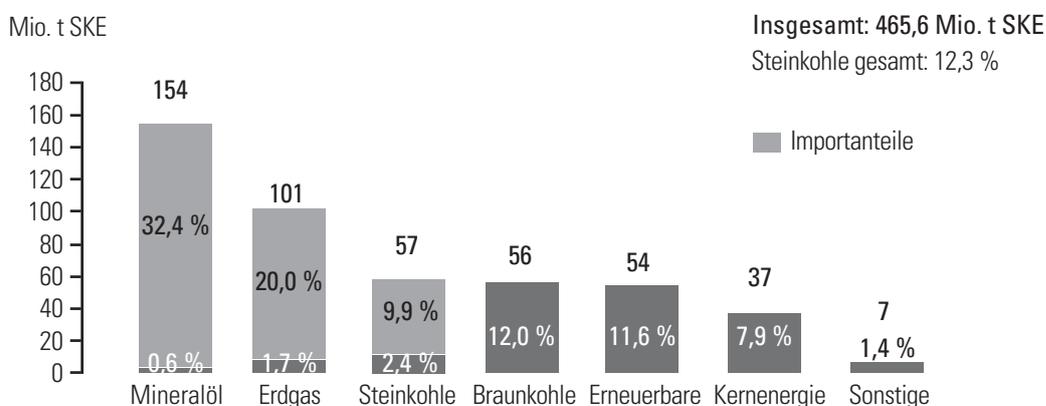


Abbildung 1.1: Übersicht über den Primärenergieverbrauch in Deutschland im Jahr 2012 [2].

energiemenge aus. Den weitaus größten Anteil hat jedoch Mineralöl. Nur etwa 20% des Gesamtenergieverbrauchs werden aus erneuerbaren Energien und Kernkraft gedeckt, wobei letztere auf Beschluss der Bundesregierung, als Reaktion auf die Reaktorkatastrophe von Fukushima im März 2011, bis zum Jahre 2022 komplett zurückgefahren werden soll [3]. Während Kohle und Erdgas vor allem der direkten Energie- bzw. Wärmeerzeugung dienen, bedingt den hohen Anteil der Mineralöle am Gesamtverbrauch vor allem ihr Einsatz als Kraftstoff. Obwohl erdgas- und mittlerweile auch elektrobetriebene Fahrzeuge, vor allem im PKW-Bereich, auf den Markt drängen, liegen deren Anteile am Gesamtfahrzeugvolumen zur Zeit bei nur ca. 0,2% (Erdgas) bzw. 0,03% (Elektro) [4]. Trotz beträchtlicher Ausgaben vieler Industrienationen, sowohl für die Erforschung alternativer Antriebstechniken, als auch in Form von Subventionen für die Anschaffung vor allem elektrobetriebener Neuwagen, werden fossile Brennstoffe und besonders Mineralöle in absehbarer Zukunft ein wichtiger Bestandteil des Gesamtenergiemix bleiben.

Seit dem Jahr 2001 hat sich der durchschnittliche Rohölpreis dabei von etwas über 20 US\$ / Barrel¹ auf über 100 US\$ / Barrel verfünffacht [5]. Dieser Trend führt dazu, dass fossile Brennstoffe immer wieder auch zu politischen und militärischen Auseinandersetzungen führen, wie es Anfang der 90er Jahre im ersten Irakkrieg bzw. in jüngster Vergangenheit im Falle der Ukraine geschehen ist. Gerade Westeuropa ist massiv abhängig von russischen Erdgaslieferungen, deren Pipelines auch durch das aktuelle Krisengebiet der Ostukraine verlaufen.

Diese Entwicklungen, zusammen mit der immer steigenden Nachfrage und dem gleichzeitigen Rückgang der Fördermengen vieler bislang erschlossener Ölfelder, führt zu verstärkten Bestrebungen vieler Industrienationen möglichst unabhängig von bisherigen großen Öl- und Gaslieferanten zu werden. Dazu gehört vor allem die Förderung nicht konventioneller Rohöle, wie beispielsweise die der Ölsande im kanadischen Bundesstaat Alberta [6]. Viele dieser alternativen Ölvorkommen unterscheiden sich erheblich von den bisher überwiegend geförderten Rohölen vor allem in den arabischen Ländern. Die kanadischen Ölsande bestehen üblicherweise zu etwa 90% aus Mineralien und sonstigen Bestandteilen und nur wenigen Prozent Rohöl in Form der sehr hoch siedenden Bitumen. Damit einher gehen stark erhöhte Anteile an heteroatomaren Verbindungen, vor allem Naphthensäuren und schwefelhaltige Polyzyklen [7]. Neben der vergleichsweise aufwendigen Gewinnung der Öle durch Abtrennen der Mineralien und größerer Mengen Wasser, müssen auch die üblichen Raffinationsschritte angepasst werden. Besonders wichtig ist

¹ Ein in der Erdölindustrie genutztes Barrel (SI-Einheit: bbl) entspricht einem metrischen Volumen von 158,98 L. Weitere, vor allem für Lebensmittel und Gebrauchsprodukte genutzte Maßeinheiten, umfassen das „Imperial Barrel“ (163,66 L) und das US Barrel (119,24 L).

hierbei die Entschwefelung. Auf Grund der immer strikteren Umweltbestimmungen (EU-Direktive 2003/17/EC) besonders in Europa dürfen Kraftstoffe seit dem Jahr 2009 einen maximalen Schwefelgehalt von 10 ppm besitzen. Diese beiden gegenläufigen Trends führen zu großem Interesse in der Weiterentwicklung etablierter Entschwefelungstechniken und damit der Erforschung von Schwefelverbindungen in fossilen Brennstoffen.

1.2 Bestandteile von Erdölen

Im Folgenden soll ein Überblick über die typische Zusammensetzung eines Rohöls gegeben werden, wobei auf die in dieser Arbeit näher untersuchten Schwefelverbindungen in Abschnitt 2.1 näher eingegangen wird. Konventionelle Rohöle zeigen eine elementare Zusammensetzung von ca. 80-90% Kohlenstoff, 10-14% Wasserstoff, 0,5-6% Schwefel und weiteren Heteroatomen, üblicherweise im niedrigen Prozentbereich [8]. Abbildung 1.2 zeigt eine repräsentative Zusammensetzung eines schweren Rohöls aus Nordamerika. Nach der Definition des *United States Geological Survey* handelt es sich dabei um ein Rohöl mit einer Dichte zwischen ca. 930 und 1000 kg/m⁻³, bzw. einer Viskosität zwischen 100 und 10000 mPa·s [9]. Öle mit einer geringeren Dichte werden als leichte Rohöle bezeichnet, während man entsprechend solche mit höheren Dichten als Bitumen klassifiziert. Die Gehalte an aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen können jedoch, je nach Herkunft des Öls, starken Variationen unterworfen sein.

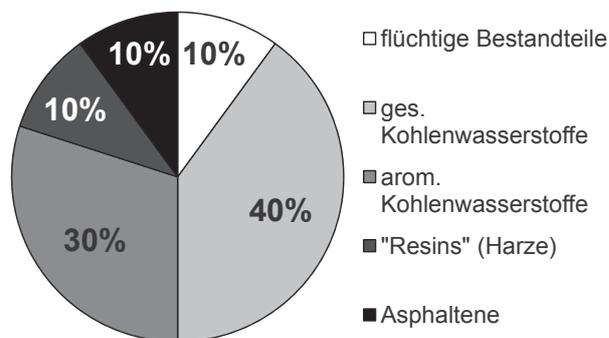


Abbildung 1.2: Typische Bestandteile eines nordamerikanischen, schweren Rohöls [10].

Etwa drei Viertel eines Rohöls machen die beiden wichtigsten Fraktionen der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe inklusive der leicht flüchtigen Aliphaten aus. Diese werden hauptsächlich in Verbrennungsmotoren und zur Gewinnung chemischer Grundstoffe eingesetzt. Die restlichen Komponenten werden allgemein in zwei weitere Klassen eingeteilt, die Resins oder Harze und die Asphaltene. Diese beiden letzten Fraktionen sind besonders reich an heteroatomaren und hochkondensierten Verbindungen

und im Falle der Asphaltene praktisch unlöslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln, wie z.B. *n*-Heptan. Diese Klassifizierung ist jedoch nicht chemischer, sondern rein technischer Art und hat mit der Aufbereitung bzw. klassischen Analytik fossiler Brennstoffe zu tun, die in Abschnitt 4.2 ausführlicher besprochen wird. Eine Übersicht über mögliche Strukturen der natürlich in Rohölen enthaltenen Verbindungen gibt Abbildung 1.3. Für die weitere Verwendung, vor allem in Kraftstoffen werden Rohöle nor-

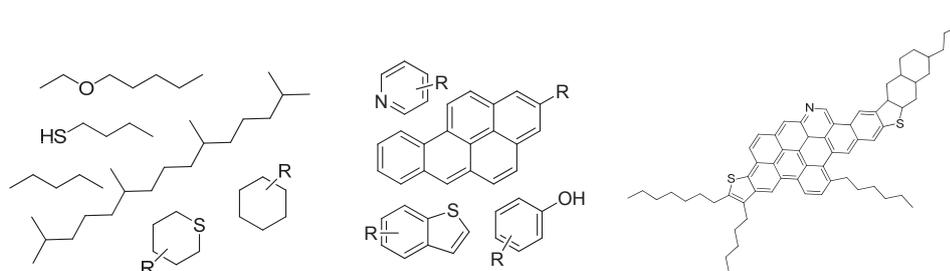


Abbildung 1.3: Mögliche Vertreter der in Rohölen enthaltenen Verbindungsklassen. Aliphaten (links), Aromaten (Mitte) und höhermolekulare Verbindungen (rechts), jeweils mit typischen heterozyklischen Strukturen.

malerweise zunächst destillativ in definierte Siedefractionen aufgetrennt und ggf. weiter raffiniert. Im Falle der Kraftstoffe sind dabei vor allem technische Summenparameter wie die Oktanzahl (Ottokraftstoff) oder Cetanzahl (Diesel/Heizöl) entscheidend, die auf ungefähren Einteilungen der Inhaltsstoffe z.B. nach dem Grad der Aromatizität beruhen. Eine genaue Kenntnis der strukturellen Eigenschaften einzelner Kohlenwasserstoffe, z.B. den Alkylierungsmustern von polyzyklischen Aromaten, ist dabei allerdings kaum entscheidend. Jedoch muss auf Grund der bereits erwähnten gesetzlichen Bestimmungen im Rahmen der Raffination unter anderem auch eine Entschwefelung der Kraftstoffe erfolgen, die häufig Probleme mit sich bringt. Während sulfidische Verbindungen, Thiole und einfache Thiophene leicht aus den Kraftstoffen entfernt werden können, haben NAG et al. gezeigt, dass sich bestimmte Klassen von Schwefelverbindungen gegenüber typischen Entschwefelungsverfahren besonders resistent zeigen [11]. Mögliche Ursachen dafür werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

1.3 Entschwefelung von Rohölen

Die großtechnische Entschwefelung in modernen Raffinerien erfolgt normalerweise über die sogenannte *Hydrodesulphurierung (HDS)* mit Hilfe von Katalysatoren. Dieser Prozess dient allerdings nicht nur der Einhaltung von Umweltvorschriften, sondern auch der Minimierung von unerwünschten Reaktionen der Kraftstoffe in der weiteren Verarbeitung und Verwendung in Verbrennungsmotoren. In Raffinerien werden Kraftstoffe oder

deren Vorläufergemische häufig einem katalytischen Reformingprozess unterzogen, um die einfachen Alkane und Cycloalkane in aromatische oder verzweigte aliphatische Verbindungen umzuwandeln und damit die Oktanzahl der Gemische für die Verwendung als Kraftstoffe zu erhöhen [12]. Die dabei verwendeten Platin und Rheniumkatalysatoren werden schon von geringsten Mengen an Schwefel vergiftet, so dass dessen Konzentration zuvor normalerweise auf unter 1 ppm gesenkt wird. Gleiches gilt für die Abgaskatalysatoren in modernen Fahrzeugen. Der Verlauf der HDS unter Angabe der relativen Reaktivitäten der Einzelschritte ist in Abbildung 1.4 gezeigt.

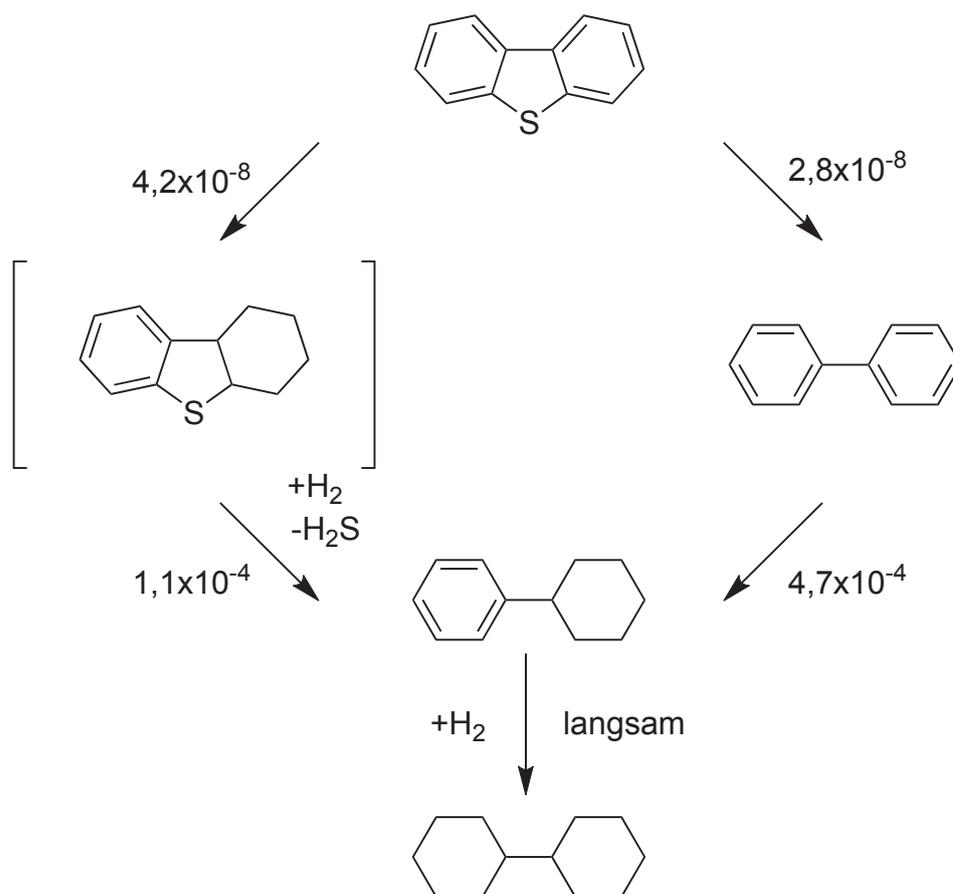


Abbildung 1.4: Hydrodesulfurierung am Beispiel des Dibenzothiophens nach SHAFI et al. [13].

Insgesamt verläuft die Entschwefelung thiopenischer Verbindungen unter Erzeugung von Schwefelwasserstoff und dem entsprechenden (teil-)hydrierten Aromaten, wie im obigen Beispiel Bicyclohexyl. Je nach genauen Bedingungen und der Struktur der vorliegenden, vor allem thiopenischen, Verbindungen sind allerdings auch weitere Nebenreaktionen und Teilumsetzungen zu beobachten, die Produkte hervorbringen, wie sie in den eckigen Klammern gezeigt sind. Vor allem Dibenzothiophene, die in direkter Nachbarschaft des Schwefelatoms Alkylsubstituenten tragen, haben sich dabei als besonders

resistent erwiesen [14]. Die genauen Prozesse, die dabei ablaufen, sind allerdings noch immer nicht vollständig aufgeklärt.

Aus diesem Grunde besteht auch nach Jahrzehnten der Forschung auf diesem Gebiet noch immer großes Interesse an genaueren strukturellen Untersuchungen der heterozyklischen und ganz besonders der schwefelhaltigen Erdölbestandteile. Moderne analytische Methoden haben in den letzten Jahren dabei die klassischen gaschromatographischen Verfahren unter anderem um (ultra-)hochauflösende Massenspektrometrie und neue Ionisationstechniken ergänzt, die es ermöglichen, Erdölproben relativ direkt und ohne zeitaufwendige Vorverarbeitung zu untersuchen. Im folgenden Kapitel soll ein Überblick über den aktuellen Stand der Erdölanalytik und dieser Techniken gegeben werden, von denen einige im weiteren Verlauf dieser Arbeit näher untersucht werden.

2 Stand der Forschung

2.1 Entstehung und Zusammensetzung fossiler Brennstoffe

Fossile Brennstoffe, darunter auch Erdöle, haben sich über Zeiträume von Millionen von Jahren aus pflanzlichen und tierischen Überresten gebildet. Die Umwandlung der Biomasse in den Sedimenten (ehemaliger) Meeresböden erfolgt dabei unter erhöhten Temperaturen und Drücken. Die genaue Zusammensetzung dieser Rohöle hängt dabei von verschiedenen Faktoren, wie den fossilen Ausgangsmaterialien, Drücken, Temperaturen und dem Vorhandensein von Mineralien ab, deren Bestandteile katalytische Eigenschaften aufweisen können [15]. Der allgemeine Entstehungsprozess verläuft dabei immer nach einem ähnlichen Schema. Abgestorbenes Phyto- und Zooplankton, teilweise bereits mikrobiell zersetzt, sinkt auf den Meeresboden und bildet, zusammen mit Mineralien zunehmend dickere Sedimentschichten. Mit der Ablagerung immer weiterer Schichten steigen langsam Druck und Temperatur immer weiter an, während gleichzeitig die Sauerstoffzufuhr abgeschnitten wird. Unter diesen anaeroben Bedingungen setzt ein Prozess ein, der als *Diagenese* bekannt ist. Dabei entsteht eine wachsartige Substanz, die auch als Kerogen bezeichnet wird und eine Vorstufe des Erdöls darstellt. Kerogene kann man dabei in drei Typen einteilen [16]. Der erste Typ, auch als Liptinit-Typ bezeichnet, ist dabei die wichtigste Vorstufe für Rohöle, da er einen geringen Anteil an Heteroatomen, vor allem Sauerstoff, und große Mengen Kohlenwasserstoffe mit hohem Sättigungsgrad besitzt. Der zweite Typ (Extinit) stellt den höchsten Anteil der Kerogene und enthält einen deutlich höheren Anteil an Aromaten, jedoch auch größere Mengen an Sauerstoff und vor allem Schwefel. Auf Grund seines häufigen Vorkommens bildet der Extinit-Typ den Ursprung vieler Gas- und Ölfelder. Der Vitrinit-Typ weist schließlich hohe Gehalte an Sauerstoff auf, die in Form von Polyaromaten, Carbonsäuren und Ketonen vorliegen. Es stammt vermutlich vor allem aus höheren Pflanzen, deren nur teilzersetzte Reste häufig gefunden werden können. Ein vierter Typ, auch als Inertit bezeichnet, besteht aus fast reinem Kohlenstoff und wird häufig nicht zu den Kerogenen gezählt, da er als Ölbildner auf Grund fehlender Kohlenwasserstoffe nicht in Frage kommt. Diese Einteilung basiert nicht allein auf der Analyse von Rohölen oder ähnlichen Endprodukten dieser Prozesse. Kerogene können auch heute noch in Ölschiefern, beispielsweise in Hessen, gefunden werden. Steigt im Laufe der Zeit die Temperatur und der Druck in den Kerogenablagerungen weiter an, scheiden sich die Hauptbestandteile der Rohöle ab. Bei noch höheren Temperaturen ($> 150^{\circ}\text{C}$) und vor allem Drücken setzt unter anderem thermisches Cracking längererkettiger Kohlenwasserstoffe ein, die unter diesen Bedingungen in Form von Erdgas und anderen leichtflüchtigen Aliphaten aus der Sedimentschicht aus-

getrieben werden. Dieser Vorgang, bei dem aus den Kerogenen die Erdöle und später Erdgase entstehen, wird als *Katagenese* bezeichnet [17]. Bei noch höheren Temperaturen findet schließlich die sogenannte *Metagenese* statt, bei der als Endprodukt kristalliner Graphit entsteht.

Während ein Überblick über die Zusammensetzung eines typischen Rohöls bereits in Kapitel 1 gegeben wurde, sollen hier die für diese Arbeit entscheidenden Schwefelverbindungen näher betrachtet werden. Die Schwefelgehalte von Erdölen liegen typischerweise im Bereich einiger Prozent der Gesamtmasse. Die besonders schwefelarmen Öle mit einem Gehalt von unter 1% bezeichnet man dabei als „sweet crudes“. Schwefel lässt sich in einer Vielzahl von Formen in beinahe allen Fraktionen eines Erdöls finden, von denen einige in Abbildung 2.1 exemplarisch gezeigt sind. Auf der linken Seite der Abbildung

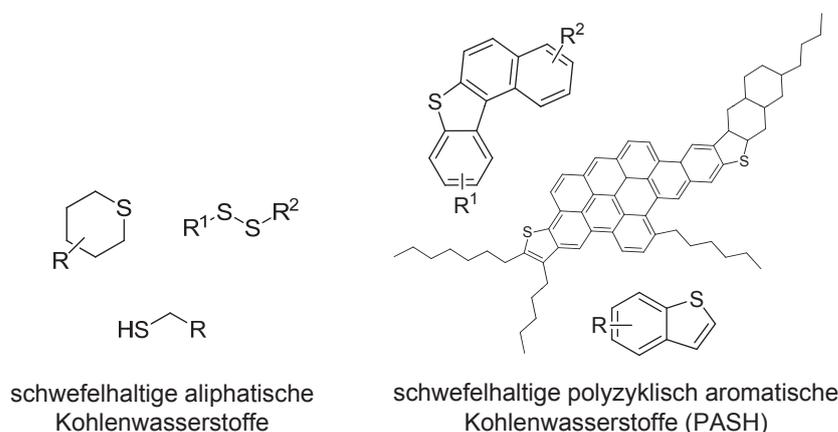


Abbildung 2.1: Mögliche Struktur motive schwefelhaltiger Verbindungen in fossilen Brennstoffen. Aliphatische Thiole und Sulfide (links) und kondensierte Heterozyklen (rechts).

finden sich Beispiele für aliphatische Schwefelverbindungen, vor allem Sulfide und Thiole. Einige Untersuchungen deuten aber auch auf das Vorhandensein von Disulfiden hin [18]. Auf der rechten Seite finden sich typische Vertreter thiophenischer Verbindungen. Obwohl Schwefel in allen lebenden Organismen vorkommt, unter anderem in Form von Aminosäuren, reichen diese Mengen nicht aus, um die relativ hohen Gehalte an Schwefel in den meisten Rohölen zu erklären. Man vermutet, dass größere Mengen Schwefel aus dem Meerwasser stammt, wo es in Form von Sulfat vorkommt. Einige Mikroorganismen sind in der Lage, unter anaeroben Bedingungen diese Sulfate in Schwefelwasserstoff umzuwandeln. Dieser kann in weiteren Reaktionen zu Polysulfiden oder elementarem Schwefel umgewandelt werden, die wiederum mit den Kohlenwasserstoffen der Kerogene zu aliphatischen Schwefelverbindungen reagieren können. Abbildung 2.2 zeigt eine Möglichkeit des Schwefeleinbaus nach DAMSTÉ et al. Diese Art der Reaktion führt im

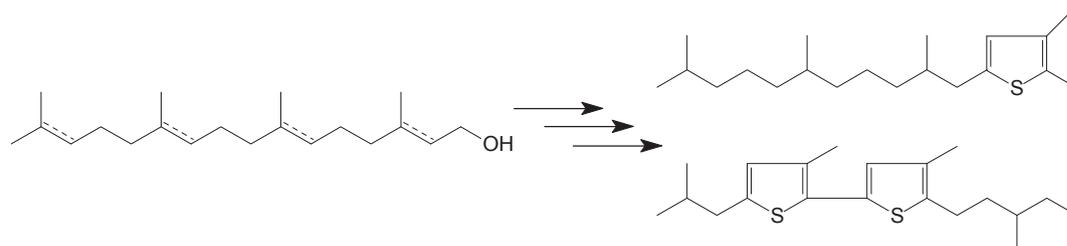


Abbildung 2.2: Mögliche Bildung von Schwefelverbindungen während der Diagenese [19].

weiteren Verlauf schließlich zu thiophenischen Verbindungen, wie sie in jedem Erdöl in verschiedenen Anteilen gefunden werden. Derartige Verbindungen finden sich in praktisch jeder Siedefraktion eines Rohöls, wobei der Schwefelgehalt normalerweise mit dem Siedebereich der Fraktion zunimmt. Dabei finden sich nach CZOGALLA et al. in den niedrigsiedenden Fraktionen bis ca. 250°C vor allem Thiole und (di-)sulfidische Verbindungen, sowie einfache Thiophene, während in höhersiedenden Fraktionen stärker kondensierte Thiophene mit mehreren Benzoringen vorliegen, wie sie auch in dieser Arbeit näher untersucht werden [20].

2.2 Analytik von Schwefelverbindungen in Erdölen

Die hohe Komplexität typischer Erdölproben, die nach immer neuen und leistungsfähigeren Analyseverfahren verlangt, verbunden mit dem weltweit enormen wirtschaftlichen Interesse an verarbeiteten petrochemischen Produkten, hat in den letzten Jahrzehnten eine große Zahl analytischer Techniken hervorgebracht. Einige der wichtigsten und am weitest verbreiteten sollen im Folgenden jeweils kurz vorgestellt werden. Obwohl in der ölverarbeitenden Industrie auch viele physikalische Kenngrößen und Bulkparameter von Rohölen, wie beispielsweise die spezifische Dichte oder die Säurezahl von analytischer Bedeutung sind, soll das Augenmerk in diesem Abschnitt jedoch auf denjenigen Techniken liegen, die zur Aufklärung einzelner Substanzen oder Substanzgruppen dienen.

Wie in Kapitel 1 beschrieben, ergeben sich durch die Kombination der immer strengeren Umweltbestimmungen und die zunehmenden Schwefelgehalte in Rohölen auch immer neue Herausforderungen an die Analytik der Schwefelverbindungen, besonders im Hinblick auf die Optimierung von Entschwefelungsverfahren. Während viele analytische Methoden nicht nur auf diese Schwefelverbindungen, sondern auch direkt auf aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe angewendet werden können, ist deren genaue strukturelle Aufklärung und exakte Verteilung innerhalb fossiler Brennstoffe normalerweise von untergeordnetem Interesse. Besonders im Falle der PASH dagegen besteht erheblicher Bedarf an genaueren Studien zu deren Verhalten und Verteilung in

Erdölen, da sich einige dieser Verbindungen sehr resistent gegenüber gängigen Entschwefelungsverfahren zeigen (Vgl. Abschnitt 1.3). Hinzu kommt der vergleichsweise geringe Anteil dieser Verbindungen an der Gesamtmasse typischer Erdöle in einer sehr komplexen Kohlenwasserstoffmatrix. Als gängige Standardmethode in der Erdölanalytik hat sich aus diesem Grunde unter anderem die Gaschromatographie etabliert.

2.2.1 Gaschromatographische Methoden

Neben der sehr hohen chromatographischen Auflösung dieser Methode spielt auch deren Kopplung am viele unterschiedliche Detektionsverfahren ein große Rolle. Besonders für kohlenwasserstoffhaltige Verbindungen eignet sich daher der Flammenionisationsdetektor (FID), der auch auf Grund seiner großen Robustheit, der kostengünstigen Anschaffung und geringen Betriebskosten und hohen Empfindlichkeit weite Verbreitung gefunden hat. Einen ähnlichen Stellenwert genießt der massenselektive Detektor (MS), der eine weitere Trenndimension einführt, was gerade bei hochkomplexen Gemischen von großem Vorteil ist. Neben diesen Detektionsmethoden mit sehr weiten Anwendungsfeldern, gibt es eine Reihe schwefelselektiver Methoden, die es ermöglichen die Verbindungen von Interesse auch innerhalb komplexer kohlenwasserstoffreicher Matrices zu erfassen. Zu diesen zählen unter anderem Schwefellumineszenzdetektoren und flammenphotometrische Detektoren, besonders aber der auch in dieser Arbeit verwendete Atomemissionsdetektor (AED), dessen Aufbau in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Es handelt sich hierbei um einen Spezialfall der optischen Emissionsspektroskopie (OES), die häufig in Kopplung mit induktiv gekoppelten Argonplasmaquellen (ICP) eingesetzt wird. Im Falle des AED wird ein mikrowelleninduziertes Heliumplasma mit sehr viel geringeren Flussraten als in der ICP eingesetzt. Trotz der erheblich höheren Heliumpreise im Vergleich zu Argon, führt dies zu einer deutlichen Reduktion der Betriebskosten. Innerhalb des Plasmas werden die gasförmigen Analyten zunächst atomisiert und dann so weit angeregt, dass sie ihr jeweiliges elementspezifisches Emissionsspektrum abstrahlen, das dann detektiert werden kann. Die geschieht üblicherweise durch Aufspaltung des Spektrums an einem Gitter und Detektion der Einzelwellenlängen an einem Diodenarray. Auf diese Weise können, genau wie in der ICP-OES, Multielementspektren aufgenommen werden, sofern die Hauptwellenlängen der Elemente ausreichend weit auseinanderliegen. Entscheidend dabei ist, dass die Intensität des emittierten Lichts direkt von der Stoffmenge des Analyten abhängig ist. Damit eignet sich der AED hervorragend auch zur Quantifizierung vieler Verbindungen im Spurenbereich. Für ein gängiges Modell der Firma HP wurden dabei Nachweisgrenzen von unter $1 \text{ pg}\cdot\text{s}^{-1}$ für Schwefel berichtet [21]. Ein Nachteil der Methode liegt in den benachbarten Emissionswellenlängen von Schwefel und Kohlenstoff

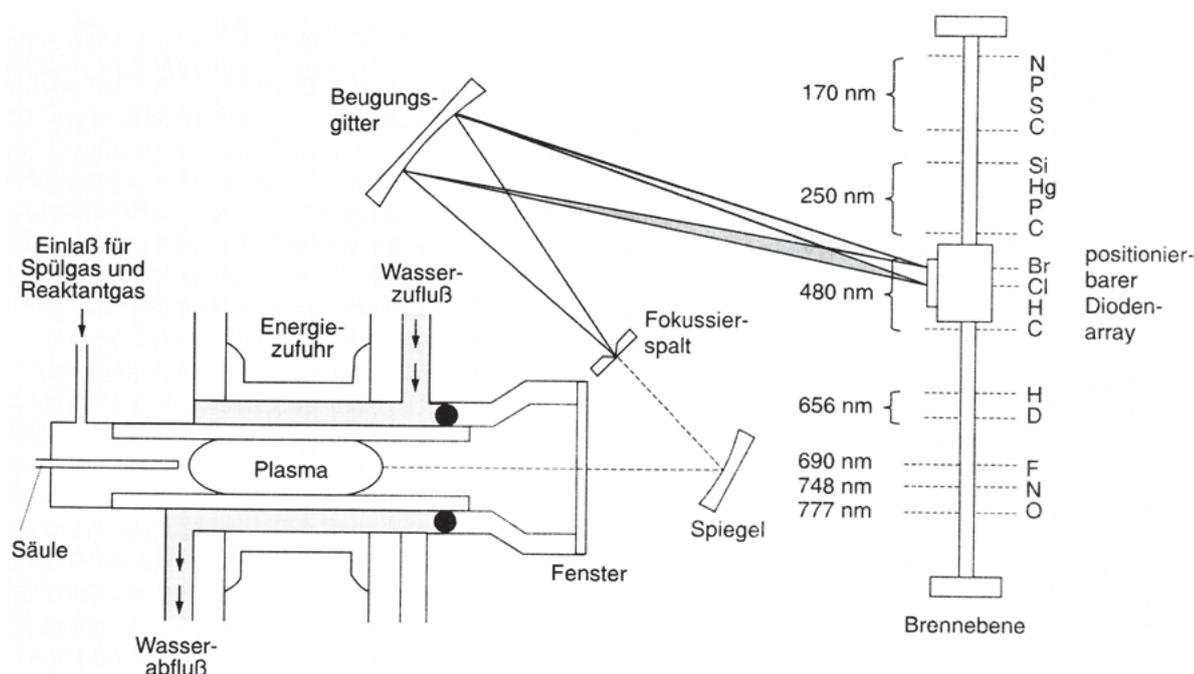


Abbildung 2.3: Funktionsschema eines Atomemissionsdetektors [52].

(siehe S. 121), die bei sehr geringen Schwefelkonzentrationen zu einem Durchbruch der Kohlenstoffsignale in das schwefelselektive Chromatogramm führen können.

Obwohl die massenselektive Detektion selbstverständlich kein für die Schwefelanalytik exklusives Verfahren darstellt, eignet sie sich unter bestimmten Bedingungen trotzdem hervorragend für diesen Zweck. Besonders als komplementäre Methode beispielsweise zu GC-AED-Messungen kann GC-MS zur Identifikation von Schwefelverbindungen in Realproben eingesetzt werden [22]. Da üblicherweise die Ionisierung der Probenbestandteile mittels Elektronenstoßionisation durchgeführt wird, ergeben sich allerdings einige Probleme in der praktischen Anwendung. Die Analytmoleküle, die von der GC-Säule in die Ionenquelle gelangen, werden durch Beschuss mit thermischen Elektronen angeregt. Üblicherweise liegt die eingesetzte Ionisierungsenergie bei ca. 70 eV, da bei diesem Wert der Wirkungsquerschnitt für typische CH-Bindungen organischer Moleküle am größten ist. Es handelt sich hierbei um eine „harte“ Ionisierungsmethode [23]. Durch den hohen Energieüberschuss neigen die ionisierten Verbindungen zu starken Fragmentierungen, was einerseits die Komplexität der Massenspektren deutlich erhöht, jedoch auch wertvolle Informationen zur strukturellen Aufklärung liefern kann. Obwohl durch die Massenspektrometrie die Identifizierung vieler Substanzen erleichtert wird, reicht in den meisten Fällen die Massenauflösung kommerzieller GC-MS-Geräte nicht aus, um selbst

die gaschromatographisch vorgetrennten Proben vollständig zu analysieren. Versuche, Gaschromatographie mit hochauflösender Massenspektrometrie zu koppeln wurden unternommen, jedoch nicht in besonderem Maße weiterentwickelt [24].

Eine Erhöhung der chromatographischen Auflösung lässt sich durch die zweidimensionale Gaschromatographie (GCxGC) erreichen. Dabei wird üblicherweise in der ersten Dimension eine langsame Trennung auf einer unpolaren stationären Phase durchgeführt, in der zweiten Dimension folgt dann eine schnelle Trennung auf einer stärker polaren stationären Phase [25]. Diese Technik lässt sich mit den meisten Detektionsmethoden koppeln, die auch in der eindimensionalen GC Verwendung finden. Auf diese Weise lassen sich vor allem unpolare von polaren Analyten trennen und im Chromatogramm in Gruppen zusammenfassen. Auch hier ist aber in der Regel für die Analytik fossiler Brennstoffe eine flüssigchromatographische Vortrennung nötig.

Auf Grund dieser Faktoren ist in vielen Fällen vor der Analyse mit gaschromatographischen Methoden trotzdem zunächst eine Vereinfachung der Probenmatrix notwendig. In diesen Fällen bietet sich allerdings häufig auch die direkte Analyse der vorfraktionierten Proben mittels ultrahochauflösender Massenspektrometrie an, die im Folgenden vorgestellt werden soll.

2.2.2 Direkte Ionisierungsmethoden in der Massenspektrometrie

Ultrahochauflösende massenspektrometrische Methoden haben in den letzten Jahren, besonders im Bereich der Metabolomics, weite Verbreitung gefunden. In vielen Fällen ermöglichen sie die direkte Analyse komplexer Gemische, die bisher z.B. chromatographisch aufgearbeitet werden mussten. Von Ultrahochauflösung spricht man i.A. in Bereichen oberhalb einiger zehntausend [26]. Da der Begriff der massenspektrometrischen Auflösung von großer Bedeutung für diese Technik ist und in diesem Kontext immer wieder benutzt wird, soll zunächst ein kurzer Überblick über dessen Definition gegeben werden.

Die Massenauflösung R gibt an, inwieweit sich zwei nebeneinanderliegende Signale in einem Massenspektrum auftrennen lassen. Die allgemeine Definition der *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* zeigt Gleichung 2.1 [27].

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (2.1)$$

Dabei stellt m die mittlere Masse und Δm die Massendifferenz der beiden Signale dar. Entscheidend dabei ist jedoch die zusätzliche Angabe eines Trennkriteriums, d.h. ab wel-

cher Überlappung der Signale diese als ausreichend getrennt angesehen werden. Häufig wird hier eine maximal 10%-ige Überlappung der Signale als hinreichendes Trennkriterium genutzt. Alternativ wird in den meisten Fällen eine Definition genutzt, die auf den Vergleich unterschiedlicher Signale verzichtet. In diesem Falle ist Δm als die Breite des Massensignals definiert, die dieses an einer bestimmten Höhe seines Maximalwertes besitzt. Eine häufige Definition stützt sich dabei auf die Halbwertsbreite der im Idealfall gaußförmigen Massensignale und wird oft auch als *Full Width at Half Maximum* (*FWHM*) bezeichnet. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 2.4 illustriert. Auf der linken

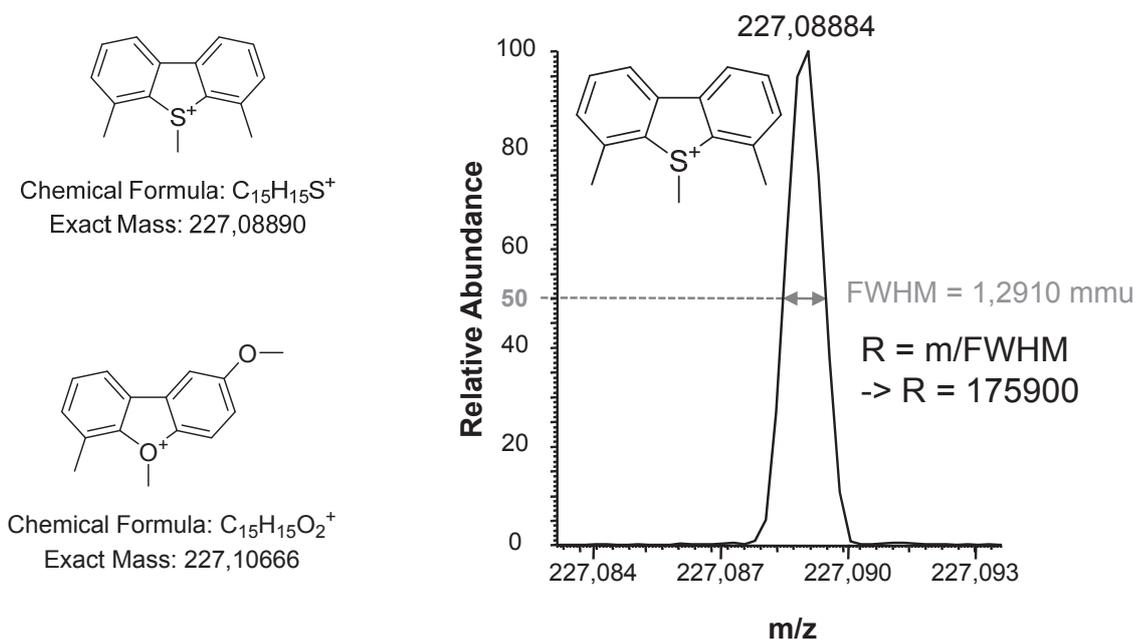


Abbildung 2.4: Isobare Verbindungen (links) und Ausschnitt aus einem realen Massenspektrum (rechts) mit zugehöriger Massenauflösung des Signals.

Seiten sind zwei Verbindungen gezeigt, die hypothetisch eine nahezu identische exakte Masse besitzen. Eine Berechnung der notwendigen Auflösung nach dem oben genannten FWHM-Kriterium liefert einen Wert von knapp 13000. Dies liegt bereits deutlich über typischen Massenaufösungen, die selbst mit Flugzeitmassenspektrometern erreicht werden können. Rechts ist ein Ausschnitt aus dem realen Massenspektrum eines Orbitrapmassenspektrometers (Vgl. Abschnitt 4.3.2) mit der berechneten Massenauflösung gezeigt. Der hier erreichte Wert von knapp 180000 ist typisch für diesen Gerätetyp und liegt deutlich im Bereich der Ultrahochauflösung.

Weitere häufige Definitionen der Massenauflösung nutzen die Signalbreite in 5- oder 10%-iger Signalthöhe. In jedem Falle muss bei Nennung einer Massenauflösung, beispielsweise um die Leistungsfähigkeit eines Massenspektrometers zu demonstrieren, stets die verwendete Definition mitgeliefert werden, da alle genannten Zahlenwerte ansonsten kei-

nerlei Aussagekraft besitzen. Welches der genannten Kriterien als hinreichende Bedingung für eine vollständige Auftrennung möglicherweise überlappender Signale betrachtet wird, muss im Einzelfall entschieden werden. In dieser Arbeit wird, sofern nicht anders angegeben, das FWHM-Kriterium genutzt.

Einen besonders großen Stellenwert nehmen die verschiedenen Atmosphärendruckionisationstechniken ein, über die hier ein kurzer Überblick gegeben werden soll. Eine dieser Ionisierungsmethoden, die sowohl mit der Flüssig-, als auch der Gaschromatographie gekoppelt werden kann, ist die Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (APCI). Bei diesem Verfahren wird die Probelösung zunächst durch Erhitzen bei ca. 300-400 °C vom Lösungsmittel befreit und dann an einer Koronarentladungsquelle vorbeigeführt. Dabei werden zunächst Lösungsmittel- oder Hilfgasmoleküle ionisiert, die in einem zweiten Schritt ihre Ladung auf die Analytmoleküle übertragen können [28]. Diese Ionisierungsmethode ist vergleichsweise energiereich und kann zu Fragmentierung der Analytmoleküle führen. Weiterhin werden häufig neben den eigentlichen Molekülionen auch Anlagerungen von Protonen als $[M+H]^+$ beobachtet. Mit dieser Technik lassen sich thiophenische und sulfidische Schwefelverbindungen auch in komplexen Gemischen ionisieren und der Massenspektrometrie zugänglich machen [33].

Zwei weitere, allerdings eng verwandte Techniken basieren auf Photoionisation der Analyten. Es handelt sich um die Atmospheric Pressure Photo Ionisation (APPI) bzw. Atmospheric Pressure Laser Ionisation (APLI). Eine schematische Darstellung der eingesetzten Ionenquellen ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Ähnlich wie in der APCI wird die Probelösung zunächst vollständig verdampft. Die Ionisation der Analyten geschieht im Falle der APPI durch eine UV-Lampe, in der APLI durch einen UV-Laser [34, 35]. Auch in der APPI werden vor allem $[M+H]^+$ -Ionen beobachtet. Man nimmt an, dass sich diese Addukte bilden, indem protische Moleküle ihrerseits Protonen abgeben. Wie bei allen Atmosphärendrucktechniken kann z.B. nie völlig ausgeschlossen werden, dass sich in der Ionenquelle zumindest geringe Mengen Wasser(-dampf) befinden. Durch die Verwendung von argon- oder kryptongefüllten Gasentladungslampen, die normalerweise mehrere Emissionsmaxima im UV-Bereich besitzen, verläuft die Anregung der Analytmoleküle in der APPI wenig spezifisch und es werden häufig Nebenreaktionen beobachtet, was wiederum die Nachweisstärke der Methode verringert [36]. Der Einsatz eines Lasers als Lichtquelle verleiht der APLI dagegen eine deutliche höhere Selektivität für bestimmte Verbindungsklassen. Da hier üblicherweise ein (nahezu) monochromatischer Kryptonlaser ($\lambda = 248 \text{ nm}$) eingesetzt wird, verläuft die Ionisierung der Analyten im

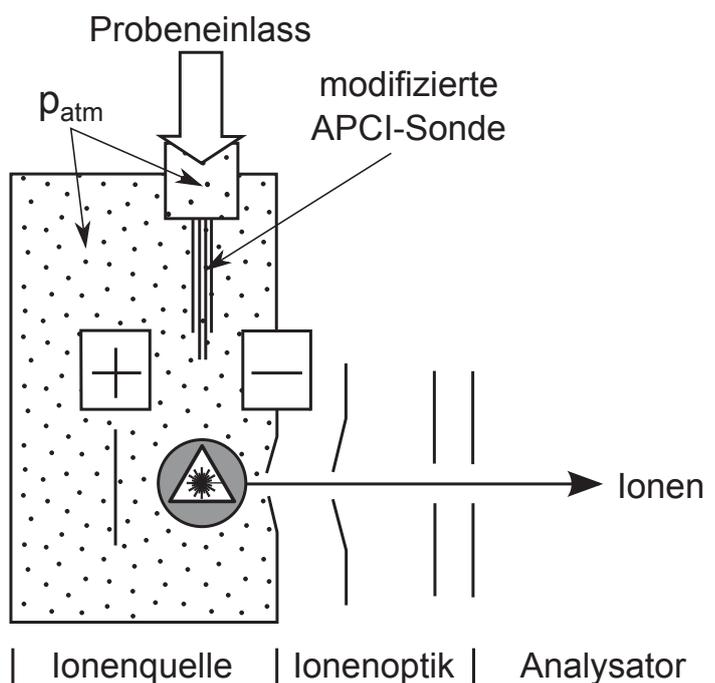


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer APPI- bzw. APLI-Quelle ([87]).

Wesentlichen in einem zweischrittigen Mechanismus, der in Gleichung 2.2 gezeigt ist. Für die Anwendung in der Massenspektrometrie sind vor allem Vorgänge entscheidend, bei denen n und m Werte von eins annehmen, d.h. solche, bei denen ohne Nebenreaktionen die Radikalkationen der Analyten erzeugt werden.



Neben dem monochromatischen Licht, das ein Laser erzeugt und das im Absorptionsbereich vieler aromatischer Kohlenwasserstoffe liegt, kann durch die Erzeugung sehr kurzer Lichtimpulse zusätzlich die Wahrscheinlichkeit zu starker photochemischer Anregung und Nebenreaktionen verringert werden. Auch die Verwendung von Dopantsubstanzen, also solchen, die bevorzugt photochemisch ionisiert werden, um dann in Sekundärreaktionen die Analyten zu ionisieren, entfällt in der APLI. So wird die Wahrscheinlichkeit unerwünschter Nebenreaktionen weiter verringert. Insgesamt ist die APLI damit deutlich selektiver und nachweisstärker für die meisten aromatischen Kohlenwasserstoffe als die APPI.

Eine der wichtigsten Atmosphärendrucktechniken ist die Elektrosprayionisation (ESI). Deren Funktionsprinzip wird in Abschnitt 4.3.1 ausführlich besprochen und soll an die-

ser Stelle nicht näher erläutert werden. Entscheidend ist jedoch die Notwendigkeit, die Schwefelverbindungen vor der Injektion in die ESI-Quelle zu ionisieren, da diese ansonsten massenspektrometrisch nicht erfassbar wären. Anders als in den meisten anderen Einsatzbereichen der ESI geschieht die Ionisierung der Analyten nicht automatisch in der Quelle selbst, sondern wird vor der Injektion chemisch mittels der in in Abbildung 2.6 gezeigten Derivatisierungsreaktion durchgeführt. Dabei wird der Analyt zunächst mit

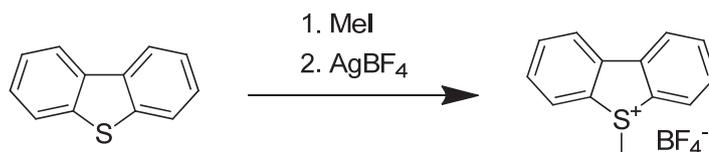


Abbildung 2.6: Derivatisierungsreaktion für PASH am Beispiel des Dibenzothiophens.

Iodmethan, dann mit einem Silbersalz, üblicherweise Silbertetrafluoroborat, versetzt. Das Silber reagiert sofort mit dem Iodmethan und fällt in Form des nahezu unlöslichen Silberiodids aus der Reaktionslösung aus, wodurch ein hochreaktives Methylkation zurückbleibt. Dieses greift das thiophenische Schwefelatom an und bildet letztlich ein relativ stabiles Methylthiopheniumsalz aus. Auf diese Weise lassen sich Thiophene quantitativ und mit geringem Zeitaufwand ionisieren [79]. Generell lässt sich diese Reaktion auch auf sulfidische Verbindungen anwenden. Die in dieser Form derivatisierten Schwefelverbindungen können nun problemlos der massenspektrometrischen Detektion zugeführt werden. Da für viele Klassen an Schwefelverbindungen bekannt ist, dass diese Reaktion quantitativ verläuft, liegt die Annahme nahe, dass sich auf Grund der Signalintensitäten in den so erzeugten Massenspektren Rückschlüsse auf die tatsächlichen Konzentrationen der Analyten in der Probe ziehen lassen. Bei APCI, APPI und APLI dagegen sind deutliche Abhängigkeiten der Signalintensitäten von der Art der Analyten bekannt. Aus diesem Grunde werden häufig halbquantitative Auswertungen der Massendaten, z.B. in Form der in Abbildung 2.7 gezeigten Kendrickplots und Pseudogramme durchgeführt. Dabei werden aus den akkuraten Massendaten zunächst die Summenformeln der erfassten Verbindungen berechnet, woraus sich dann die Doppelbindungsäquivalente ableiten lassen. Aus diesen Daten lassen sich dann die gezeigten Kendrickplots oder Pseudogramme erzeugen. Das genaue Vorgehen und die notwendige Datenverarbeitung wird in Abschnitt 4.4 genauer erläutert. In beiden Fällen hängt jedoch die korrekte Darstellung direkt von den relativen Intensitäten der Massensignale und deren korrekter Wiedergaben der tatsächlichen Probenbeschaffenheit ab.

Auch eine direkte Quantifizierung von PASH mittels dieser Methodik der Methylierung und massenspektrometrischen Erfassung schwefelhaltiger Verbindungen wird von MÜL-

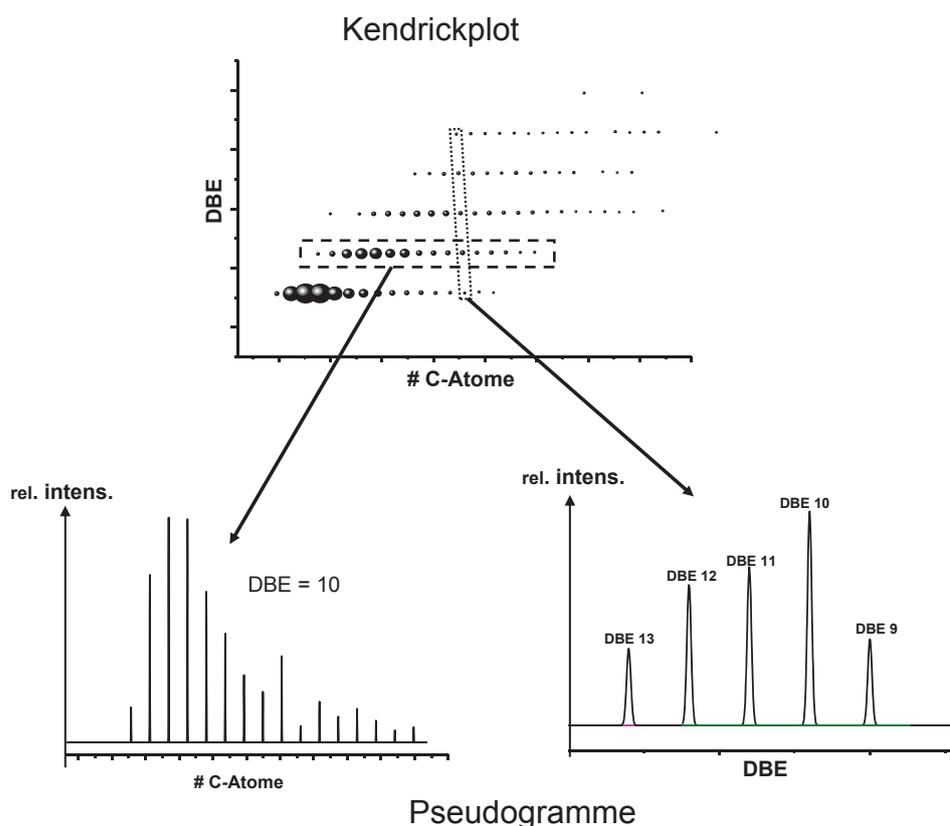


Abbildung 2.7: Abhängigkeit ausgewählter Visualisierungsmethoden für ultrahochauflösende Massendaten von relativen Signalintensitäten.

LER et al. berichtet [29]. Einen Vergleich dieser häufig in der modernen Erdölanalytik mit ultrahochauflösender Massenspektrometrie gekoppelten Ionisationstechniken haben PANDA et al. durchgeführt, wobei deutlich wird, dass jede der Methoden bestimmte Verbindungen bevorzugt ionisiert, während andere teilweise zurückgedrängt oder gar nicht erfasst werden [30].

In den letzten Jahren haben auch verstärkt Visualisierungsmethoden Anwendung gefunden, die nicht mehr auf möglichen Konzentrationsverhältnisse der Analyten in Realproben basieren, sondern auf der Zahl der gefundenen Verbindungen oder Verbindungsklassen. Eine dieser Darstellungen ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Diese Art der Darstellung ist weitgehend unabhängig von eventuellen Unterschieden in Ionisierungsausbeuten einzelner Verbindungen, liefert aber trotzdem einen Überblick über die Zusammensetzung der Probe. Eine direkt hieraus abgeleitete Art der Darstellung, die sogenannte *Heatmap*, liefert ähnlich übersichtliche Ergebnisse und ähnelt stark einem zweidimensionalen Gaschromatogramm. Weitere Auswertungsmethoden, wie das in Abbildung 2.9 gezeigte Diagramm, können ebenfalls wertvolle Einblicke in die Beschaffenheit hochkomplexer

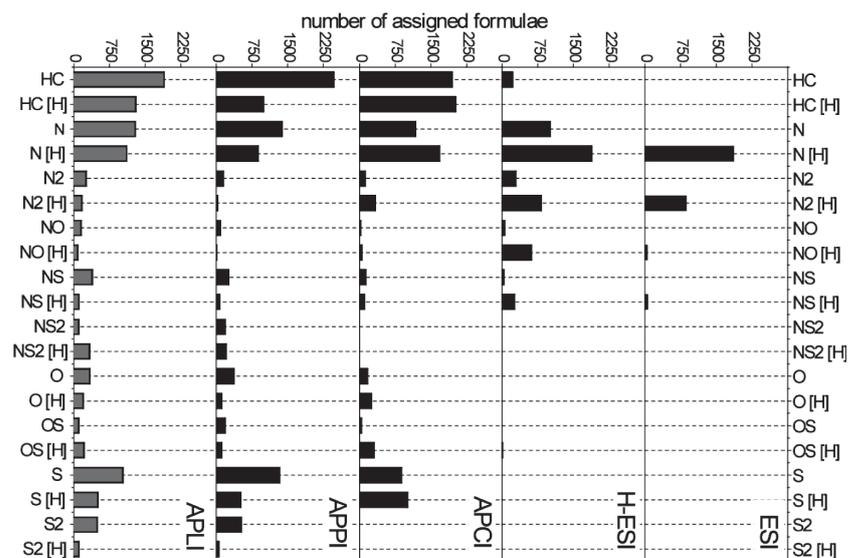


Abbildung 2.8: Populationsdiagramm verschiedener Verbindungsklassen in der Asphaltfraktion eines Rohöls im Vergleich verschiedener Ionisierungsmethoden (bearb. nach [31]).

Proben liefern. Der Einsatz solcher statistischer Auswertungsmethoden zur Visualisierung ultrahochauflösender Massendaten hat gegenüber Darstellungen wie Kendrickplots, neben deren o.g. Problemen, vor allem Vorteile in der eigentlichen Datenverarbeitung. Hier lassen sich relativ schnell große Datensätze auswerten und in die gezeigten Darstellungen umwandeln, während im Falle semiquantitativer Auswertungen i.A. erheblich mehr Nachbearbeitung und Filterung der Rohdaten notwendig ist. Wie allerdings GASPARET *et al.* gezeigt haben, ersetzt auch die sehr hohe Massenauflösung moderner Geräte nicht die chromatographische Vortrennung, gerade im Falle von Rohölen [32].

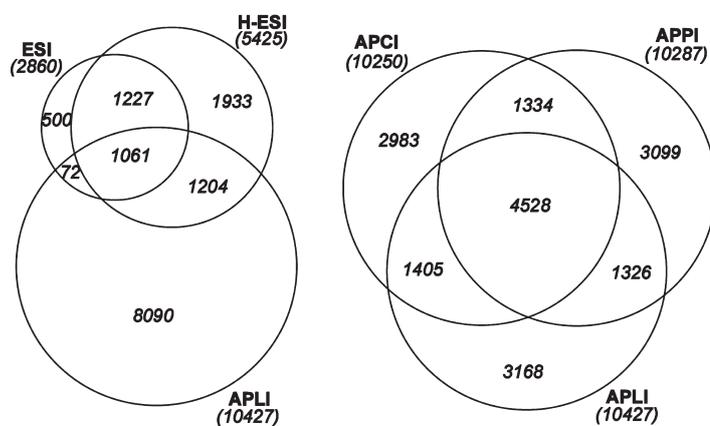


Abbildung 2.9: VENN-Diagramm verschiedener Verbindungsklassen in der Asphaltfraktion eines Rohöls im Vergleich verschiedener Ionisierungsmethoden (bearb. nach [31]).

2.2.3 Isotopenmarkierte Standardsubstanzen

In der massenspektrometrischen Untersuchung finden isotopenmarkierte Standardsubstanzen routinemäßig Verwendung. Insbesondere in der Bio- und Umweltanalytik werden sie häufig eingesetzt, um z.B. Stoffwechselprodukte oder medizinisch bedeutsame Verbindungen zu quantifizieren, häufig auch zu klinischen Zwecken [37]. In vielen Fällen handelt es sich bei diesen Standardsubstanzen um die entsprechenden Analyten selbst, in denen einige oder alle der frei verfügbaren Wasserstoffatome gegen Deuterium ausgetauscht wurden. Auf diese Weise erhält man chemisch nahezu identische Verbindungen, die sich jedoch in ihrer Masse von den eigentlichen Analyten unterscheiden und so eindeutig identifiziert werden können.

In der Erdölanalytik bietet sich dagegen der Einsatz fluorierter Standardsubstanzen an, da es sich bei Fluor um ein monoisotopisches Element handelt und es zudem nicht natürlich in fossilen Brennstoffen vorkommt. Damit ist auch hier eine eindeutige Identifikation entsprechend markierter Standardsubstanzen gegeben. Eine Einsatzmöglichkeit liegt hier neben möglicher Quantifizierung auch in der Erhöhung der Massengenauigkeiten ultrahochauflösender Massenspektren. Aufgrund der enormen Komplexität massenspektrometrischer Daten im Bereich der Erdölanalytik kann die notwendige hohe Massengenauigkeit über einen weiten Massenbereich nicht immer garantiert werden. Der Einsatz solcher eindeutig auffindbarer fluorierter Standardverbindungen, die idealerweise über einen weiten Massenbereich verteilt vorliegen, würde die Nutzung der entsprechenden Massensignale zur Kalibrierung ermöglichen. Somit kann die Zahl der zur Massenkalisierung genutzten Datenpunkte falls nötig erhöht werden.

Im Bereich der Schwefelanalytik bieten sich hier besonders fluorierte Dibenzothiophene mit unterschiedlichen hohen Alkylierungsgraden an, mit denen man einen praktisch beliebigen Massenbereich abdecken kann. Voraussetzung ist hier, wie bei allen als interne Standards eingesetzten Verbindungen, dass sich die fluormarkierten Substanzen chemisch möglichst genauso verhalten, wie ihre nicht markierten Analoga.

3 Zielsetzung

Synthese isotoopenmarkierter Standardsubstanzen

Im ersten Teil dieser Arbeit soll zunächst die Synthese fluormarkierter Standardsubstanzen für den Einsatz in der Massenspektrometrie durchgeführt werden. Da Fluor, wie bereits erwähnt, normalerweise nicht natürlich in fossilen Brennstoffen vorkommt, kann es selbst in hochkomplexen Proben eindeutig als interner Standard von den Analyten unterschieden werden.

Während direkt fluorsubstituierte thiopenische Verbindungen oder deren unmittelbare synthetische Vorstufen kommerziell erhältlich bzw. vergleichsweise einfach zu synthetisieren sind, soll hier zwischen dem aromatischen Grundgerüst und dem Fluoratom eine Alkylkette als „Abstandhalter“ liegen. Damit sollen elektronische Einflüsse des Fluors auf das aromatische System und indirekt auf das Schwefelatom so weit wie möglich verhindert werden. Insbesondere im Hinblick auf die Einführung einer Methylgruppe am Schwefelatom, sollen sich die synthetisierten Standardverbindungen möglichst genauso verhalten, wie ihre nicht fluorierten Analoga. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen sollen diese Verbindungen dann in der hochauflösenden Massenspektrometrie als interne Standardverbindungen, genauer als unverwechselbare Massenmarker eingesetzt werden. Um dabei einen möglichst weiten Massenbereich abdecken zu können, sollen vor allem homologe Reihen thiopenischer Verbindungen mit unterschiedlich langen fluorierten Alkylketten, ansonsten aber gleichen Grundgerüsten synthetisiert werden. Wichtig ist hierbei in besonderem Maße die Anwendbarkeit der Synthesen auch im analytischen Arbeitsfeld. Im Vordergrund stehen deswegen immer die möglichst einfache synthetische Zugänglichkeit der Verbindungen, sowie ein kurzer Syntheseweg mit so wenigen Zwischenschritten wie möglich.

Massenspektrometrische und NMR-Spektroskopische Untersuchungen polyzyklischer Aromaten

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll untersucht werden, inwiefern die weit verbreitete Derivatisierung thiopenischer Verbindungen für massenspektrometrische Messungen mit Elektrosprayionenquellen tatsächlich quantitativ verläuft. Im Fokus sollen dabei vor allem quantitative NMR-spektroskopische Messungen stehen, mit denen die chemische Vollständigkeit der Derivatisierung überprüft werden soll. Es soll dabei auch die Reaktionskinetik der S-Methylierung untersucht werden, vor allem im Hinblick auf eine zeitliche Optimierung der Versuchsdauer und die Verwendung alternativer Methylierungsreagen-

zien. Damit soll der erste von zwei Teilen, die chemische Seite eines typischen Analysenganges für Schwefelverbindungen in fossilen Brennstoffen, abgedeckt werden.

Weiterhin sollen in diesem Teil der Arbeit systematisch verschiedene Parameter der ESI-Massenspektrometrie auf ihre mögliche Beeinflussung der aufgenommenen Messwerte untersucht werden. Damit wird dem messtechnischen, bzw. physikalisch-chemischen Teil des Analysenganges Rechnung getragen.

Abschließend sollen die dabei gewonnenen Erkenntnisse dann auch auf Realproben in Form fossiler Brennstoffe übertragen werden. Falls Massendiskriminierungen auch für diese Proben auftreten, sollen diese so weit wie möglich quantifiziert werden, damit eine Korrektur dieser Effekte möglich wird. Um mögliche Abweichungen der ESI-MS-Messungen besser erkennen zu können, sollen diese auch mit entsprechenden GC-MS-Messungen, welche als unabhängige Referenzmethode dienen, verglichen werden.

4 Verwendete Proben und Analysetechniken

4.1 Verwendete Proben

In dieser Arbeit wurden neben den hauptsächlich verwendeten thiophenischen Standardsubstanzen auch zwei Realproben in Form von Erdölen eingesetzt. Bei der ersten Probe, die im Folgenden stets als *K370* bezeichnet wird, handelt es sich um die vakuumdestillierte Fraktion eines Rohöls aus dem Nordwesten Kasachstans, mit einem Siedebereich zwischen 369 °C und 509 °C. Damit liegt eine Siedefraktion des üblichen Raffinationsprozesses direkt oberhalb typischer Dieselfraktionen vor. Nähere Informationen zu diesem Vakuumgasöl, beispielsweise genauere Massenverteilungen innerhalb der vorliegenden Fraktion, sind in diesem Falle nicht bekannt.

Bei der zweiten Realprobe handelt es sich um das sogenannte *Wilmington Crude*, ein Erdöl, welches im Wilmington-Ölfeld in Südkalifornien gefördert wird. Hierbei liegt ein nicht raffiniertes Rohöl ohne Destillation vor. Diese Probe wurde gewählt, da es sich hierbei um ein 1984 durch das amerikanische National Institute of Standards and Technology (NIST) herausgegebenes Referenzmaterial handelt, so dass viele Eigenschaften des Öls bereits gut untersucht sind und zuverlässige Vergleichswerte liefern können. Besonders im Bereich der aromatischen Kohlenwasserstoffe liegen zertifizierte Referenzwerte für PAH und PASH, sowie Phenole vor. Unter anderem wurden die Gehalte der PAH durch das NIST mittels Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Kopplung (GC-MS) bestimmt, eine Methode, die auch in dieser Arbeit zum Einsatz kommt [38]. Nähere Untersuchungen zu den Eigenschaften der PASH wurden zusätzlich 1997 von SCHMIDT et al. veröffentlicht, deren Untersuchungen sich auf die Verwendung eines schwefelselektiven Atomemissionsdetektors, gekoppelt mit einer gaschromatographischen Vortrennung stützen [39]. Insgesamt wurde dieses Material bis dahin überwiegend mit gaschromatographischen Techniken analysiert, wohingegen NOCUN im Jahr 2012 erstmals detaillierte Studien durchführte, die sich auf die direkte massenspektrometrische Analyse der zuvor isolierten PASH mittels der in Kapitel 2 vorgestellten Derivatisierungsreaktion stützen [41]. Unter anderem an Hand dieser beiden Realproben werden im Verlauf der vorliegenden Arbeit die Besonderheiten dieser analytischen Technik diskutiert.

4.2 SARA-Fraktionierung und Gruppentrennung von fossilen Brennstoffen

Eine klassische Methode der Vortrennung in der Analytik fossiler Brennstoffe ist die sogenannte *SARA-Fraktionierung*. Die Abkürzung steht dabei für *Saturates Aromatics*

Resins Asphaltenes (deutsch: gesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe, sowie Harze und Asphaltene), die Hauptbestandteile eines jeden Rohöls. Das klassische Trennschema dazu ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Diese Methode die hochkomplexe Probenmatrix zu

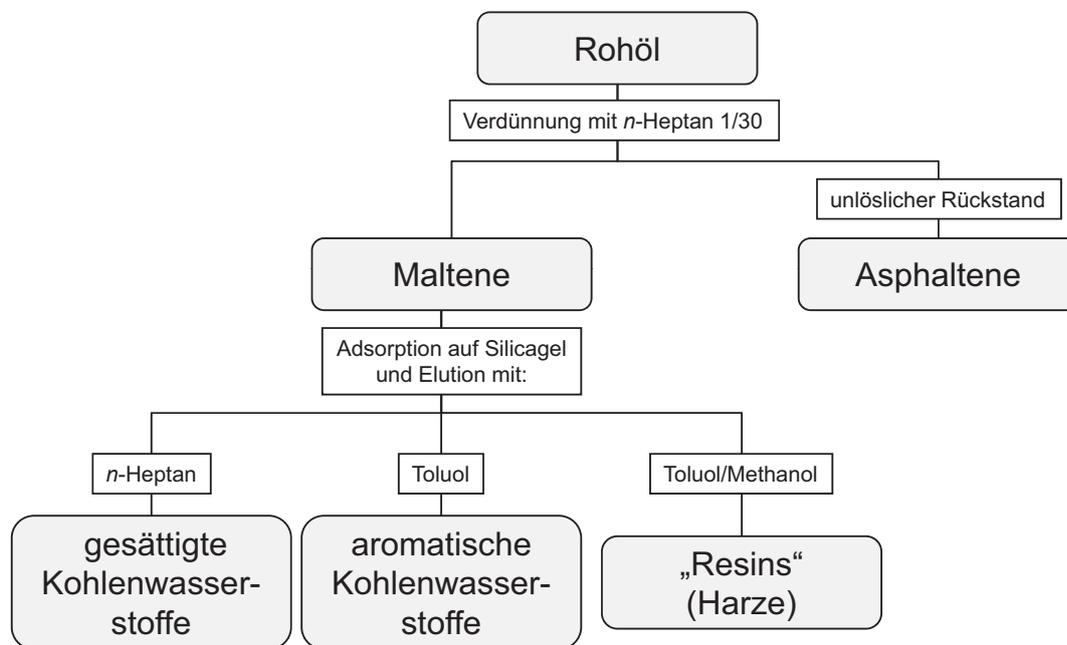


Abbildung 4.1: SARA-Fraktionierung eines Rohöls nach DIN EN 12606.

vereinfachen, ist weit verbreitet und aus diesem Grunde unter anderem auch in der DIN EN 12606 verankert. Zunächst wird eine Probe dazu mit einem unpolaren Lösungsmittel, üblicherweise *n*-Heptan, stark verdünnt, wodurch hochmolekulare und stark polare Verbindungen ausfallen und sich als unlöslicher Bodensatz, auch als Asphaltene bezeichnet, abtrennen lassen. Dieser Vorgang wird als Deasphaltierung bezeichnet. Alle unter diesen Bedingungen löslichen Verbindungen werden in der Gruppe der Maltene zusammengefasst. Durch eine klassische Festphasenextraktion auf Kieselgel können mit steigender Elutionskraft des eingesetzten Lösungsmittels zunächst die gesättigten (aliphatischen) Kohlenwasserstoffe, dann die aromatischen Kohlenwasserstoffe und schließlich die deutlich stärker polaren Harze abgetrennt werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten PASH befinden sich dabei vor allem in der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe, die allerdings noch immer zu weit überwiegenden Teilen aus den nicht heterozyklischen PAH besteht. Aus diesem Grunde ist in Abbildung 4.2 eine in dieser Gruppe entwickelte, modifizierte Version des etablierten Trennschemas gezeigt, die in der Lage ist, die PASH zu isolieren und diese in ihre Untergruppen aufzutrennen. Die Abtrennung der PASH von den PAH geschieht dabei auf einem mit Palladium modifizierten Kieselgel, deren weitere Auftrennung gemäß der Größe des aro-

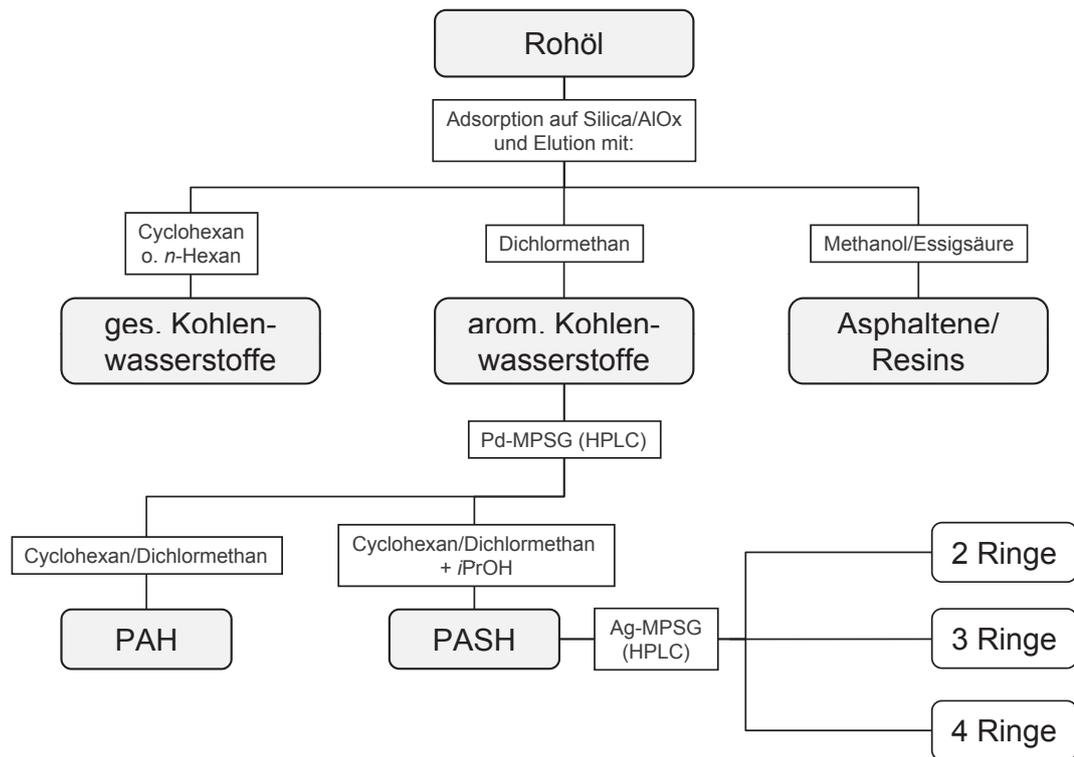


Abbildung 4.2: Schema einer modifizierten SARA-Fraktionierung eines Rohöls mit weiterer Auftrennung der aromatischen Fraktion in schwefelhaltige PASH und deren thiophenische Untergruppen.

matischen Systems, bzw. der Zahl der aromatischen Ringe dagegen auf einer sehr ähnlichen, allerdings mit Silber modifizierten stationären Phase. Die Synthese und Verwendung dieser Trennphasen und die eigentlichen Trennungen sind mittlerweile etablierte Methoden und sollen daher an dieser Stelle nicht näher erläutert werden. Detaillierte Beschreibungen dieser Trennungen und der beiden stationären Phasen selbst finden sich in entsprechenden Arbeiten von SCHADE und NOCUN [42, 43]. In dieser Arbeit wurde die vorgestellte Trennmethode eingesetzt, um aus den beiden Realproben vor allem die oben gezeigten thiophenischen Verbindungen mit zwei bis drei aromatischen Ringen, d.h. die Benzo- und Dibenzothiophene, zu isolieren und genauer zu untersuchen. Anders als in bisherigen Arbeiten liegt hier der Fokus jedoch weniger auf den Eigenschaften der Probe selbst, sondern auf den Einflüssen der eingesetzten Analysetechnik, die im Folgenden etwas näher erläutert werden soll.

4.3 Massenspektrometrie von Schwefelverbindungen

Wie in Abschnitt 2.2 bereits erwähnt, ist die ultrahochauflösende Massenspektrometrie ein wichtiger Bestandteil moderner analytischer Methoden geworden. Besonders im Bereich der Bio- und speziell der Proteinanalytik erfreut sie sich großer Beliebtheit [44]. Auf Grund der unerreichten Komplexität fossiler Brennstoffe hat diese Technik aber auch im Feld der Petroleomics mittlerweile breite Anwendung gefunden [45]. Besonders die Analytik der PASH stellt dabei eine Herausforderung dar. Zwar lassen sich diese Verbindungen mit den meisten Ionisationstechniken gut erfassen, jedoch werden normalerweise auch große Mengen der störenden, nicht schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffmatrix mit erfasst. Zudem sind die Ionenausbeuten bei vielen dieser Techniken nicht allein von der Konzentration der Analyten abhängig, sondern z.B. auch von der Größe des aromatischen Systems oder anderen Faktoren, was eine quantitative Auswertung der Messdaten erheblich erschwert. Aus diesem Grunde hat sich die bereits erwähnte Derivatisierung der PASH mittels einer Methylierung in diesem Bereich etabliert [46]. Auf diese Weise werden selektiv schwefelhaltige Verbindungen ionisiert und so der Massenspektrometrie zugänglich gemacht, während ggf. ebenfalls in großen Mengen vorhandene PAH nicht erfasst werden. Anschließend kann eine so präparierte Probe durch Verwendung einer Elektrosprayionenquelle in das Massenspektrometer eingebracht und analysiert werden.

4.3.1 Elektrosprayionisation

Da sich diese Arbeit zu beträchtlichen Teilen mit der Elektrosprayionisation beschäftigt, soll im Folgenden näher auf diese Technik eingegangen werden. Obwohl die S-methylierung der PASH (Vgl. S. 16) dazu führt, dass diese bereits ionisch vorliegen und nicht, wie normalerweise im Falle der ESI, erst in der Probelösung und dem Zerstäubungsprozess in der ESI-Quelle ionisiert werden, muss die Funktionsweise einer solchen Quelle zunächst erläutert werden. Dazu ist in Abbildung 4.3 der Aufbau einer ESI-Quelle vereinfacht dargestellt. Die Probelösung mit den Analyten wird dabei durch eine Kapillare, an der eine Hochspannung im Bereich einiger kV anliegt, in die Quelle eingebracht. Das elektrische Feld wird dabei so gewählt, dass die gewünschte Ionensorte nach dem Austritt aus der Kapillare Richtung Massenanalysator beschleunigt wird. Im Falle des häufig verwendeten positiven Messmodus, der Erfassung von kationischen Spezies, bedeutet dies, dass der Pluspol der Hochspannungsquelle mit der Kapillare verbunden ist. Auf Grund dieses starken elektrischen Feldes kommt es innerhalb der Probelösung zu einer Ladungstrennung und der Ausbildung eines sogenannten *Taylorkegels* an der Spitze der Kapillare. Diesen Effekt erklärt man i.A. durch das stetige Vorhandensein zumin-

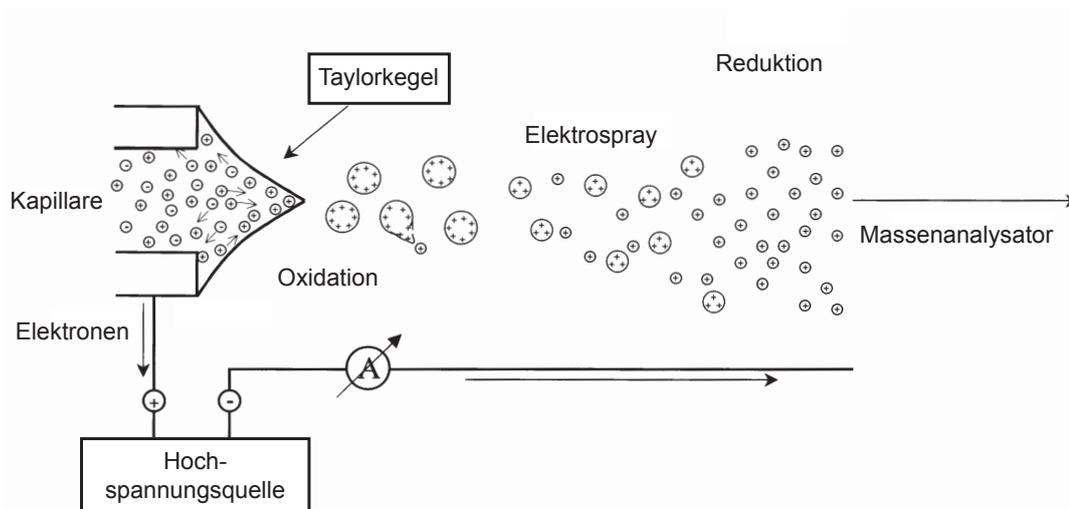


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau einer Elektrosprayionenquelle (bearbeitet nach [47]).

dest einer geringen Zahl freier Ionen in protischen Lösungsmitteln [48]. Diese werden durch das elektrische Feld aus der Kapillare gezogen und verursachen so die typische spitz zulaufende Form des Kegels. Sind bereits ionische Verbindungen in Form von Salzen in der Lösung vorhanden, verstärkt sich dieser Effekt zusätzlich. Das deutet darauf hin, dass auch in aprotischen und wenig polaren Lösungsmitteln, wie sie größtenteils in dieser Arbeit eingesetzt werden, der grundsätzliche Mechanismus der Elektrospraybildung erhalten bleibt. Um die Zerstäubung der Probelösung zu unterstützen, werden häufig Hilfsgase wie Stickstoff eingesetzt, die koaxial (sog. „sheath gas“) mit der Lösung entlang der Kapillare transportiert werden und die Flüssigkeit beim Austritt vernebeln. Je nach Bauart der Ionenquelle können weitere Gasflüsse eingesetzt werden, die beispielsweise bei der zusätzlichen Verdampfung und dem Abtransport des Lösungsmittels helfen. In diesem ersten Schritt, direkt nach dem Verlassen der Kapillare besitzen die Lösungsmitteltröpfchen Durchmesser im Bereich weniger μm . Im weiteren Verlauf reduziert sich die Tröpfchengröße durch Verdampfung des Lösungsmittels immer weiter, bis direkt vor dem Eintritt in den Hochvakuumbereich im Idealfall nur noch die freien Ionen übrig sind. Im Wesentlichen werden zu diesem Prozess zwei Modelle diskutiert, die in Abbildung 4.4 dargestellt sind. Im Falle des *ion evaporation model* nimmt man an, dass ein Lösungsmitteltröpfchen, das mehrere Analytionen enthält, immer weiter schrumpft, bis für diejenigen Ionen an der Oberfläche die Abstoßung untereinander so groß wird, dass sie sich aus dem Tröpfchen lösen und in die Gasphase übergehen. Entsprechend der Namensgebung dieses Modells verdampfen die Ionen also regelrecht in die Gasphase. Das zweite Modell, das *charged residue model*, geht davon aus, dass sich auf Grund der zunehmenden Ladungsdichte immer wieder kleinere Tröpfchen abspalten, so dass

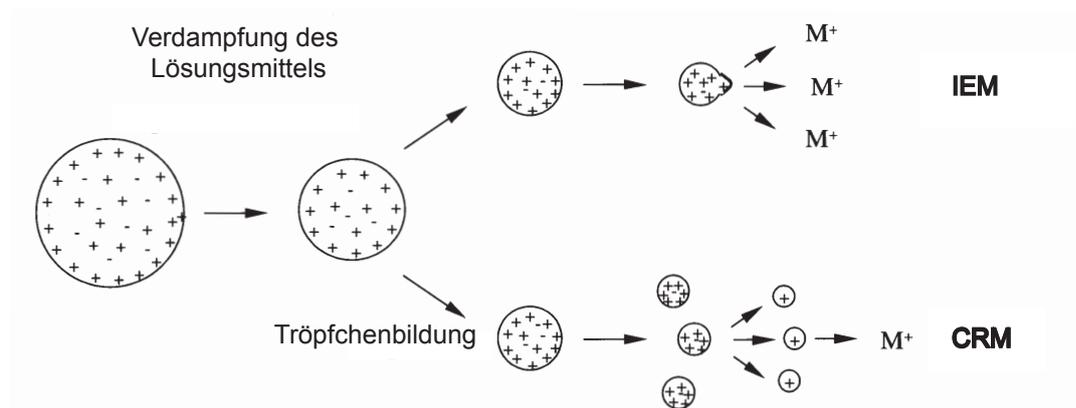


Abbildung 4.4: Übersicht über die beiden am weitesten verbreiteten Modelle des Ionisierungsvorganges in einer ESI-Quelle. Ion evaporation model (oben) und charged residue model (unten, bearbeitet nach [47]).

am Ende einzelne Analytmoleküle mit kleinen Lösungsmittelhüllen übrig bleiben. Wenn diese letzten Lösungsmittelmoleküle schließlich verdampfen überträgt sich die Ladung auf das einzelne Analytmolekül, das dann als freies Gasphasenion vorliegt. Beide Modelle legen nahe, dass die Verteilung der Ionen, die in den Massenanalysator gelangen, nicht notwendigerweise der in der Probelösung entspricht. Eine Konsequenz des IEM ist, dass sich solvophobe Analytmoleküle an der Oberfläche eines Tröpfchens anreichern und bevorzugt in die Gasphase gelangen. Damit würden diese in einem potentiellen Massenspektrum überrepräsentiert und eine höhere Konzentration vortäuschen, als dies tatsächlich der Fall ist.

Obwohl beide Modelle in den meisten Fällen ihre Gültigkeit behalten, scheitert das IEM an der Erzeugung von Gasphasenionen sehr hochmassiger Verbindungen. In den letzten Jahren haben sich weitere Modelle entwickelt, die sich speziell mit der Erzeugung dieser sehr großen Ionen, beispielsweise in der Proteanalytik beschäftigen [88]. Da die in dieser Arbeit relevanten Analyten jedoch in Massenbereichen weniger hundert Dalton liegen, sollen diese Modelle hier nicht näher erläutert werden.

4.3.2 Ultrahochoflösende Massenspektrometrie

Grundsätzlich kann eine ESI-Quelle an jedes beliebige Massenspektrometer gekoppelt werden. Generell besteht jedes Massenspektrometer aus den in Abbildung 4.5 dargestellten Baugruppen. Der Massenanalysator und normalerweise auch der Detektor befinden sich im Hochvakuumbereich des Gerätes, da die freien Ionen äußerst empfindlich auf Stöße z.B. durch Neutralteilchen reagieren. Durch den sehr geringen Druck werden Kollisionen

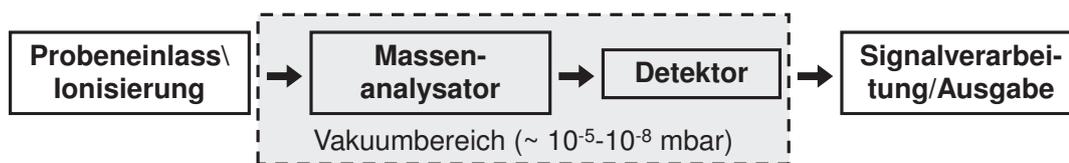


Abbildung 4.5: Grundsätzlicher Aufbau eines Massenspektrometers [87].

und damit letztlich ein Signalverlust am Detektor vermieden. Die Ionenquellen, besonders im Falle der Atmosphärendruckionisationstechniken, können aber in vielen Fällen außerhalb dieses Bereichs verwendet werden. Viele gängige Geräte auf dem Markt weisen deshalb eine modulare Bauweise auf und sind dafür ausgerüstet, mit verschiedenen Ionenquellen betrieben zu werden. Für die Untersuchungen an Standardverbindungen wurde in dieser Arbeit beispielsweise das in Kapitel 6.2.6 aufgeführte Triplequadrupolmassenspektrometer verwendet. Die Leistungsfähigkeit solcher Geräte ist bauartbedingt vergleichsweise begrenzt. Es können i.A. maximale Massenauflösungen (FWHM) im Bereich einiger tausend erreicht werden, in der Routine meist deutlich weniger [51]. Zur Analyse einfacher Gemische oder einzelner Substanzen wird dieser Nachteil vor allem durch die robuste Bauweise und relativ geringe Anschaffungskosten ausgeglichen, was zu einer weiten Verbreitung dieses Gerätetyps geführt hat. Zudem lässt sich die mittlere der drei Quadrupolzellen als Kollisionzelle verwenden und ermöglicht es, zusammen mit den anderen beiden Quadrupolen, die jeweils als Massenselektor und Analysator eingesetzt werden können, die Aufnahme von Tochterionenmassenspektren und weiteren MS^n -Experimenten.

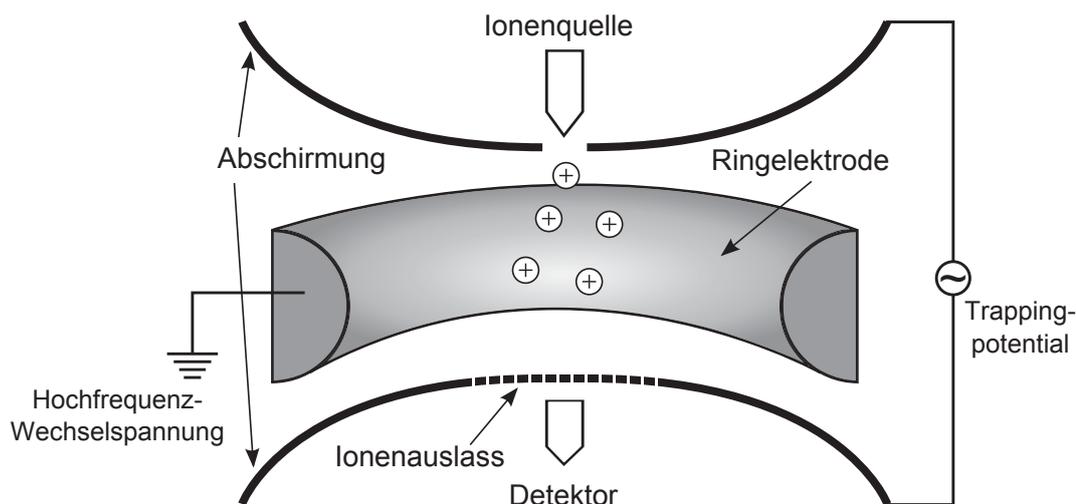


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau einer PAUL-Trap (bearbeitet nach [52]).

Zur Analyse fossiler Brennstoffe sind jedoch weitaus höhere Massenaufösungen notwendig. Hier sind in den letzten Jahren vor allem Ionenfallenmassenspektrometer in den Vordergrund getreten. Allen Geräten dieser Klasse ist gemeinsam, dass der Messvorgang nicht kontinuierlich abläuft, sondern die Ionen in der Falle für eine gewisse Zeit mittels elektrischer und/oder magnetischer Felder gespeichert werden. Einfache Versionen solcher Ionenfallen basieren auf der sogenannten PAUL-Trap, deren schematischer Aufbau in Abbildung 4.6 dargestellt ist. In einer solchen Ionenfalle, die vom Funktionsprinzip her eine Erweiterung eines Quadrupols darstellt, werden die Ionen mittels eines Trappingpotentials zwischen den beiden Endkappen gehalten. Umgeben sind sie dabei von einer toroidalen Ringelektrode, an der eine Hochfrequenzwechselfeldspannung anliegt. Damit wird eine Ionenwolke in der Mitte der Falle stabilisiert. Wird die Wechselfeldspannung kontrolliert verändert, können Ionen mit unterschiedlichen Massenladungsverhältnissen auf unterschiedlichen Flugbahnen zunächst stabilisiert, dann kontrolliert aus der Falle heraus auf den Detektor geleitet werden. Ein Nachteil dieser einfachen Ionenfallen besteht in vergleichsweise geringen Massenaufösungen, jedoch sind die in ihrer Bauweise sehr kompakt und funktionieren bei deutlich höheren Drücken als die meisten anderen Massenanalysatoren, was wiederum teure Hochvakuumtechnik einspart.

Einen deutlich anderen technischen Ansatz verfolgt man mit Ionencyclotronresonanzionenfallen (ICR), deren bekannteste Vertreter die Fouriertransform-ICR-Massenspektrometer darstellen. Diese Ionenfallen bedienen sich des technischen Prinzips einer sogenannten PENNING-Trap (Abb. 4.7). Auch diese Ionenfalle besitzt eine Ringelektrode, an

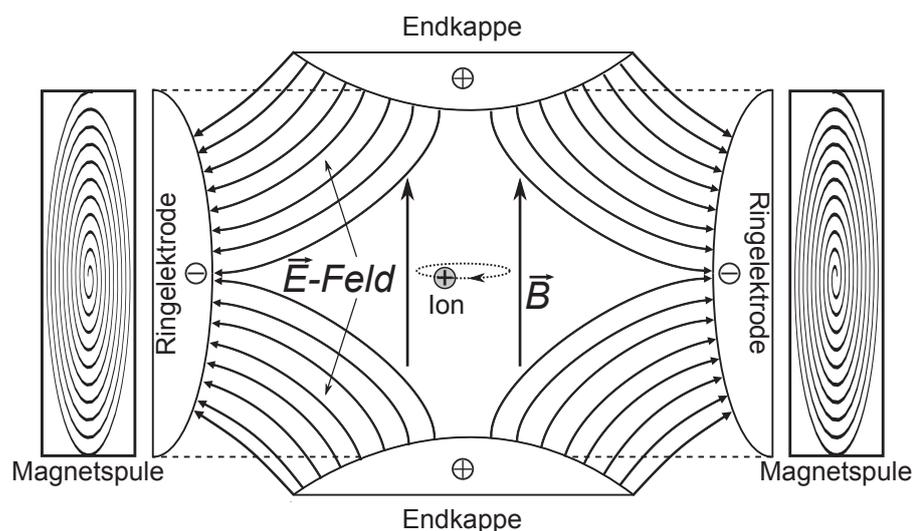


Abbildung 4.7: Schematischer Aufbau einer PENNING-Trap (bearbeitet nach [52]).

der allerdings statt des elektrischen Wechselfeldes ein statisches Potential angelegt wird. Außerdem werden hier vier als Quadrupol geschaltete Endkappen eingesetzt. Mit leicht

veränderter Geometrie werden derartige Anordnungen auch in NMR-Spektrometern verwendet. Analog dazu wird auch in einem FT-ICR zusätzlich zu den statischen elektrischen Feldern ein starkes homogenes Magnetfeld, üblicherweise mit Flussdichten von mehreren Tesla, orthogonal der E-Felder angelegt. Auf Grund der Lorentzkraft werden in die Falle injizierte Ionen innerhalb des Magnetfeldes auf Kreisbahnen gezwungen und können die Falle nun nicht mehr verlassen. Die eigentliche Detektion erfolgt von außerhalb der Messzelle mit Hilfe von plattenförmigen Elektroden, in denen die in der Zelle oszillierenden Ionen eine Wechselspannung induzieren. Die Frequenz dieser Wechselspannung entspricht der Kreisfrequenz eines jeden Ions welche sich wiederum proportional zum jeweiligen Massenladungsverhältnis dieses Ions verhält. Da sich zu einem gegebenen Zeitpunkt eine große Zahl unterschiedlicher schwerer Ionen in der Falle befinden, werden diese mit einem weiteren elektrischen Feld von außerhalb der Messzelle angeregt. Statt langsam alle Anregungsfrequenzen für alle Massenladungsverhältnisse durchzufahren, ähnlich wie dies bei alten *continuous wave* NMR-Spektrometern der Fall war, regt man mit einem Puls alle Ionen gleichzeitig an und rechnet mittels Fouriertransformation die detektierten Spannungen wieder in einzelne m/z zurück. Mit Hilfe dieser Technik werden Massenaufösungen im Bereich mehrerer Millionen erreicht, wobei diese praktisch nur von der Stärke des Magnetfeldes begrenzt werden. Weiterhin können ICR-Messzellen sehr kompakt gebaut werden. Eine Zelle mit nur wenigen Millimetern Innendurchmesser kann problemlos Massenbereiche von einigen tausend Da abdecken. Hinzu kommen sehr hohe Massengenauigkeiten üblicherweise im Bereich um 1 ppm und darunter, selbst bei sehr komplexen Massenspektren. Ein massiver Nachteil dieser Technik ist jedoch der notwendige Einsatz supraleitender Spulen zur Erzeugung der starken Magnetfelder. Neben dem sehr aufwendigen elektronischen Equipment, das für den Betrieb eines FT-ICR benötigt wird, stellen vor allem die enormen Betriebskosten ein Problem dar.

Eine neuere Entwicklung in der Ionenfallentechnik, die 2005 erstmals kommerziell hergestellte *Orbitrap* (Abb, 4.8), umgeht einen Großteil dieser Probleme. Die meisten Orbitrapmassenspektrometer besitzen einen vergleichsweise komplizierten Aufbau, der mehrere Multipole und eine C-förmige oder lineare Ionenfalle beinhaltet [53]. Diese Bauelemente dienen jedoch im weitesten Sinne nur als Ionenoptik, d.h. zum Fokussieren, Sammeln und ggf. der Vorfragmentierung der erzeugten Ionen und haben keinen Einfluss auf die Funktionsweise der eigentlichen Orbitrap-Ionenfalle. Eine Orbitrap setzt, anders als die bisher gezeigten Modelle, nur elektrostatische Felder ein. Sie besteht aus zwei koaxial angeordneten Elektroden, von denen die innere eine spindelähnliche Form aufweist, während diese mit einem gewissen Abstand von der äußeren Elektrode umschlossen wird.



Abbildung 4.8: Schematischer Aufbau einer Orbitrap mit beispielhafter Flugbahn eines Ions (Quelle: Wikimedia Commons, Lizenz: GNU Free Documentation License).

Diese Technologie basiert auf der in den 1920er Jahren entwickelten KINGDON-Trap [54]. Die zuvor erzeugten Ionen werden radial in die Falle injiziert, was aufgrund der angelegten Trappingpotentiale und der Zentripetalkräfte dazu führt, dass sie eine kreisförmige Umlaufbahn um die innere Elektrode einnehmen [55]. Dadurch, dass die Ionen außerdem außerhalb der Mitte der Zelle injiziert werden, und durch die spezielle Form der inneren Elektrode, beschreiben die Ionen insgesamt helixförmige Umlaufbahnen im Raum. Diese zusätzliche Bewegung entlang der Elektrodenlängsachsen ist harmonisch, d.h. völlig unabhängig von fast allen ursprünglichen Parametern der Ionen, wie z.B. ihre Ausgangsgeschwindigkeiten beim Eintritt in die Orbitrap. Eine Energiefokussierung wie sie beispielsweise in Flugzeit- oder Sektorfeldmassenspektrometern notwendig ist, entfällt dadurch völlig. Ähnlich wie bei der o.g. ICR-Zelle hängt die Kreisfrequenz der Ionen dabei ausschließlich von ihrem Massenladungsverhältnis m/z und einer Gerätekonstanten k ab, wie Gleichung 4.1 darstellt:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\frac{m}{z}}} \quad (4.1)$$

Durch die erwähnte Injektionsmethode und Geometrie der Falle gruppieren sich im statischen elektrischen Feld zwischen den Elektroden alle Ionen mit dem gleichen m/z in ringförmige Ionenwolken, die entlang der Längsachse der Anordnung hin und her oszillieren. Jedes dieser Ionenpakete induziert dabei in der äußeren Elektrode einen messbaren

Strom. Durch einfache Fouriertransformation können aus den überlagerten Signalen die einzelnen m/z zurückgerechnet werden. Eine zusätzliche Anregung, um die Ionen gleicher m/z in kohärente und damit detektierbare Pakete zu zwingen, wie es bei der ICR der Fall ist, entfällt damit ebenfalls. Mit dieser Technologie werden routinemäßig Massenaufösungen im Bereich einiger 10^5 erreicht. Zudem sinkt dieser Wert mit zunehmender Ionenmasse deutlich langsamer, als im Falle eines FT-ICR. Studien haben gezeigt, dass in vielen Bereichen der Routineanalytik die sehr viel teureren FT-ICR-Geräte keine wesentlichen Vorteile gegenüber Orbitrap-Massenspektrometern bieten [56]. Aus diesem Grunde wurden auch in dieser Arbeit die Messungen an Realproben mittels ESI-Orbitrap-MS durchgeführt.

4.4 Weiterverarbeitung und Visualisierung hochauflösender Massendaten

Ein entscheidender Aspekt in der Arbeit mit ultrahochauflösender Massenspektrometrie in Verbindung mit sehr komplexen Proben ist die Verarbeitung der massenspektrometrischen Rohdaten. Da es in der Analytik fossiler Brennstoffe i.A. nicht darum geht, einzelne Verbindungen zu identifizieren, oder exakte Strukturaufklärung, z.B. mittels Fragmentierungsexperimenten durchzuführen, sondern ganze Verbindungsklassen zu untersuchen, werden hier unterschiedliche Visualisierungstechniken angewendet. Eine etablierte Methode hochauflösende Massendaten zu verarbeiten, geht auf KENDRICK im Jahr 1963 zurück [57]. Zu dieser Zeit war die Massenaufösung der verfügbaren Geräte und damit die potentielle Komplexität der aufgenommenen Spektren um Größenordnungen geringer als heute. Jedoch gab es praktisch keine computergestützte Auswertung der Daten. Aus diesem Grunde schlug Kendrick ein System vor, mit dem sich Massenunterschiede innerhalb eines Spektrums auf bestimmte funktionelle Gruppen normieren lassen. Prinzipiell kann das Verfahren auf beliebige funktionelle Gruppen wie NH_2 , COO^- oder H_2O angewendet werden. Am Beispiel einer Methyleneneinheit soll im Folgenden diese Normierung verdeutlicht werden (Gl. 4.2).

$$\text{Kendrickmasse} = \text{IUPAC-Masse} \cdot \frac{14,00000}{14,01565} \quad (4.2)$$

Die exakte bzw. theoretische IUPAC-Masse der funktionellen Gruppe (hier $-\text{CH}_2$) wird im Normalfall mit dem Quotienten seiner nominalen, d.h. ganzzahlig gerundeten Masse und der exakten Masse von 14,01565 amu multipliziert. Das führt dazu, dass in einem so korrigierten Massenspektrum die Massenabstände aller Verbindungen, die diese funktio-

nelle Gruppe beinhalten, auf ganzzahlige Werte vereinfacht werden. In den 60er Jahren bedeutete dies eine erhebliche Vereinfachung bei der Auffindung beispielsweise homologer Serien von Kohlenwasserstoffen. In diesem Bereich wurde auch der Kendrickmassendefekt (KMD) eingeführt, der sich folgendermaßen berechnet:

$$\text{Kendrickmassendefekt} = \text{nominelle Masse} - \text{Kendrickmasse} \quad (4.3)$$

Aus dieser Differenz lässt sich in diesem Falle direkt der Sättigungsgrad bzw. das Wasserstoffdefizit ableiten, das sich wiederum in die Doppelbindungsäquivalente (DBE) einer Verbindung umrechnen lässt [58]. Trägt man diesen Wert gegen die Kendrickmasse auf, erhält man einen Kendrickplot, aus dem sich direkt die Verbindungen gleichen Sättigungsgrades bzw. mit dem gleichen Grundkörper ablesen lassen. Obwohl dieses Vorgehen zur reinen Vereinfachung der Arbeit durch moderne computergestützte Auswertung obsolet geworden ist, stellen Kendrickplots weiterhin eine geeignete Methode dar, hochauflösende Massendaten, besonders im Bereich der Petroleomics übersichtlich darzustellen. Heutzutage bevorzugt man normalerweise die direkte Auftragung der DBE gegen die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome. Mit der hohen Massenauflösung moderner Geräte können selbst in sehr komplexen Kohlenwasserstoffgemischen aus den akkuraten Massen direkt die Summenformeln bzw. die Zahl der Kohlenstoffatome, sowie die zugehörigen DBE direkt errechnet und in Kendrickplots dargestellt werden. Eine Erweiterung der ursprünglichen Darstellung umfasst die Repräsentation der Signalintensitäten¹ der einzelnen Massensignale, die im Kendrickplot durch die Größe der Punkte dargestellt werden.

Eine weitere Art der Darstellung, die sich direkt aus einem Kendrickplot ergibt, ein sogenanntes *Pseudogramm*, wurde 2007 von PANDA et al. erstmals veröffentlicht [59]. Dabei wird üblicherweise aus einem Kendrickplot, der wie oben erwähnt auch die relativen Intensitäten der Massensignale beinhaltet, ein kleinerer Teil des Datensatzes isoliert dargestellt (Abbildung 4.9). In den meisten Fällen wählt man dabei die Darstellung des Intensitätsverlaufs innerhalb einer Serie von DBE. So würde man beispielsweise aus einem Kendrickplot für PASH nur diejenigen Signale herausfiltern, die Summenformeln mit neun DBE beinhalten, was Dibenzothiophenen entspricht. Für diese trägt man dann auf der x-Achse die Zahl der Kohlenstoffatome gegen die zugehörigen Signalintensitäten

¹ Mit dem Begriff „Signalintensität“ ist im weiteren Verlauf der Arbeit, sofern nicht anders angegeben, das Integral eines gegebenen Massensignals gemeint. Eine andere gebräuchliche Verwendung des Begriffs bezieht sich ggf. auf die reine Signalthöhe, was jedoch der normalerweise standardverteilten Signalförmung in der Massenspektrometrie keine Rechnung trägt.

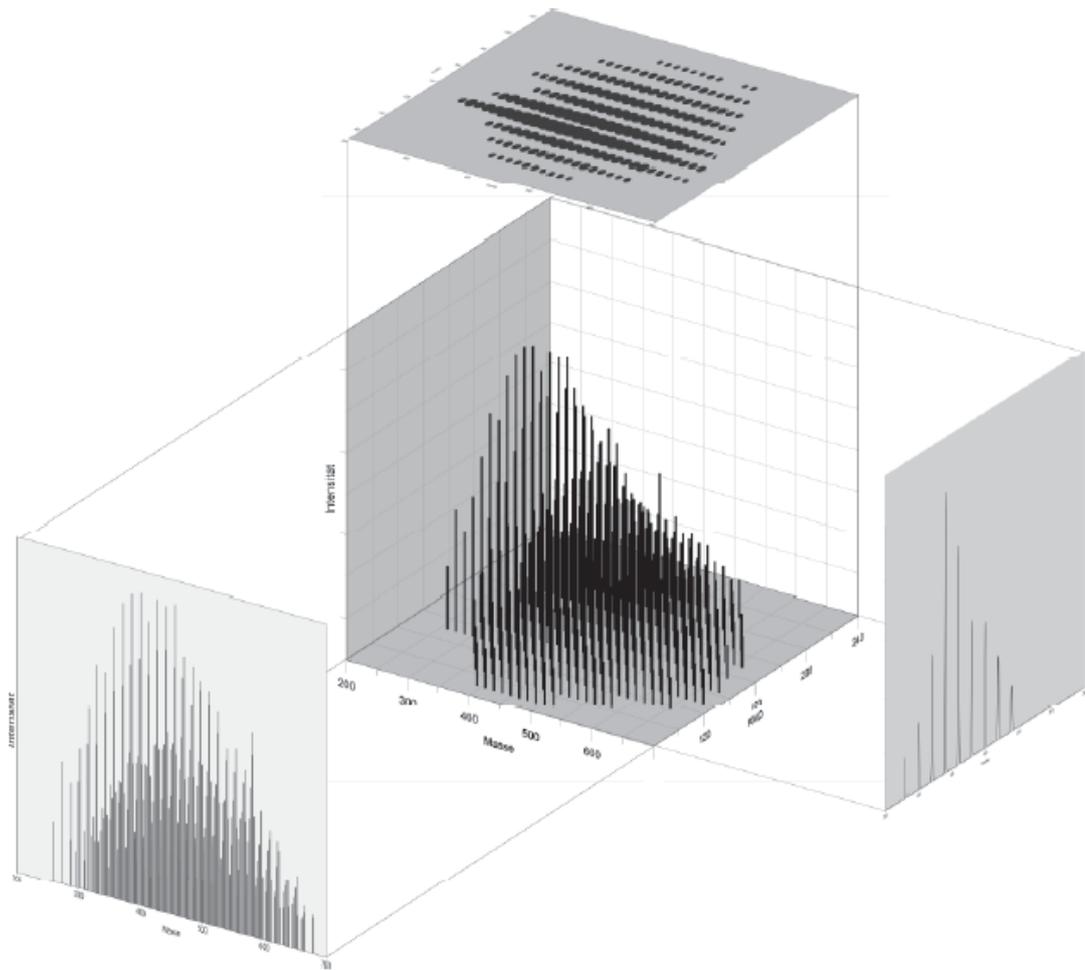


Abbildung 4.9: Übersicht der in dieser Arbeit eingesetzten Visualisierungstechniken. Hochauflösendes Massenspektrum (vorne links), Kendrickplot (oben), Pseudogramm (rechts) und kombinierter 3-dimensionaler Datensatz [60].

auf. Der Signalverlauf dieser einzelnen diskreten Werte wird mit einer Gaußverteilung moduliert. Statt eines einfachen Balkendiagramms entsteht auf diese Weise eine Darstellung, die einem klassischen Chromatogramm ähnelt, das man beispielsweise mittels einer geeigneten gaschromatographischen Auftrennung der ausgewählten Verbindungen erhalten würde. Angesichts der extremen Komplexität typischer Proben würde die verfügbare Trennleistung dabei allerdings bei Weitem zu gering ausfallen. Durch die Verwendung der Pseudogramme ergibt sich trotzdem eine gewisse Vergleichbarkeit mit klassischen Methoden der Erdölanalytik, ohne zuvor eine aufwendige chromatographische Vereinfachung der Probenmatrix durchführen zu müssen. So lassen sich potentiell auch solche Substanzklassen vergleichen, für die möglicherweise bisher keine Vortrennung möglich ist, und die nur massenspektrometrisch innerhalb einer komplexen Probenmatrix erfass-

bar sind. An Stelle der o.g. Darstellung kann natürlich auch ein Datensatz entlang der y-Achse eines Kendrickplots in ein Pseudogramm umgewandelt werden. In diesem Falle erhält man ein Pseudogramm, das die Verteilung von Verbindungen verschiedener DBE bei gleicher Zahl der Kohlenstoffatome beschreibt, d.h. im Falle kondensierter Kohlenwasserstoffe den Grad der Aromatizität sichtbar macht. Beide Arten der Darstellung sind bereits in Abbildung 2.7 kurz verglichen worden.

Wie bereits angemerkt, basieren alle diese Techniken auf der korrekten Wiedergabe der tatsächlichen Probenbeschaffenheit durch die relativen Signalintensitäten der zugrundeliegenden Massenspektren. Inwiefern dieser Sachverhalt tatsächlich zutrifft, soll im weiteren Verlauf der Arbeit mit Hilfe der in diesem Kapitel vorgestellten Methoden untersucht werden.

5 Synthese von fluorierten Dibenzothiophenen

Die Synthese funktionalisierter Dibenzothiophene (DBT), spezieller auch die Einführung von Fluoratomen, ist eine etablierte Methode, mit der eine Vielzahl substituierter Dibenzothiophene dargestellt werden kann [61]. Allerdings beeinflusst eine solche Substitution direkt am aromatischen Grundgerüst des Dibenzothiophenmoleküls auch dessen elektronischen und chemischen Eigenschaften. Besonders Halogensubstituenten können, auf Grund von mesomeren und induktiven Effekten, einen starken Einfluss auf die Elektronenverteilung innerhalb eines aromatischen Systems nehmen, was wiederum die Reaktivität der Verbindung in weiteren chemischen Reaktionen beeinträchtigen kann [62].

Da die fluorierten Dibenzothiophene als interne Standardverbindungen in der Massenspektrometrie eingesetzt werden sollen, müssen sie sich chemisch möglichst genauso verhalten, wie ihre Kongenere, die natürlich in fossilen Brennstoffen vorkommen. Dazu gehört insbesondere eine vergleichbare Reaktivität gegenüber dem Methylierungsreagenz, das bei der für die massenspektrometrischen Messungen notwendigen Derivatisierung der Proben eingesetzt wird. Aus diesem Grunde werden in dieser Arbeit Wege untersucht, fluorsubstituierte Dibenzothiophene zu synthetisieren, bei denen zwischen dem aromatischen Grundgerüst und dem Fluoratom ein Spacer in Form einer Kohlenwasserstoffkette eingeführt wurde. Damit soll der Einfluss des Fluoratoms auf die elektronischen Eigenschaften und damit auch die Reaktivität des Dibenzothiophens minimiert bzw. möglichst ausgeschaltet werden.

Grundsätzlich werden dabei zwei Struktur motive in Betracht gezogen (Abb. 5.1). Einerseits die Einführung des Fluorsubstituenten in einer benzylichen Position, welche aus synthetisch chemischen Gründen vergleichsweise einfach zugänglich ist, allerdings noch immer nah am aromatischen Grundgerüst liegt. Andererseits die Synthese eines Dibenzothiophens, das mit einer Kohlenwasserstoffkette einer definierten Länge substituiert wird, an deren Ende, also in größtmöglicher Entfernung zum aromatischen Teil des Moleküls, sich das eingeführte Fluoratom befindet.

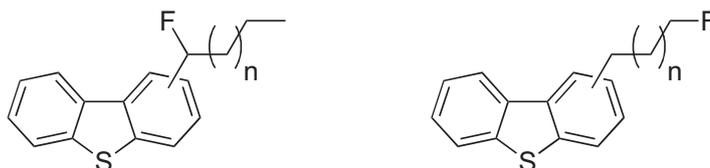


Abbildung 5.1: Mögliche Struktur motive für die Synthese fluorierte Dibenzothiophene.

5.1 Einführung eines Fluoratoms in benzylicher Stellung

Zur Synthese eines substituierten Dibenzothiophens mit einem benzylichen Fluoratom wurde eine mehrschrittige Synthese ausgehend von Dibenzothiophen und (*n*)-Hexanoylchlorid entwickelt. Damit wird eine lineare Alkylkette mit sechs Methyleneinheiten als Spacer in das Molekül eingeführt (Abb. 5.2). Im ersten Schritt wird das Keton **2**

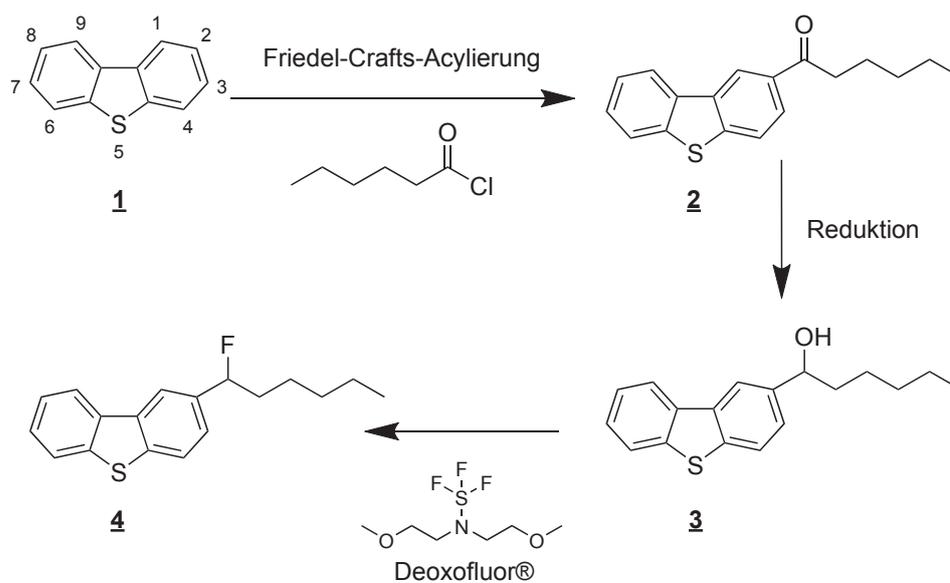


Abbildung 5.2: Syntheschema zur Darstellung eines Dibenzothiophens mit einer linearen Alkylkette und einem Fluoratom in benzylicher Position.

synthetisiert. Dieses wird dann auf zwei unterschiedlichen Wegen zum korrespondierenden Alkohol **3** reduziert und im letzten Syntheseschritt die Hydroxygruppe, mittels des kommerziell verfügbaren Fluorierungsreagenz Deoxofluor[®], durch ein Fluoratom substituiert. So wird das gewünschte Produkt **4** erhalten.

5.1.1 Friedel-Crafts-Acylierung von Dibenzothiophen

Mittels FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung wird das Dibenzothiophen **1** mit Hexanoylchlorid hauptsächlich zu 1-(dibenzo[*b,d*]thiophen-2-yl)hexan-1-on (im Folgenden als 2-Hexanoyldibenzothiophen bezeichnet) **2** umgesetzt. Auf Grund der Koordination der eingesetzten Lewisäure an das entstandene Keton und die damit verbundene Desaktivierung des Aromaten, ist eine Mehrfachsubstitution an einem der Benzoringe praktisch nicht möglich. Eine jeweilige Einfachsubstitution an beiden Benzoringen ist zwar möglich, kann aber durch kinetische Kontrolle und den Einsatz nur eines Äquivalentes Säurechlorid weitgehend unterbunden werden, wie BURGER et al. am Beispiel des Diacetyldibenzothiophens

gezeigt haben [63]. Grundsätzlich sind dadurch bei einer solchen Acylierung vier Isomere als Reaktionsprodukte denkbar, wobei sich das o.g. 2-Hexanoyldibenzothiophen als Hauptprodukt darstellt. In geringerem Maße sind die entsprechenden 3- und 4-Isomere zu erwarten [64]. Dieser Umstand ist plausibel auf die sterische Hinderung der Substitution in der 1- und 4-Position des Dibenzothiophens zurückzuführen. Wichtiger ist jedoch die ortho/para-dirigierende Eigenschaft des Schwefelatoms, die eine Substitution in 1- und 3-Position benachteiligt, während sie in 2-Position begünstigt wird. So fanden BOBERG et al., dass mit zunehmender Kettenlänge des Acylchlorids sowohl der Umsatz der Reaktion, als auch der Anteil des 2-Isomers zunimmt [65]. Dies spricht ebenfalls für einen deutlichen Einfluss sterischer Faktoren auf das Substitutionsmuster.

Das Reaktionsprodukt wurde mittels Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion (GC-FID) untersucht (Abb. 5.3). Es zeigt sich deutlich, dass eine geringe Rest-

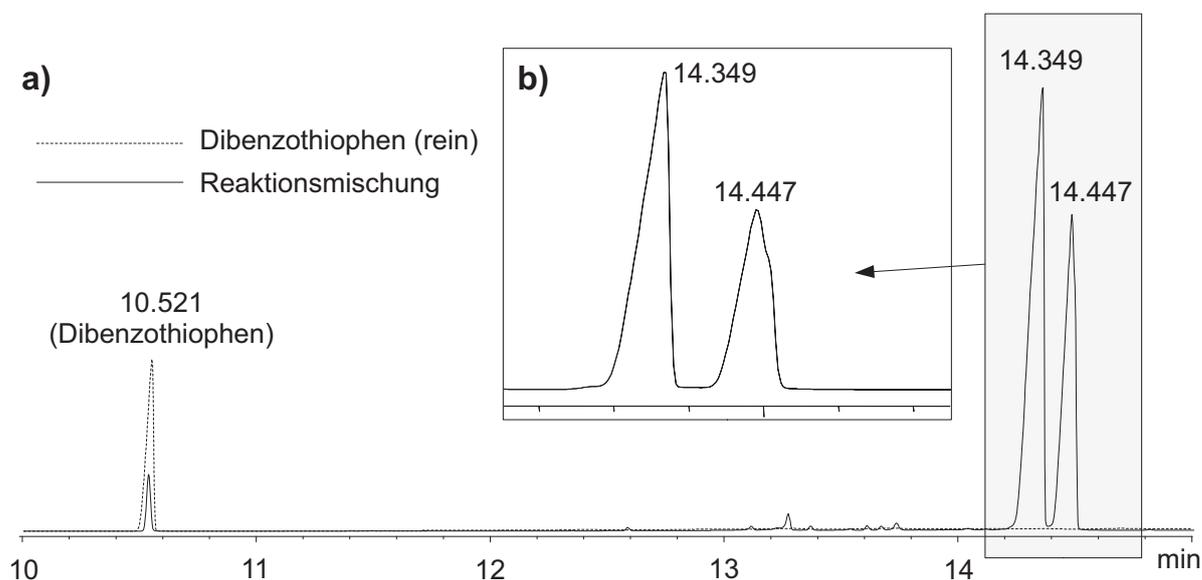


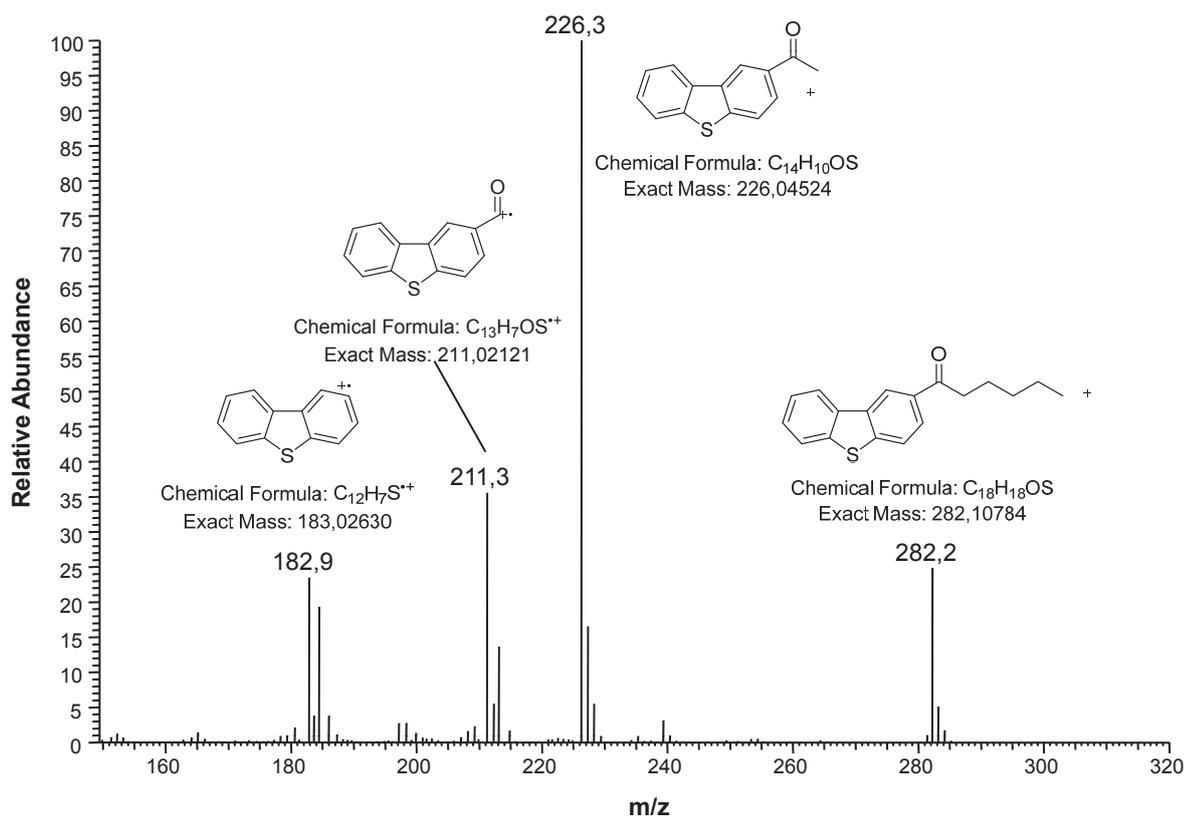
Abbildung 5.3: Gaschromatogramm der Reaktionslösung nach der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung des Dibenzothiophens a) und vergrößerter Ausschnitt der Reaktionsprodukte b).

menge des eingesetzten Dibenzothiophens, mit einer Retentionszeit von 10,5 min, nach der Reaktion verblieben ist. Die Signale der Hauptprodukte sind im Chromatogramm bei den Retentionszeiten 14,35 min und 14,45 min zu finden. Sicher auftrennen lassen sich hier nur zwei der Isomere, wobei sich aber möglicherweise ein drittes in der Schulter des Signals bei 14,45 min verbirgt. Basierend auf den oben diskutierten Faktoren handelt es sich bei dem Signal mit der etwas geringeren Retentionszeit von 14,35 min vermutlich um 2-Hexanoyldibenzothiophen. Zur Bestimmung der Reinheit der Substanz wurde ebenfalls das Gaschromatogramm herangezogen und die drei vorhandenen Signale quantitativ ausgewertet (Tabelle 5.1). Hier zeigt sich, dass die beiden aufgetrennten

Tabelle 5.1: Berechnung der Reinheit des Hexanoyldibenzothiophens anhand der für die Summenformeln, bzw. Anzahl der Kohlenstoffatome korrigierten Signalflächen.

Retentionszeit / min	Fläche / cts	korr. Fläche / cts	Anteil Gesamtfläche / %
10,521	28139,4	28139,4	3,8
14,349	661195,9	440797,3	59,3
14,447	411554,5	274369,7	36,9
korr. Gesamtfläche / cts		743306,3	

Isomere in einem Verhältnis von etwa 60% zu 37% vorliegen, der Anteil des nicht umgesetzten Dibenzothiophens liegt dagegen nur bei knapp 4%. Damit steht der relativ geringen Gesamtausbeute der Reaktion eine für die nachfolgenden Syntheseschritte ausreichende Reinheit des Produktes von über 96% gegenüber. Eine Identifizierung erfolgte zusätzlich mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS). Für die beiden Produktsignale ergibt sich ein nahezu identisches Massenspektrum, das in Abbildung 5.4 dargestellt ist. Das Hauptprodukt mit einem Masse-Ladungsverhältnis von 282 kann

**Abbildung 5.4:** Massenspektrum der Isomeren des Hexanoyldibenzothiophens nach gaschromatographischer Trennung und Elektronenstoßionisation, positiver Messmodus (EI⁺).

klar identifiziert werden, jedoch mit vergleichsweise geringer Signalintensität. Hier zeigt sich der typische Einfluss der relativ harten Ionisationsmethode, die schon bei Molekülen geringer Komplexität zu starker Fragmentierung führen kann. Die hohe Energie

von üblicherweise 70 eV, die zur Erzeugung der Ionen eingesetzt wird, führt besonders im Falle von linearen Kohlenwasserstoffsubstituenten zur Abspaltung von Fragmenten aus einer oder mehreren Methylen-einheiten, wie sie auch hier beobachtet wird. Die mit Abstand höchste Ionenausbeute zeigt aus diesem Grunde hier ein Massenfragment bei 226 Da, das durch den Verlust der linearen C5-Kette entsteht und formal ein relativ stabiles 2-Acetyldibenzothiophenkation darstellt. Die sukzessive Abspaltung einer weiteren Methylen-einheit und schließlich eines CO-Fragments führt zu den beiden weiteren Signalen bei 211 Da und 183 Da für das Dibenzothiophengrundgerüst in Form eines Radikalkations. Dieses Ion stellt normalerweise das kleinste Fragment dar, dass auf diese Weise erhalten wird. Weitere Fragmentierungen, beispielsweise des aromatischen System werden i.A. nicht beobachtet. Je nach Art der Probe, der abgespaltenen Fragmente und der genauen Bedingungen während des Ionisierungsvorganges können allerdings auch $[M]^+$ - und vor allem $[M+H]^+$ -Ionen, in diesem Falle also mit den Massen 184 Da oder 185 Da, beobachtet werden.

Obwohl die Elektronenstoßionisation zunächst zwar zu scheinbar unnötig komplexen Massenspektren führt, können hier gerade die Fragmentierungsmuster oftmals zur weitergehenden Strukturaufklärung genutzt werden, um z.B. Rückschlüsse auf unterschiedliche Isomere zu ziehen. Zusammen mit der gaschromatographischen Vortrennung lassen sich auf diese Weise auch relativ komplexe Gemische analysieren, deren Untersuchung mit anderen Detektionsmethoden möglicherweise nicht durchführbar wäre.

5.1.2 Reduktion von 1-(dibenzo[*b,d*]thiophen-2-yl)hexan-1-on **2** mit Natriumborhydrid (NaBH_4)

Zur Reduktion des Ketons **2** zum 1-(dibenzo-[*b,d*]-thiophen-2-yl)hexan-1-ol **3** wurde zunächst NaBH_4 als relativ mildes Reduktionsmittel eingesetzt. Hiermit sollte die selektive Reduktion zum Alkohol erreicht werden, ohne die Gefahr einer eventuellen Überreaktion zum Alkan einzugehen. Die Reaktionsprodukte wurden wiederum massenspektrometrisch untersucht. Gaschromatographisch lassen sich auf diese Weise fünf Verbindungen auflösen, wie das entsprechende Totalionenchromatogramm (TIC, Abb. 5.5, oben) zeigt. Die Signale 1,2 und 4 werden demnach von Isomeren des Alkohols **3** verursacht, während die Signale 3 und 5 zu nicht umgesetzten Resten des Eduktes gehören. Der Vergleich der beiden Massenspektren zeigt auch das bereits erwähnte Phänomen der Wasserstoffanlagerung im Falle des Alkohols. Hier wird für das Dibenzothiophenfragment statt einer Masse von 183 Da (Vgl. auch Abb. 5.4) eine Masse von 185 Da gemessen.

Obwohl auf Grund der stark unterschiedlichen Ionisierungsausbeuten der einzelnen Isomere dieses Massenchromatogramm nicht quantitativ ausgewertet werden kann, zeigt

sich eindeutig, dass die Reduktion zwar größtenteils erfolgreich, jedoch nicht quantitativ abgelaufen ist. Aus diesem Grunde wurde in einem weiteren Versuch als Reduktionsmittel Lithiumaluminiumhydrid eingesetzt, um einen direkten Vergleich zu erhalten.

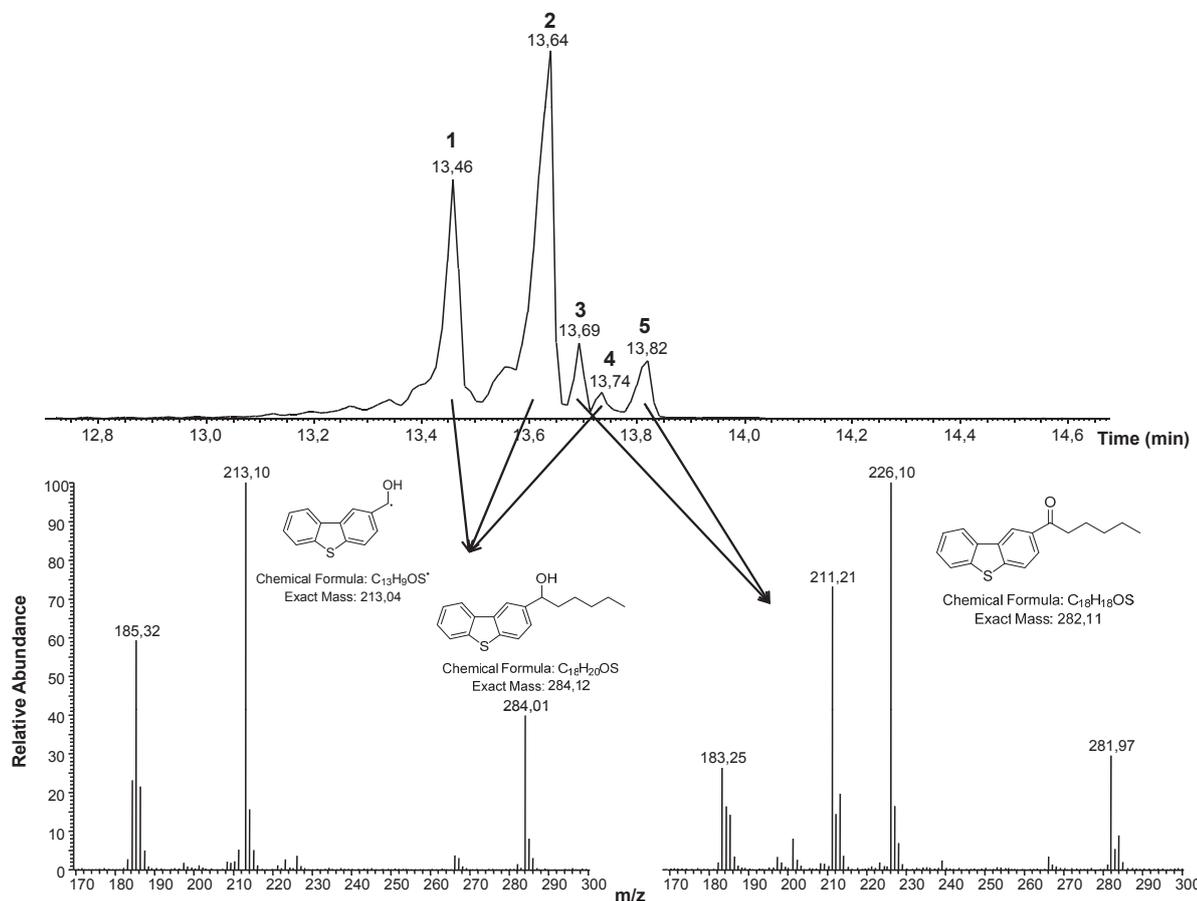


Abbildung 5.5: Totalionenchromatogramm (oben) und extrahierte Massenspektren (unten) des Reaktionsgemisches nach der Reduktion des Hexanoyldibenzothiophens **1** zum korrespondierenden Alkohol **3** mit $NaBH_4$.

5.1.3 Reduktion von 1-(dibenzo[*b,d*]thiophen-2-yl)hexan-1-on **2** mit Lithiumaluminiumhydrid ($LiAlH_4$)

Bereits erste Versuche mit dem 1947 von FINHOLT, BOND und SCHLESINGER entdeckten $LiAlH_4$ zeigten, dass es sich um ein relativ mildes Hydrierungsreagenz handelt, dass gegenüber aromatischen und olefinischen Doppelbindungen i.A. keine Reaktivität zeigt und dafür geeignet ist, unter anderem Ketone selektiv zu Alkoholen zu reduzieren [67, 68]. Hinzu kommt die relativ einfache Handhabbarkeit, insbesondere die Möglichkeit, ohne den Einsatz von Schutzgas zu arbeiten, was zwar auch im Falle des $NaBH_4$ möglich ist, vor allem aber die Löslichkeit in Diethylether. Letztere Eigenschaft macht das $LiAlH_4$ in

diesem Falle klar überlegen, da sich das synthetisierte Keton deutlich besser in Diethylether lösen lässt, als z.B. in Methanol. Auf Grund dieser Vorteile wurde eine Reduktion des Ketons mit LiAlH_4 durchgeführt. Abbildung 5.6 zeigt das Massenchromatogramm der Reaktionslösung. Der obere Teil der Abbildung zeigt das Totalionenchromatogramm

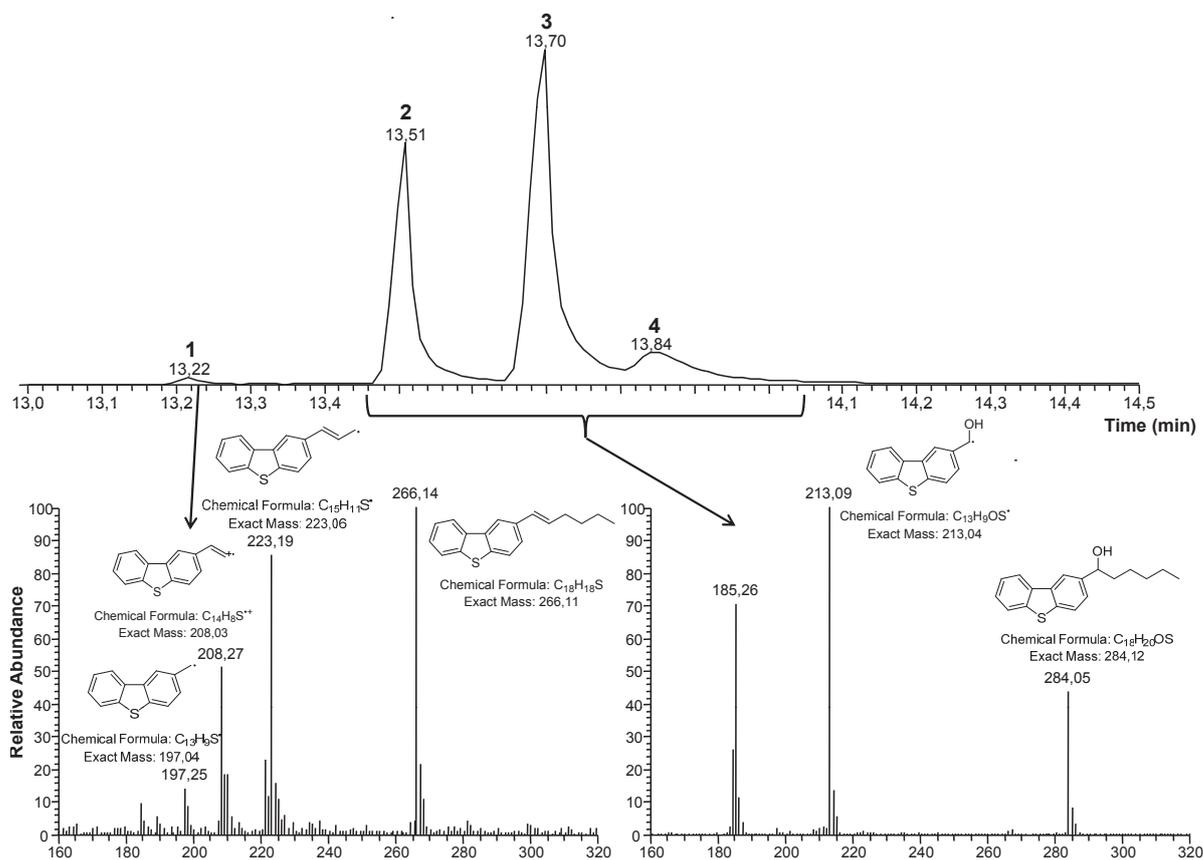


Abbildung 5.6: Totalionenchromatogramm (oben) und extrahierte Massenspektren (unten) des Reaktionsgemisches nach der Reduktion des Hexanoyldibenzothiophens **1** zum korrespondierenden Alkohol **3** mit LiAlH_4 .

der Reaktionsprodukte. Im Wesentlichen werden chromatographisch vier Verbindungen aufgelöst, von denen die Signale 2,3 und 4 wieder nahezu identische Massenspektren erzeugen und vom erwarteten Produkt **3** stammen. Das kombinierte Massenspektrum dieser drei Signale ist unten rechts dargestellt. Signal 1 wird von dem unten links dargestellten Eliminierungsprodukt erzeugt, wie die deutlichen Fragmentierungsmuster belegen. Jedoch ist es offensichtlich nur in sehr geringer Menge vorhanden. Insgesamt verläuft die Reduktion mittels LiAlH_4 gegenüber der Reaktion mit NaBH_4 jedoch deutlich vollständiger und sauberer, sodass keine detektierbaren Reste der Edukte und keine weiteren Nebenprodukte vorliegen. Aus diesem Grunde wurde der durch die Reduktion mit LiAlH_4 synthetisierte Alkohol **3** für die nachfolgenden Experimente eingesetzt.

5.1.4 Umsetzung von **3** mit Deoxofluor[®]

Auf Grund der besonderen Stellung des Fluors im Periodensystem, insbesondere wegen seiner sehr hohen Elektronegativität und außerordentlichen Reaktivität, bringt die synthetische Fluorchemie einige besondere Herausforderungen mit sich. So sind Synthesen unter Verwendung elementaren Fluors, anders als bei den schwereren Halogenen, unter normalen Laborbedingungen selten möglich bzw. sinnvoll. Zudem sorgt die Einführung von Fluorsubstituenten in organische Moleküle i.A. zu einer Stabilisierung der jeweiligen Verbindung, die sie gegen weitere chemische Reaktionen beständiger macht [69]. In diesem Falle musste ein Fluorierungsreagenz gefunden werden, das in organischen Lösungsmitteln und den zur Verfügung stehenden Laborgeräten einsetzbar war, ohne die in der Fluorchemie verbreitete Spezialausrüstung, beispielsweise aus Kunststoffen wie PTFE, notwendig zu machen. Schließlich fiel die Wahl auf DeoxoFluor[®] (Bis[2-methoxy-ethyl]aminoschwefeltrifluorid), das dem ebenfalls weit verbreiteten DAST (Diethylaminoschwefeltrifluorid) strukturell nah verwandt ist. Beide Verbindungen sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Bei beiden Verbindungen handelt es sich nukleophile Fluorie-

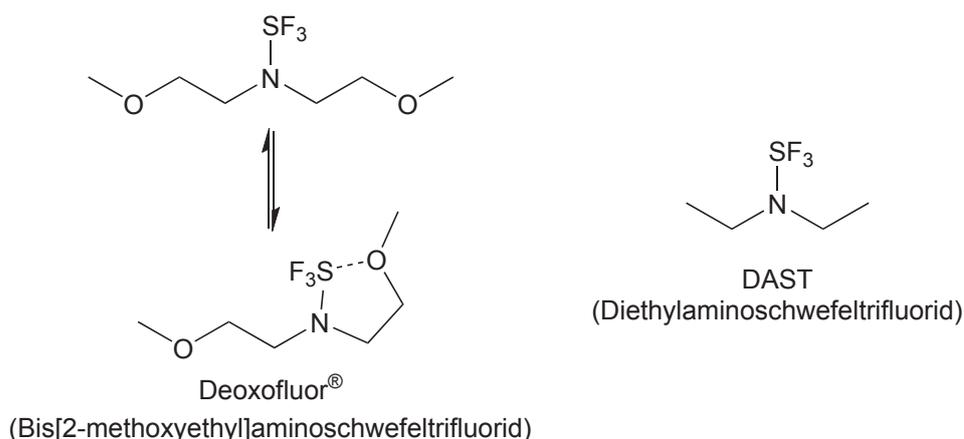


Abbildung 5.7: Vergleich der beiden Fluorierungsreagenzien Deoxofluor[®] und DAST.

rungsreagenzien aus der Gruppe der Dialkylaminoschwefeltrifluoride, die routinemäßig zur Umwandlung von Kohlenstoff-Sauerstoff- zu Kohlenstoff-Fluorbindungen verwendet werden. Diese „Deoxofluorierungen“ stellen eine wichtige Klasse von Reaktionen dar, die unter milden Bedingungen und im Labormaßstab durchführbar sind. Hinzu kommt, dass als Edukte die entsprechend leicht zugänglichen Carbonyl- oder Hydroxyverbindungen eingesetzt werden können [70]. Wie LAL et al. in ihrer Arbeit zu einer ersten Synthese des Deoxofluor[®] beschreiben, ergeben sich aus der Einführung der Methoxyfunktion deutliche Vorteile, was die thermische Stabilität der Verbindung angeht [71]. Von den beiden gezeigten Formen des Deoxofluor stellt sich das ringförmige Konformer als geringfügig

stabiler dar (2,8 kcal/mol), als das offene. DAST neigt auf Grund dieser fehlenden Stabilisierung bei Temperaturen oberhalb von ca. 90 °C zu explosiven Zersetzungsreaktionen [72]. Nach Abwägung dieser Faktoren wurde der in Abbildung 5.2 gezeigte Syntheseweg entwickelt.

Die Reaktionslösung wurde wiederum mittels GC-MS untersucht. Das Massenchromatogramm ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Die drei Isomere, die sich im Falle des Alkohols

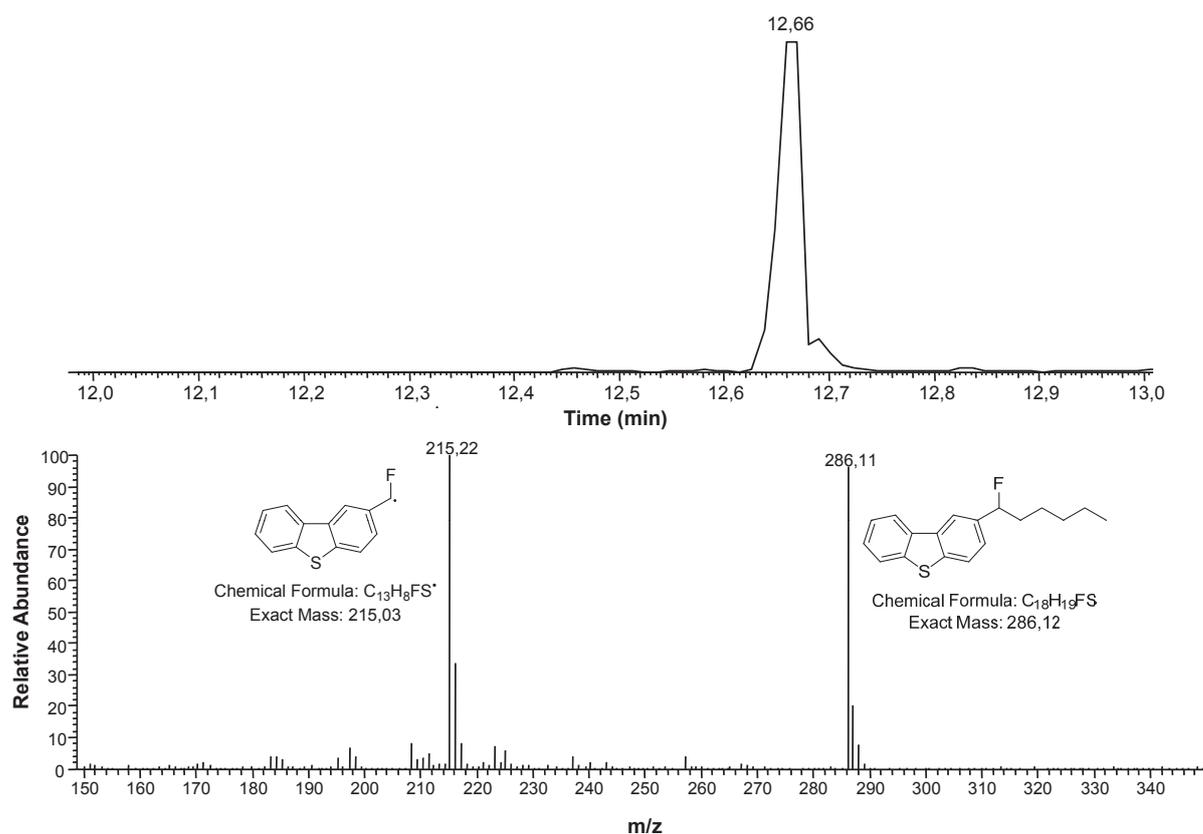


Abbildung 5.8: Totalionenchromatogramm und extrahierte Massenspur des Produktsignals der GC-MS-Messungen der Reaktionslösung nach der Fluorierung des Alkohols **3**.

trennen ließen, sind hier nicht eindeutig im TIC aufgelöst. Das kleinere Signal in der rechten Schulter des Hauptsignals zeigt jedoch ein identisches Massenspektrum zu diesem. Es wird ein eindeutiges Produktsignal mit einer Masse von 286 Da gefunden. Ein weiteres Signal findet sich bei einer Masse von 215 Da und stammt von dem Fragment, dass bei der mittlerweile bekannten Abspaltung der C5-Einheit entsteht. Weitere aussagekräftige Signale sind in diesem Spektrum nicht vorhanden. Während zwar noch einige Signale deutlich geringerer relativer Intensität vorhanden sind, heben diese sich nicht ausreichend vom möglichen Hintergrund ab.

Eine weitere Untersuchung der Reaktion erfolgte mittels Gaschromatographie mit Atommmissionsdetektion (GC-AED). Die entsprechenden aufgenommenen schwefel- und fluorselektiven Messspuren sind in Abbildung 5.9 gezeigt. Die schwefelselektive Messspur zeigt

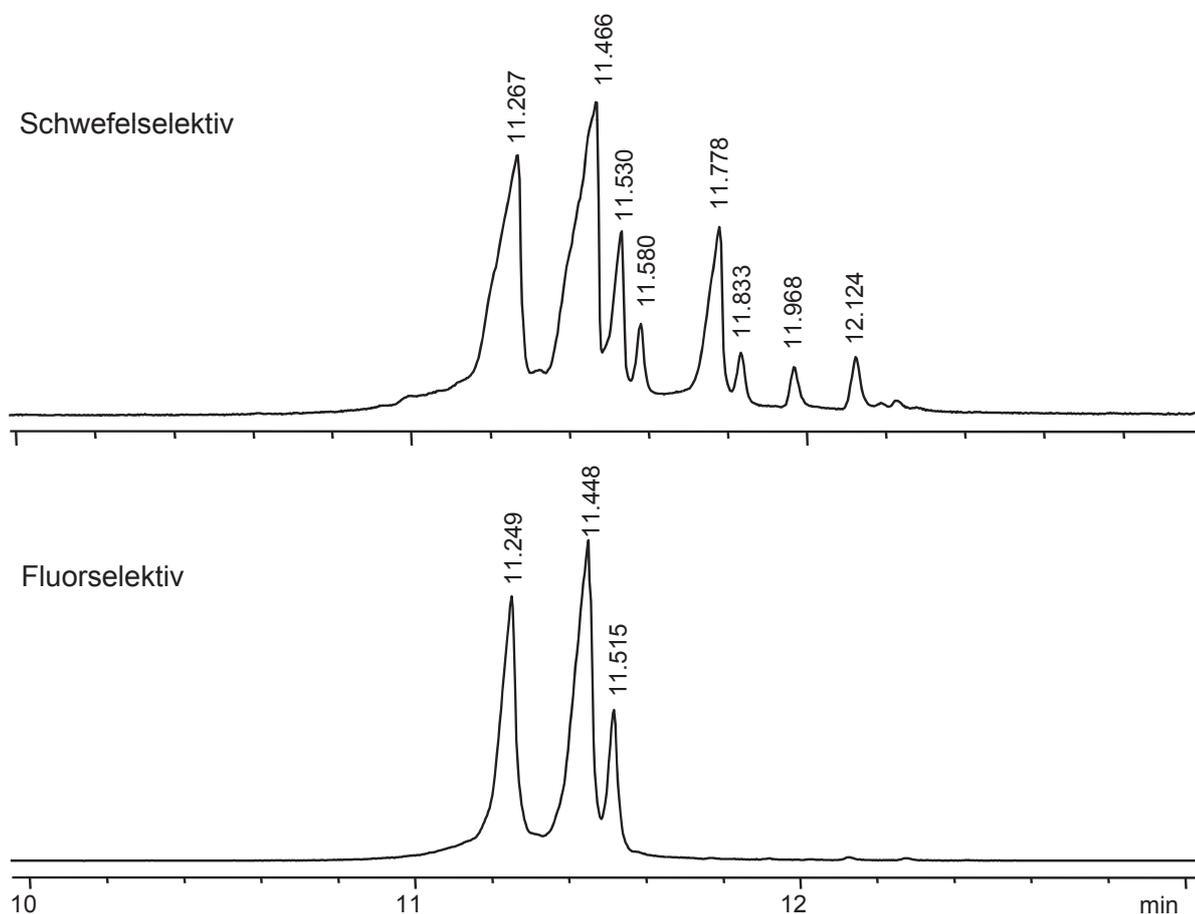


Abbildung 5.9: GC-AED-Messung der Reaktionslösung nach der Fluorierung des Alkohols **3** mit schwefelselektiver Messung (oben) und fluorselektiver Messung (unten).

acht aufgelöste Signale. Während die drei größten Signale mit den geringsten Retentionszeiten vermutlich vom Reaktionsprodukt stammen, sind die restlichen Signale den Edukten zuzuordnen. Eine zusätzliche Schwierigkeit ergibt sich hier durch die Tatsache, dass die Hauptemissionsbanden von Schwefel und Kohlenstoff mit Wellenlängen von 181 nm bzw. 193 nm relativ nah beieinander liegen. Dadurch kann es bei dieser Messtechnik und dem verwendeten Gerät zu Durchbrüchen der Kohlenstoffsignale in die Schwefelspur kommen, wenn eine hohe Kohlenstoffkonzentration vorliegt, wie es hier der Fall ist. Da es sich allerdings bei allen Verbindungen von Interesse um schwefelhaltige Aromaten handelt, ergibt sich in diesem Falle nur ein Problem für eine mögliche Quantifizierung, nicht jedoch für die Identifizierung. Dieses Problem ergibt sich für die fluor-

selektive Messung von vorne herein nicht, da dessen Emissionswellenlänge mit 690 nm einen ausreichenden Abstand zu den anderen beiden Elementen aufweist. So zeigt die fluorselektive Messung tatsächlich nur drei Signale, wie bei einer erfolgreichen Umsetzung der drei Isomere von Verbindung **3** zu erwarten ist. Dieses Ergebnis bestätigt damit die erfolgreiche Synthese des 2-(1-fluorhexyl)dibenzo[*b,d*]thiophens **4**.

Obwohl für den Einsatz als massenspektrometrischer interner Standard nicht zwingend notwendig, erscheint die Isolierung der drei einzelnen Isomere durchaus möglich. Aufgrund der Gaschromatogramme der drei Synthesestufen (siehe Anhang, Abbildung 8.1) bietet sich vor allem eine klassische säulenchromatographische Trennung des Alkohols **3** an, da es sich hierbei um eine relativ polare Verbindung handelt, die entsprechend stark mit stationären Normalphasen wie Kieselgelen oder Aluminiumoxid wechselwirkt. So konnte bei der Synthese während der Aufreinigung des Reaktionsgemisches auf einer Kieselgelkartusche im Falle des Alkohols eine leichte Auftrennung in drei Banden beobachtet werden. Da alle anderen Reaktanden farblos sind, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um die drei Isomere handelt. Bei richtiger Wahl der Elutionsmittel und Nutzung einer deutlich größeren Schwerkraftsäule ist eine Trennung des Isomerengemisches sehr wahrscheinlich durchführbar, wenn auch aufwendig.

Angesichts der sehr geringen Substanzmengen, die in der Massenspektrometrie i.A. benötigt werden, ist natürlich auch eine präparative gaschromatographische Trennung denkbar. Auch hier bietet sich die Synthesestufe des Alkohols an, da hier eine Basislinientrennung der Isomeren nachweislich möglich ist.

Trotz dieser zunächst vielversprechenden Ergebnisse wäre für die uneingeschränkte Nutzbarkeit der hier beschriebenen Verbindungen eine zeitaufwändige zusätzliche Aufarbeitung der Reaktionsmischung notwendig. So müssten nicht nur die drei erhaltenen Isomere zumindest für den Einsatz als interne Standards in der Gaschromatographie vollständig aufgetrennt werden, sondern diese vor allem auch von den weiteren bei der Fluorierung entstandenen Verunreinigungen abgetrennt werden. Den oben gezeigten gaschromatographischen Messungen zur Folge handelt es sich dabei offensichtlich um Kohlenwasserstoffe mit einem sehr ähnlichen Retentionsverhalten wie dem der Reaktionsprodukte. Da die erwähnte Vorreinigung der Reaktionsmischung nicht in der Lage war, diese Verunreinigungen zu entfernen, würde eine chromatographische Abtrennung dieser Substanzen vermutlich einen erheblichen experimentellen Aufwand erfordern, der im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht angebracht war. So wurde von weiteren Synthesen in dieser Richtung Abstand genommen.

5.2 Einführung eines Fluoratoms in terminaler Stellung

Um substituierte DBT wie das in Abbildung 5.1, rechts gezeigte darzustellen, wurde ein Syntheseweg, basierend auf einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplung entworfen (Abb. 5.10). Auch hier sollte, zur besseren Vergleichbarkeit mit dem bereits synthetisierten DBT, eine lineare Kohlenwasserstoffkette aus sechs Methyleneinheiten als Spacer eingesetzt werden. Beim ersten der dargestellten Reaktionsschritte handelt es sich um eine modifizierte SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung, bei der eine Boronsäure mit einem Haloalkan verknüpft wird [73]. Diese Reaktion bietet mehrere Vorteile. Zum Einen kann die Kupplungsreaktion unter relativ milden Bedingungen durchgeführt werden und toleriert dabei eine große Zahl an funktionellen Gruppen, darunter auch Alkohole [74]. Zum Anderen hat die weite Anwendung dieser Reaktion in den letzten Jahren zu einer großen Zahl kommerziell verfügbarer Boronsäuren geführt, darunter auch die hier eingesetzte Dibenzothiophen-4-boronsäure **5**. Ein Problem stellt dabei jedoch die Verfügbarkeit der Haloalkanole bzw. Haloalkanen dar. Einfache oder doppelt endständig substituierte

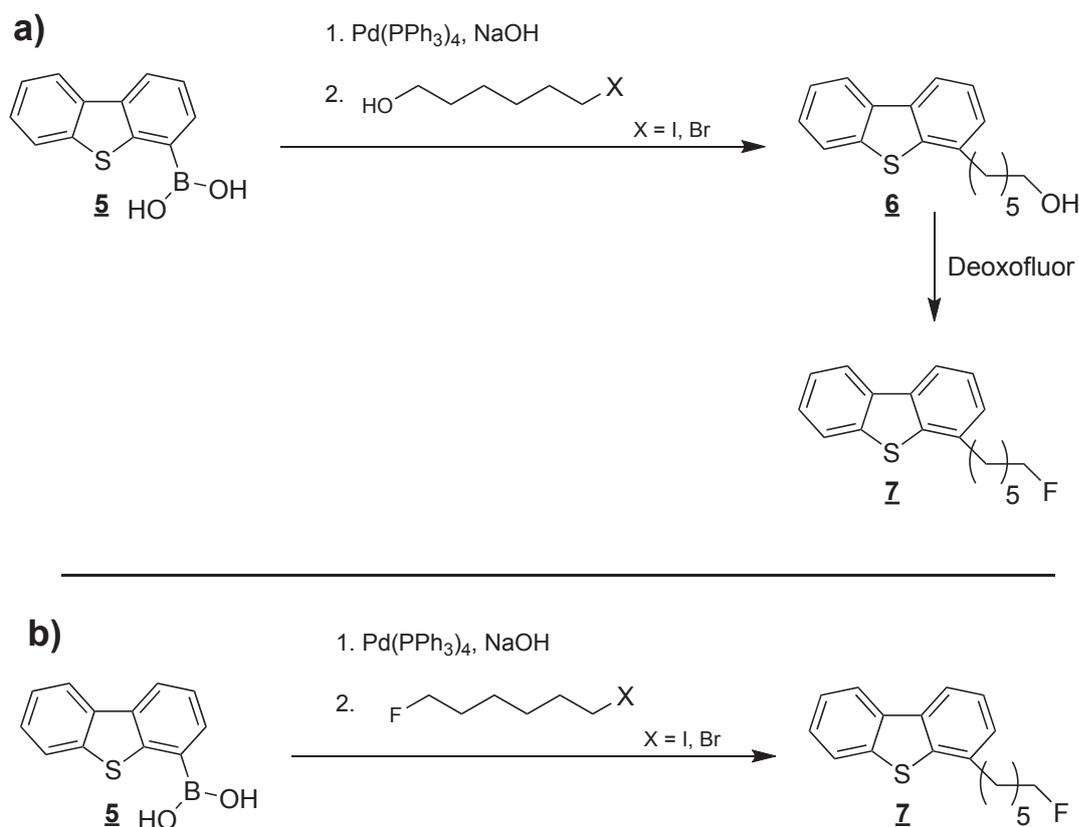


Abbildung 5.10: Schema zur Synthese eines mit einem terminal fluorierten Alkylrest substituierten Dibenzothiophens unter Einsatz eines Haloalkanols mit anschließender Fluorierung a) und direkt aus einem asymmetrischen Fluorhaloalkan b).

Iod- und Bromalkane sind kommerziell problemlos erhältlich, nicht jedoch die hier gezeigten asymmetrischen Haloalkanole oder weitere potentiell als Synthon für die Kupplung geeigneten asymmetrischen Halogenalkane wie beispielsweise 1-Brom,6-fluorhexan. Aus diesem Grunde mussten zunächst diese entsprechenden Ausgangsverbindungen synthetisiert werden.

Ein generelles Problem dabei stellt hier immer die Tatsache dar, dass aus symmetrischen Edukten, wie beispielsweise endständigen Diolen oder Dihalogenalkanen, die entsprechenden asymmetrischen Produkte synthetisiert werden müssen. Die Notwendigkeit nur eine von zwei identischen funktionellen Gruppen völlig ohne Regioselektivität zu substituieren, lässt die kinetische Kontrolle der Reaktion als einzige Möglichkeit der Einflussnahme zu. Demnach muss mit unvollständigen Umsetzungen bzw. Nebenprodukten gerechnet werden, die möglicherweise vor einer Weiterverwendung aufgereinigt werden müssen.

5.2.1 Synthese von 6-Bromhexan-1-ol

Die Synthese des 6-Bromhexan-1-ols erfolgte durch eine klassische Deoxohalogenierung des Alkohols unter Einsatz von Phosphortribromid (PBr_3), die sich im Labormaßstab leicht durchführen lässt [75]. Hierzu wurde das Hexan-1,6-diol bei einer Temperatur von $-10\text{ }^\circ\text{C}$ im Unterschuss mit PBr_3 versetzt, um die Reaktion zu verlangsamen und nach Möglichkeit nur eine der Hydroxygruppen auszutauschen. Abbildung 5.11 zeigt die GC-MS-Messung der Reaktionslösung nach der Vakuumdestillation des Rohproduktes. Das gewünschte Produkt kann mit einer Retentionszeit von 5,99 min und einer Masse von 180 Da identifiziert werden. Im unteren linken Teil der Abbildung ist das entsprechende Massenspektrum gezeigt. Besonders charakteristisch und gut erkennbar sind hier die Isotopenmuster der bromierten Verbindungen. Im unteren rechten Teil der Abbildung ist das Massenspektrum des Signals bei 6,62 min gezeigt. Bei einer Masse von knapp 244 Da ist das entsprechende Hauptsignal der Verbindung zu finden, bei der es sich um 1,6-Dibromhexan handelt. Fragmentierung unter Verlust zunächst eines Bromatoms und dann weiterer Methyleneinheiten der linearen Kohlenwasserstoffkette führt zu den weiteren Signalen geringerer Masse. Zum Vergleich kann das Massenspektrum des reinen 1,6-Dibromhexans (Anhang, Abb. 8.2) herangezogen werden, dass kommerziell erhältlich ist und als Vergleichsstandard dient. Scheinbar große Abweichungen der exakten Massen um mehr als 1 Da von den tatsächlich gemessenen sind in der erwähnten Isotopenverteilung des Broms begründet. Da die beiden natürlichen Isotope ^{79}Br und ^{81}Br in nahezu gleichen Verhältnissen vorliegen (50,7:49,3) und auf Grund gerätetechnischer Beschränkungen dieser geringe Unterschied nicht zuverlässig aufgelöst werden kann, erzeugt in

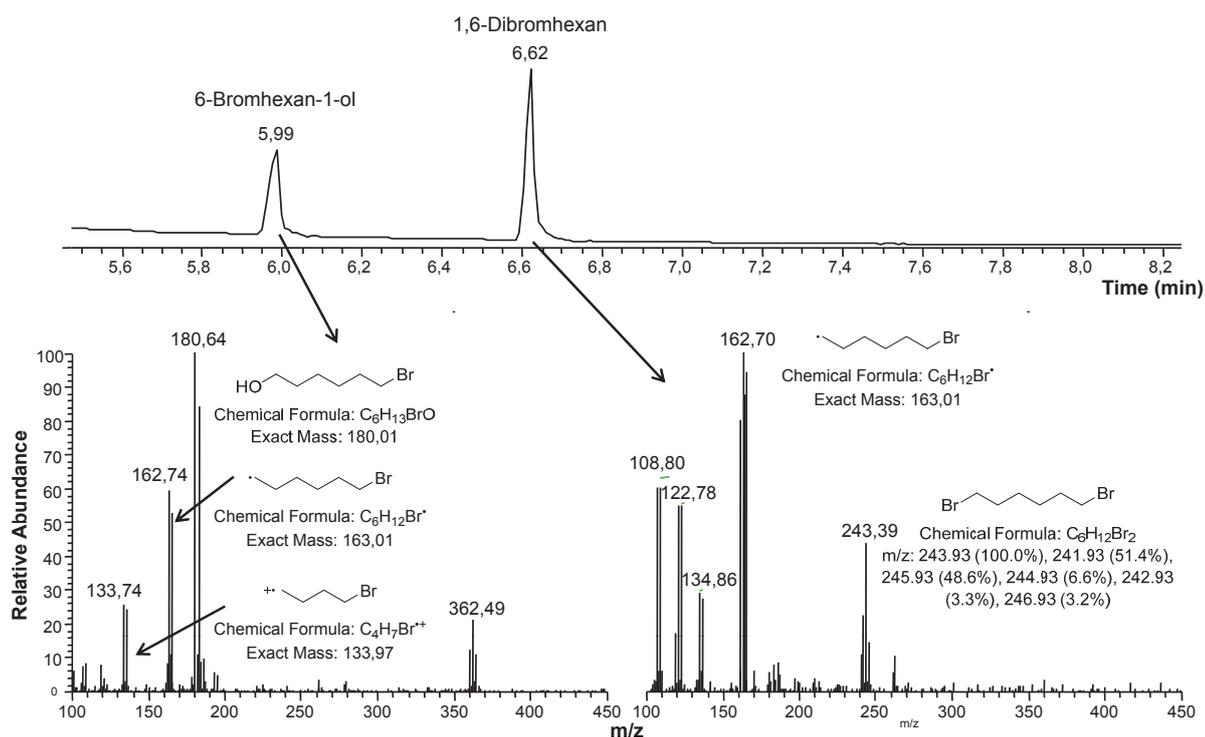


Abbildung 5.11: Totalionenchromatogramm und extrahierte Massenspektren des Produktsignals der GC-MS-Messungen der Reaktionslösung nach der Bromierung des Hexandiols.

einigen Fällen das leichtere Isotop, in anderen Fällen das schwerere Isotop das größte Signal. Dieser Effekt ist am Beispiel des 1,6-Dibromhexans (unten rechts) illustriert, für das statt der exakten Masse des Hauptisotops, die tatsächliche Isotopenverteilung angegeben ist.

Obwohl die Synthese des 6-Bromhexan-1-ol mit einfachen Mitteln durchführbar ist, bleibt die Kontrolle der Reaktion problematisch. Eine Temperatur von ca. $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwies sich als geeignet, da höhere Temperaturen zu einer schnelleren Reaktion und einem höheren Anteil an Dibromhexan führten. Deutlich geringere Temperaturen führten zum vermehrten Ausfällen des Diols aus der Reaktionslösung, wodurch der notwendige Überschuss des PBr_3 nicht mehr gegeben war. Daraufhin stieg wiederum der Anteil des Dibromhexans als Reaktionsprodukt.

Eine Aufreinigung der Produkte mittels Destillation ist in diesem Falle naheliegend, jedoch bietet sich auch eine Trennung auf einer mit Kieselgel oder Aluminiumoxid gepackten Säule an, da Bromhexanol eine deutliche höhere Polarität besitzen sollte als Dibromhexan. Problematisch dabei ist die Tatsache, dass beide Produkte farblos sind und eine Optimierung der Trennung damit relativ zeitaufwändig wäre.

5.2.2 Synthese von 6-Iodhexan-1-ol

Analog der in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Synthese wurde auch die Darstellung des 6-Iodhexan-1-ols unter Einsatz von Hexan-1,6-diol und Phosphortriiodid (PI_3) durchgeführt. Die stöchiometrischen Verhältnisse und sonstigen Reaktionsbedingungen wurden dabei nicht variiert. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels GC-MS untersucht, wobei das entsprechende Massenchromatogramm in Abbildung 5.12 dargestellt ist. Auch

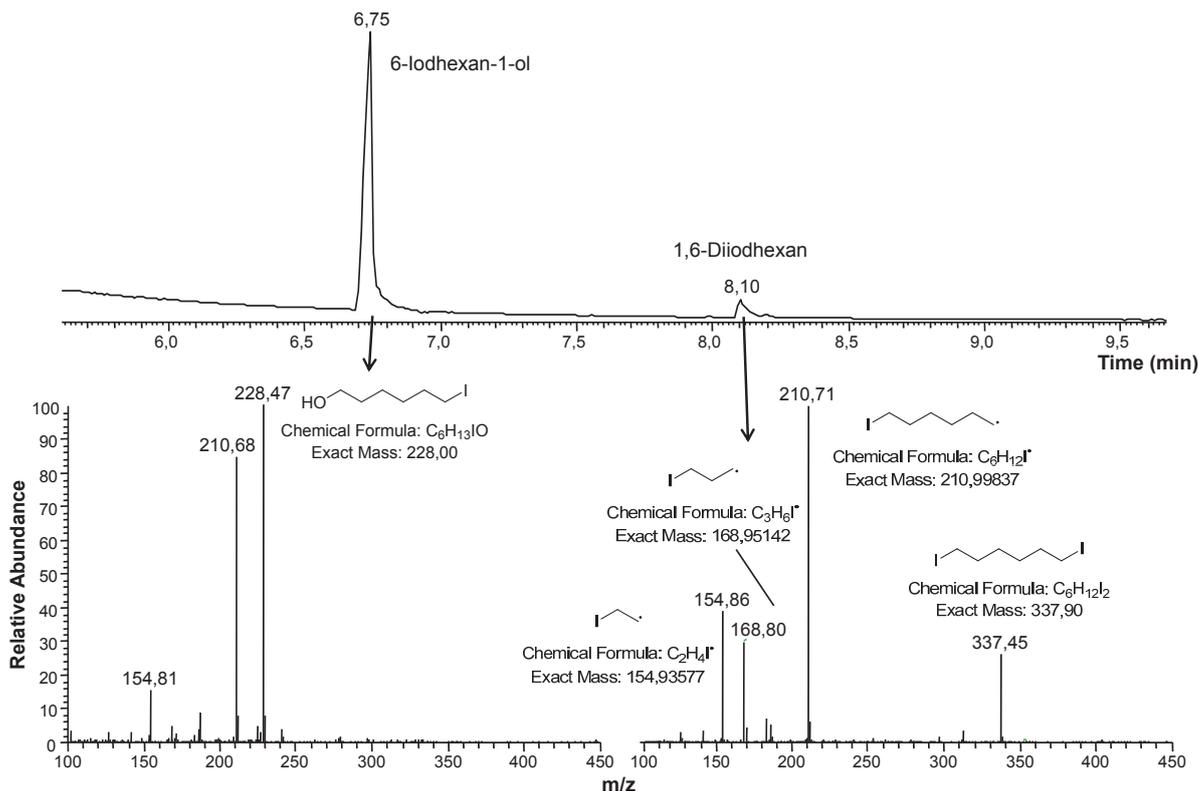


Abbildung 5.12: Totalionenchromatogramm und extrahierte Massenspektren des Produktsignals der GC-MS-Messungen der Reaktionslösung nach der Iodierung des Hexandiols.

in diesem Falle werden nur zwei Reaktionsprodukte gefunden. Während es sich bei der Verbindung mit einer Retentionszeit von 6,75 min und einer Hauptmasse von 228 Da um das Produkt handelt, stammt das Signal bei 8,10 min von einer Überreaktion zu 1,6-Diiodhexan, wie das zugehörige Massenspektrum (unten rechts) belegt. Deutlich sind hier die Signale der Verbindung selbst bei 338 Da, sowie charakteristische Fragmente zu sehen. Im Gegensatz zur Synthese des Bromhexanols verläuft diese Reaktion offenbar deutlich selektiver, so dass selbst das Rohprodukt ohne Aufreinigung zum größten Teil aus Iodhexanol besteht. Dies hat den entscheidenden Vorteil, dass praktisch keine Aufreinigung notwendig ist. Zusätzlich eignen sich Iodalkane und verwandte Verbindungen i.A. besser für Kreuzkupplungen, als die analogen Brom- oder gar Chloralkane.

Gerade da sich das Iod aber als gute Abgangsgruppe darstellt, ist diese Verbindung auch weniger stabil. So kann es hier leichter z.B. zu intramolekularen Umlagerungen kommen, besonders wenn nukleophile Gruppen wie im Falle des Iodhexanols vorhanden sind. Im Falle höherer Temperaturen, oder dem Vorhandensein z.B. starker Basen kann es so zum ungewollten Verlust des Iodatoms und unerwünschten Nebenreaktionen, bzw. Nebenprodukten kommen. Trotz dieser möglichen Probleme bietet sich das einfach zu synthetisierende Iodhexanol als Edukt für weitere Reaktionsschritte an.

5.2.3 Umsetzung von 6-Iodhexan-1-ol mit Deoxofluor

Um ein in Abbildung 5.10 gezeigtes Fluorhaloalkan zu synthetisieren, bietet sich die Umsetzung eines Haloalkohols mit dem bereits erprobten Deoxofluor an. Aus diesem Grunde wurde das synthetisierte 6-Iodhexan-1-ol mit Deoxofluor umgesetzt, um das entsprechende 1-Fluor-6-iodhexan zu erhalten. Abbildung 5.13 zeigt das Massenchromatogramm der Reaktionslösung. In diesem Falle kann nur eine Substanz eindeutig erfasst werden. Das

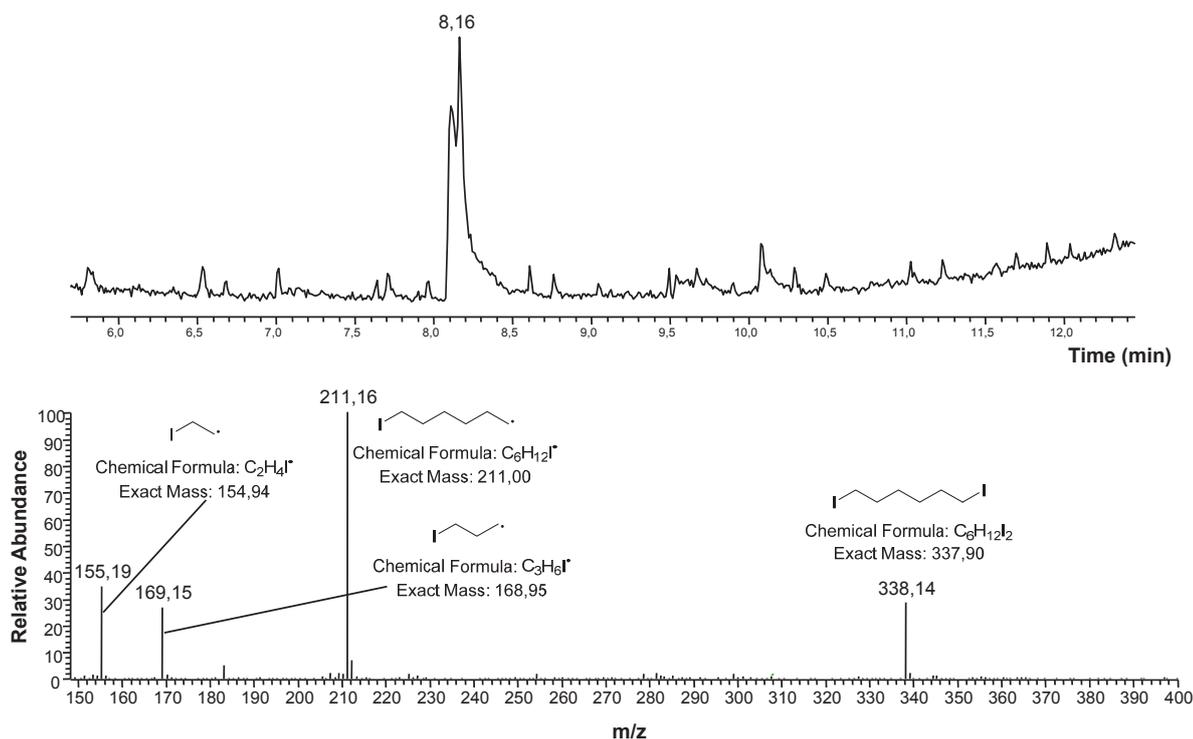


Abbildung 5.13: Totalionenchromatogramm und extrahiertes Massenspektrum des Produktsignals der GC-MS-Messungen der Reaktionslösung nach Umsetzung von 6-Iodhexan-1-ol mit Deoxofluor.

Signal bei 8,16 min wird laut seiner Retentionszeit und des zugehörigen Massenspektrums ausschließlich von Diiodhexan erzeugt. Zum Vergleich kann das entsprechende

Massenspektrum aus Abbildung 5.12 herangezogen werden. Es liegt nahe, dass es sich dabei weniger um ein Nebenprodukt der Umsetzung mit Deoxoffluor, als vielmehr um Überreste des vorangegangenen Syntheseschrittes handelt. Weitere Produkte sind nicht identifizierbar. Möglicherweise hat hier eine Zersetzung des Iodhexanols unter Verlust des Iodatoms stattgefunden. Die resultierenden Verbindungen würden auf Grund ihrer geringen Masse, der hohen Verdampfbarkeit und damit verbundenen geringen Retentionszeit gaschromatographisch vermutlich kaum erfassbar sein. Dafür spricht weiterhin eine deutliche Farbänderung der Reaktionslösung ins Violette, die vermutlich durch die Freisetzung elementaren Iod verursacht wurde. Obwohl Deoxoffluor als relativ mildes Fluorierungsmittel gilt, sind die Reaktionsbedingungen offenbar nicht für iodsubstituierte Verbindungen geeignet.

5.2.4 Umsetzung von 1,6-Dibromhexan mit Silbertetrafluoroborat

Eine weitere Möglichkeit gemischt halogenierte Alkane zu erzeugen, beruht auf einem Brom-Fluoraustausch. Dabei wird ein Bromalkan mit Silbertetrafluoroborat umgesetzt. Auf diese Weise wurden von HITTICH unter anderem auf Cyclobutan basierende Bromfluoralkane synthetisiert [76]. Abbildung 5.14 zeigt das Massenchromatogramm der Umsetzung von 1,6-Dibromhexan mit Silbertetrafluoroborat (AgBF_4). Es zeigt sich deutlich, dass keine Reaktion stattgefunden hat. Es wird nur eine Verbindung gefunden, bei der es sich eindeutig um das eingesetzte Dibromhexan handelt, wie das bereits bekannte Massenspektrum belegt. Da der geplante Halogenaustausch erwartungsgemäß sehr schnell stattfindet, wurde zunächst bei einer Temperatur von -78 °C gearbeitet. Weitere Versuche bei höheren Temperaturen lieferten allerdings keine abweichenden Ergebnisse. Eine Erwärmung der Reaktionslösung führte zu einem Ausfall von Silberbromid, jedoch wurde auch hier größtenteils Dibromhexan mit geringen Mengen Difluorhexan als Nebenprodukt gefunden. Eine Bildung des gewünschten Bromfluorhexans konnte in keinem Fall beobachtet werden.

Im Falle einer erfolgreichen Umsetzung wäre allerdings eine ähnlich selektive Reaktion wie bei der Synthese des Iodhexanols notwendig gewesen. Bei einem nur teilweisen Gelingen der Umsetzung dagegen hätte die Auftrennung der Produkte vermutlich einen erheblichen Aufwand nötig gemacht, da sich die verschiedenen halogenierten Alkane in ihrem chemischen und physikalischen Eigenschaften nur wenig unterscheiden. So wäre eine klassische Destillation, genauso wie eine Auftrennung mit chromatographischen Mitteln problematisch gewesen.

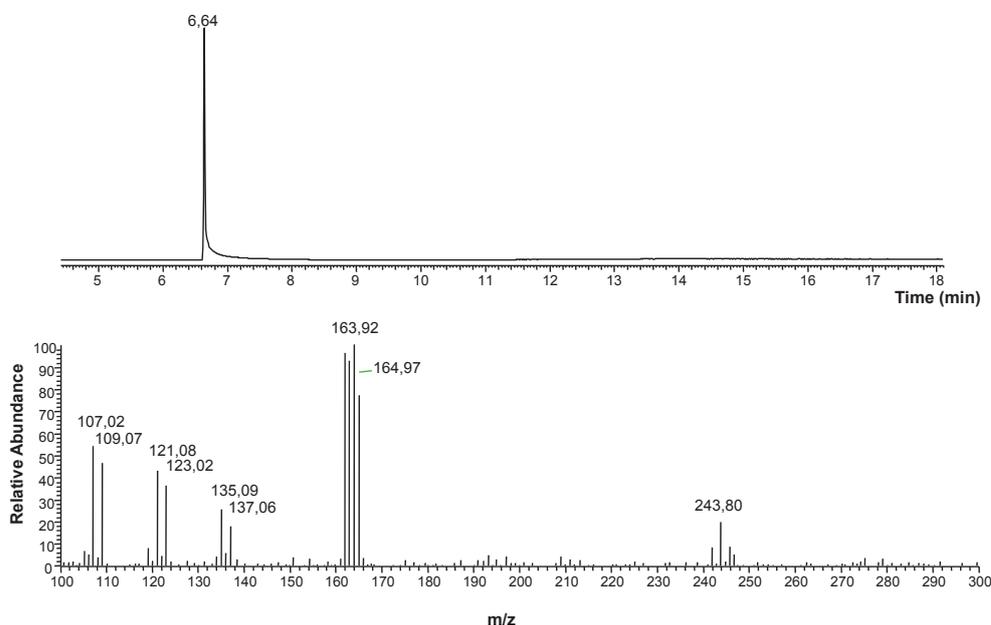


Abbildung 5.14: Totalionenchromatogramm und extrahiertes Massenspektrum der Umsetzung von 1,6-Dibromhexan mit Silbertetrafluoroborat.

5.2.5 Kreuzkupplung von Dibenzothiophen-4-boronsäure **5** mit 6-Bromhexan-1-ol und 6-Iodhexan-1-ol

Da die Synthese von Brom- bzw. Iodfluoralkanen nicht erfolgreich war, wurde als letzter Schritt des in 5.2 a) gezeigten Schemas der Versuch einer SUZUKI-Kreuzkupplung unter direkter Verwendung der beiden synthetisierten Haloalkanole unternommen. Als Katalysator wurden 3 mol% des etablierten Tetrakis(triphenylphosphin)palladiums eingesetzt. In Abbildung 5.15 ist das erwartete Syntheseprodukt **6**, sowie einige der Fragmente gezeigt, die normalerweise in der Massenspektrometrie sichtbar sind. Besonders die beiden rechts gezeigten Fragmente sind bei einfach substituierten Dibenzothiophenen für die Elektronenstoßionisation äußerst typisch.

Die Abbildungen 5.16 und 5.17 zeigen die Massenchromatogramme der Reaktionen von Boronsäure **5** mit Brom- bzw. Iodhexanol. Im Wesentlichen sind die Totalionenchromatogramme, sowie die zugehörigen Massenspektren für beide Umsetzungen identisch. In beiden Fällen werden zwei Signale gefunden mit den Retentionszeiten von ca. 9,7 min und 14,4 min. Sowohl die Retentionszeit, als auch das zugehörige Massenspektrum der

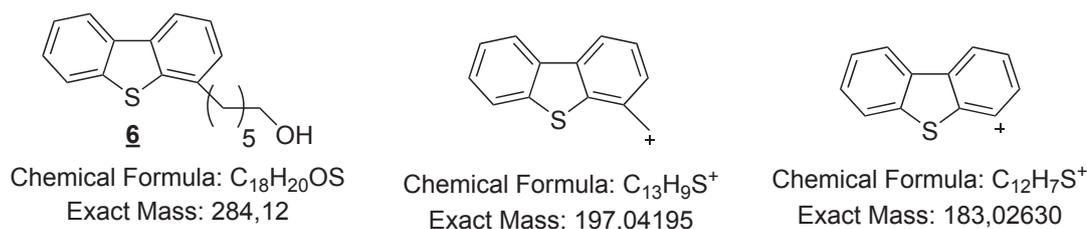


Abbildung 5.15: Syntheprodukt und einige der in der massenspektrometrischen Untersuchung erwarteten Fragmente.

Signale bei 9,7 min deuten auf Dibenzothiophen hin. Möglicherweise handelt es sich dabei allerdings nicht um reines Dibenzothiophen, das als solches in der Probe vorliegt, sondern um die thermisch oder hydrolytisch zersetzte Boronsäure. Angesichts der relativ hohen Temperaturen in der GC von deutlich über 200 °C und möglicher Reaktionen des Analyten vor allem mit nicht vollständig desaktivierten Silanolgruppen auf der stationären Phase der GC-Trennsäule, sowie möglichem Kontakt mit metallischen Bauteilen, ist eine Zersetzung der Boronsäure durchaus zu erwarten. Als Hauptzersetzungsprodukt bliebe in diesem Falle vor allem das sehr beständige Dibenzothiophen, das hier detektiert wird. Von deutlichem größerem Interesse sind die Signale bei 13,4 min, deren Massenspektren

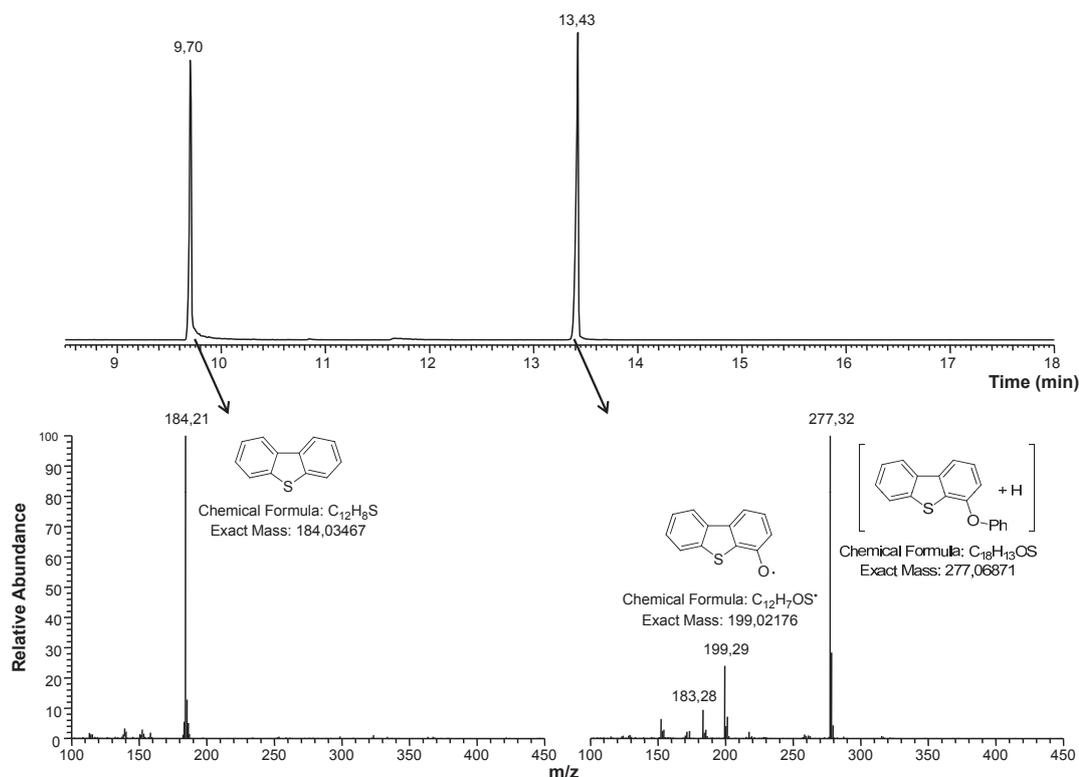


Abbildung 5.16: Totalionenchromatogramm und Massenspektren der Reaktionsprodukte nach der Umsetzung der Dibenzothiophen-4-boronsäure **5** mit 6-Bromhexan-1-ol.

jeweils unten rechts dargestellt sind. Als Hauptsignal wird hier eine Masse von 277 Da gefunden, die deutlich unter der erwarteten Produktmasse von 284 Da liegt. Auch von den erwarteten Fragmenten wird nur das Radikalkation des Dibenzothiophens mit einer Masse von 183 Da detektiert. Dies deutet bereits darauf hin, dass die Kreuzkupplung in der gewünschten Form nicht abgelaufen ist, jedoch trotzdem ein monosubstituiertes Dibenzothiophen vorliegt. Schließlich findet sich bei beiden Umsetzungen ein weiteres Massenfragment bei 199 Da. Angesichts der verwendeten Edukte handelt sich hierbei mit

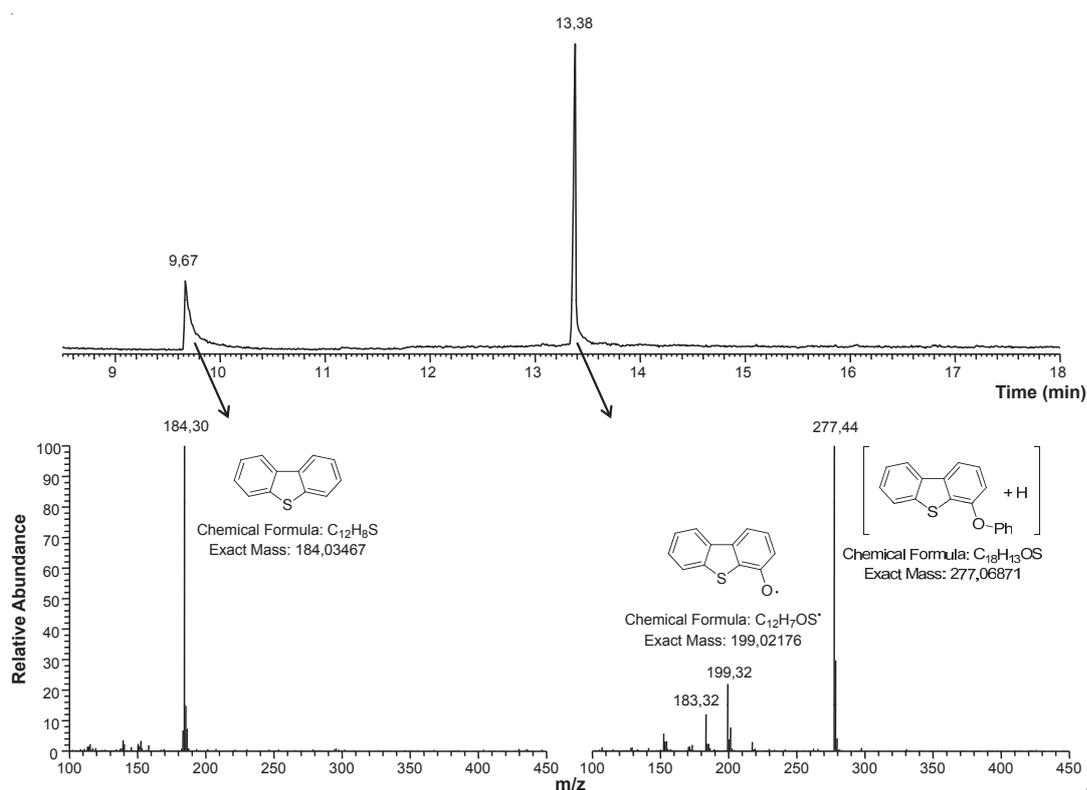


Abbildung 5.17: Totalionenchromatogramm und Massenspektren der Reaktionsprodukte nach der Umsetzung der Dibenzothiophen-4-boronsäure **5** mit 6-Iodhexan-1-ol.

großer Wahrscheinlichkeit um das in den Abbildungen gezeigte Hydroxyradikal. Bestätigt wird diese Annahme durch die gefundene Hauptmasse, die zu der eines Phenylethers des Dibenzothiophens passt, sowie das völlige Fehlen weiterer Fragmente im Massenbereich zwischen 183 Da und 284 Da, die bei Vorhandensein einer Alkylkette zu erwarten wären. Die Bildung eines derartigen Reaktionsproduktes ist durchaus denkbar, da Phenylgruppen in Form des verwendeten Katalysators zur Verfügung standen. Hinzu kommt, dass in beiden Fällen keinerlei Überreste der eingesetzten Haloalkanole zu finden sind. Dies deutet darauf hin, dass die bereits vermutete Instabilität dieser Verbindungen, besonders bei Einsatz von Basen, wie sie für diese Kreuzkupplung notwendig sind, tatsäch-

lich zu deren Zersetzung führt. Dies würde wiederum dazu führen, dass bereits der erste Schritt des Katalysezyklus, die oxidative Addition des Haloalkans bzw. -alkanols an den Palladiumkomplex, nicht stattfindet. Nach der Addition des Dibenzothiophens an den Palladiumkomplex fehlt dann der eigentliche Reaktionspartner, so dass die angestrebte Kreuzkupplung nicht mehr stattfinden kann. Den Literaturangaben von MIYAUURA (s.o.) folgend, war in der Reaktionslösung ein beträchtlicher Wasseranteil vorhanden, der die Bildung des 4-Hydroxy-DBT bzw. des entsprechenden Phenylethers plausibel macht. Hinzu kommt die Beobachtung, dass sich während der Reaktion ein Metallspiegel auf der Oberfläche des Reaktionsgefäßes abschied, der vermutlich von elementarem Palladium stammt, was auf die Zerstörung des Katalysators hindeutet. Die Tatsache, dass mit beiden Haloalkanolen das exakt gleiche Ergebnis erzielt wird, untermauert die Hypothese, dass sich derartige Substanzen als Edukte für diese Kreuzkupplung nicht eignen und sich vermutlich frühzeitig während der Reaktion zersetzen.

Demnach muss auf Grund der vorliegenden Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass der angestrebte Syntheseweg über eine SUZUKI-Kupplung in dieser Form nicht durchführbar ist.

5.3 Zusammenfassung

Die in Abschnitt 5.1 diskutierte Synthese eines fluoralkylsubstituierten Dibenzothiophens mit einem Fluoratom in benzyllischer Stellung gelingt mit vergleichsweise einfachen Mitteln. Die einzelnen Syntheseschritte, ausgehend von einer FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung zu einem benzyllischen Keton, mit anschließender Reduktion zum entsprechenden Alkohol und dem abschließenden Sauerstoff-Fluoraustausch verlaufen zwar nicht mit hohen Ausbeuten, jedoch mit hohen Selektivitäten. Dazu kommt die einfache Durchführbarkeit der Synthesen und der geringe Kostenfaktor der eingesetzten Edukte und Reagenzien. Da die notwendigen Substanzmengen für den Einsatz als analytischer Standard, besonders in der Massenspektrometrie, sehr gering sind, ist eine hohe Ausbeute in diesem Falle nicht relevant. Entscheidend ist hier vor Allem eine hohe Reinheit der Reaktionsprodukte, bzw. die Möglichkeit einer einfachen Aufreinigung, sowie die möglichst einfache Durchführbarkeit in wenigen Schritten und ohne großen apparativen Aufwand. Unter diesen Gesichtspunkten ist die angestrebte Synthese der fluorierten Standardverbindung **4** erfolgreich durchgeführt worden. Problematisch bleibt die Auftrennung der drei gefundenen Isomere und vor allem deren Abtrennung von den Nebenprodukten der Fluorierungsreaktion (Vgl. Abb. 5.9). Diese ist zwar für den eigentlich angestrebten Einsatz als rein massenspektrometrischer Standard nicht notwendig, jedoch würden

die leicht unterschiedlichen Retentionszeiten der Isomere ihren Nutzen für die Kopplung mit chromatographischen Trennmethode deutlich verringern. Wie bereits diskutiert, ist dieser Reinigungsschritt vermutlich aber grundsätzlich möglich, wenn auch mit einem hier nicht für notwendig befundenen Zeitaufwand verbunden. Da sich auf dem beschriebenen Wege prinzipiell beliebig viele Substanzen mit unterschiedlich langen Alkylketten herstellen lassen, ist dieser Syntheseweg geeignet, z.B. eine homologe Reihe von fluorierten Standardverbindungen für die Massenspektrometrie darzustellen, mit denen sich ein weiterer Massenbereich abdecken lässt. Hinzu kommt, dass die entwickelte Synthese natürlich nicht auf Dibenzothiophene beschränkt ist, sondern auf nahezu beliebige aromatische Verbindungen erweitert werden kann. So sind auf diesem Wege auch entsprechende Benzothiophene oder höher kondensierte thiophenische Verbindungen zugänglich.

Eine Synthese der Verbindung **4** analogen substituierten DBT, bei dem sich das Fluoratom am Ende einer Alkylkette befindet, war nicht erfolgreich. Hauptgrund hierfür ist vermutlich die fehlgeschlagene Synthese der in Abbildung 5.10 b) gezeigten, asymmetrischen Fluorhaloalkane. Während entsprechende Haloalkanole, besonders das 6-Iodhexan-1-ol, mit relativ einfachen Mitteln dargestellt werden können, gelingt die Deoxofluorierung dieser Verbindung nicht. Auch die Darstellung eines Bromfluoralkans aus einem Dibromalkan nach HITTICH blieb ohne Erfolg. Laut Literaturangaben wäre es zwar für bestimmte Substrate möglich, auch einen iodierten Alkohol in einer Kreuzkupplung umzusetzen, jedoch erstreckt sich dieser Syntheseweg offensichtlich nicht auf das hier verwendete Iodhexanol. Eine letzte Möglichkeit, ein geeignetes Synthon für die Kreuzkupplung zu gewinnen, wäre möglicherweise die Umsetzung des 6-Bromhexan-1-ols mit Deoxofluor, wobei zuvor eine relativ zeitaufwendige destillative Aufreinigung notwendig wäre, um das in größeren Mengen vorhandene 1,6-Dibromhexan abzutrennen. Ohne diesen Schritt würden bei der Kupplungsreaktion sehr wahrscheinlich unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Auch ist es fraglich, ob die Deoxofluorierung in diesem Falle erfolgreicher verlaufen würde als bei 6-Iodhexan-1-ol, da beide Verbindungen offenbar sehr ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen. Aus diesem Grunde wurde die entsprechende Synthese nicht mehr durchgeführt.

Grundsätzlich erscheint die zunächst naheliegende Synthese der diskutierten Verbindungen mittels Kreuzkupplung auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nicht sinnvoll. Unabhängig von der genauen Art der Kupplungsreaktion bleibt im Normalfall das entscheidende Problem, dass asymmetrische Substrate benötigt werden, die ihrerseits nur schwer zugänglich und kaum kommerziell erhältlich sind. Hinzu kommen die speziellen Beschränkungen der Fluorchemie, die viele konventionelle Reaktionen ausschließt,

welche für andere Halogene problemlos möglich wären. Weitere grundsätzliche Synthesewege für substituierte Dibenzothiophene sind zwar literaturbekannt, jedoch erfordern sie ebenfalls eine sehr begrenzte Auswahl an Edukten, die im vorliegenden Falle nicht kommerziell erhältlich sind und bedürfen eines entsprechenden experimentellen Aufwandes [14, 77].

Da die vorliegende Arbeit allerdings einen analytisch chemischen Schwerpunkt hat, wurden weitere Syntheseveruche aus Zeitgründen nicht mehr unternommen.

6 Untersuchungen zur Derivatisierung und massenspektrometrischen Analyse thiophenischer Verbindungen und weiterer polyzyklischer Aromaten

Wie in Kapitel 2 erwähnt, spielt die Derivatisierung schwefelhaltiger Verbindungen, i.A. durch Alkylierung am Schwefelatom zur Erzeugung von Sulfoniumionen, in der Erdöl-analytik eine wichtige Rolle. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung dieser Derivatisierungsreaktionen. Im Folgenden werden die Einflüsse unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und Alkylierungsreagenzien verglichen, sowie die Kinetik der Derivatisierungsreaktion untersucht und eine Optimierung der Reaktionsbedingungen, besonders im Hinblick auf die Reaktionsdauer angestrebt.

Des Weiteren werden massenspektrometrische Untersuchungen zur Stabilität der erzeugten Sulfoniumionen und deren Verhalten in der Elektrosprayionisation (ESI) diskutiert. Von besonderem Interesse sind dabei die unterschiedlichen Parameter von Elektrosprayionenquellen und deren Auswirkungen auf die Ionenausbeuten bzw. gemessenen Signalintensitäten der Analyten, da diese Intensitäten häufig die Basis der visuellen Repräsentation und Interpretation hochauflösender Massendaten darstellen.

Grundsätzlich sollen durch diese Untersuchungen die zwei wesentlichen Fragen geklärt werden, ob erstens die Derivatisierungsreaktion selbst quantitativ verläuft und zweitens die massenspektrometrisch ermittelten Signalintensitäten mit den tatsächlichen Konzentrationen der Analyten in einer Probe korrelieren. Nur wenn diese beiden Bedingungen erfüllt sind, sind problemlos Rückschlüsse auf die Probenbeschaffenheit auf Basis dieser Untersuchungsmethodik überhaupt möglich.

6.1 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs verschiedener Alkylierungsreaktionen wurde NMR-Spektroskopie eingesetzt. Hauptsächlich wurde hierzu der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von methylierten und nicht methylierten Verbindungen genutzt. Dazu wurde zunächst die Eignung des eingesetzten NMR-Spektrometers für analytische Zwecke überprüft. Im Folgenden wurde der zeitliche Verlauf und die Vollständigkeit von S-methylierungen analysiert. Es wurden zudem unterschiedliche thiophenische, sowie weitere schwefelhaltige Verbindungen untersucht. Zusätzlich fanden Messungen an einigen nicht heterozyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen statt. Schließlich wurde ein Vergleich unterschiedlicher Alkyljodide und verschiedener Silbersalze als Alkylierungsreagenzien durchgeführt.

6.1.1 Genauigkeit der NMR-Messungen

Da in den späteren Experimenten die NMR-Spektroskopie zu analytischen Zwecken eingesetzt wurde, sollte zunächst ermittelt werden, inwiefern das verwendete NMR-Spektrometer für quantitative ^1H -NMR-Messungen geeignet ist. Um die Empfindlichkeit des Gerätes abschätzen zu können, wurde eine definierte Menge Dibenzothiophen, stellvertretend für andere schwefelhaltige Verbindungen, exakt abgemessen, in die entsprechende Methylthiopheniumverbindung überführt und mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurden dann zwei weitere Messungen unter Zugabe von 1% und schließlich 5% reinen, nicht methylierten Dibenzothiophens durchgeführt, um die Erfassungsgrenze für eventuell nicht umgesetzte Thiophene abzuschätzen. Die entsprechenden Messungen im direkten Vergleich sind in Abbildung 6.1 gezeigt. Das Spektrum des reinen

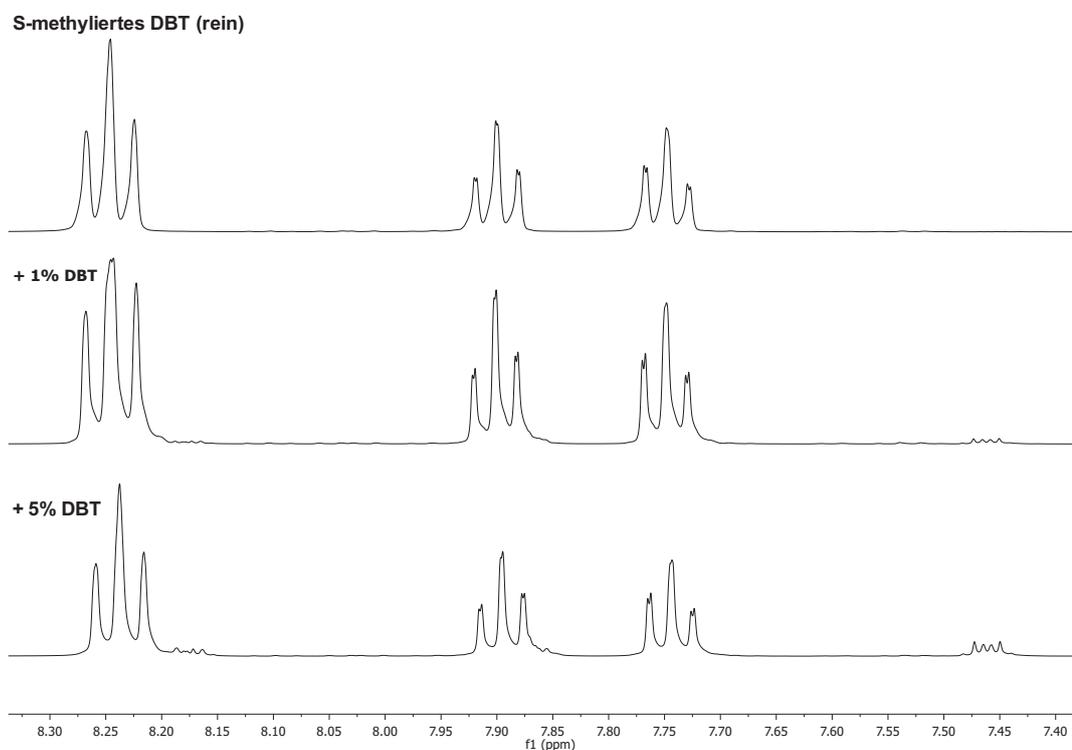


Abbildung 6.1: ^1H -NMR-Spektren zur Bestimmung der Messgenauigkeit des NMR-Spektrometers. Reines Methylthiopheniumtetrafluoroborat (oben) und unter Zugabe von 1% (Mitte) und 5% (unten) nicht methylierten Dibenzothiophens.

Methylthiopheniumsalzes zeigt die typischen Multipletts, die für diese Verbindung erwartet werden. Eine genauere Betrachtung der Reaktion findet sich in Abschnitt 6.1.2. Bereits bei Zugabe von nur 1% nicht methylierten Dibenzothiophens ist dessen typisches Multiplett bei einer chemischen Verschiebung um 7,45 ppm für die 4 Wasserstoffatome in 2- und 3-, sowie 7- und 8-Position erkennbar (Vgl. Anhang Abb. 8.3). Bei Erhöhung

des DBT-Anteils auf 5% werden auch die beiden weiteren Multipletts bei ca. 7,9 ppm und 8,2 ppm sichtbar, hier jedoch teilweise verdeckt von den entsprechenden Signalen des Thiopheniumions. Zudem wurde hier eine relativ geringe Vergrößerung der Intensitätsachse gewählt, so dass auch die größten Signale noch vollständig im Bildausschnitt liegen. Wird eine entsprechend deutlich höhere Vergrößerung gewählt, zeigt sich, dass die scheinbar kleinen Signale des reinen DBT problemlos erfasst werden, und weit über dem Hintergrundrauschen liegen. Nutzt man die Integrale der insgesamt 8 Protonen des Thiopheniumsalzes als Referenz und setzt das Integral um 7.5 ppm dazu ins Verhältnis, erhält man einen DBT-Anteil von ca. 1,5% bzw. 7%.

Trotz des relativ großen Fehlers bei der Quantifizierung, liegt die reine Erfassungsgrenze der Messmethode hier trotzdem deutlich unterhalb von 1%, was bei der insgesamt eingesetzten Substanzmenge von 100 mg einer absoluten Erfassungsgrenze von maximal 1 mg entspricht. Damit ist diese Untersuchungsmethode auch für die vorgesehenen (halb-)quantitativen Messungen hervorragend geeignet, bzw. wäre so im Umkehrschluss eine auch nur 99%-ige Umsetzung einer thiophenischen Verbindung bereits als unvollständig nachweisbar.

6.1.2 Reaktionskinetik von S-methylierungen

Zur Untersuchung der Reaktionskinetik wurden zunächst Dibenzothiophen und Diphenylsulfid entsprechend der in Abschnitt 9.2 beschriebenen Derivatisierung umgesetzt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Am Beispiel des Dibenzothiophens wird im Folgenden der Reaktionsverlauf diskutiert. Dazu ist in Abbildung 6.2 das ^1H -NMR-Spektrum des entsprechenden S-Methylthiopheniumtetrafluoroborates dargestellt. Gegenüber einem unter den gleichen Bedingungen aufgenommenen Spektrum reinen Dibenzothiophens (Anhang, Abb. 8.3) zeigen sich deutliche Veränderungen. Neben einigen kleineren Signalen, die vermutlich von Verunreinigungen der Lösungsmittel stammen, ist vor allem das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 3,54 ppm von Interesse. Hierbei handelt es sich um das Signal, das von den drei Protonen der am Schwefelatom eingeführten Methylgruppe verursacht wird. Gegenüber einer an einem Kohlenwasserstoffgerüst substituierten Methylgruppe liegt hier eine deutliche Tieffeldverschiebung bis beinahe in den olefinischen Bereich des Spektrums vor, was die starke Entschirmung durch die benachbarte positive Ladung verdeutlicht. Dieses Ergebnis stimmt mit Untersuchungen von VALENZUELA et al. an *para*-Tolylsulfoniumsalzen überein [78]. Normiert man das Integral dieser Methylgruppe auf einen Wert von 3, ergibt sich wie erwartet ein Integral von insgesamt 8 Protonen für den aromatischen Bereich. Gegenüber den Messungen des nicht methylierten DBT hat dabei eine deutliche Multiplettaufspaltung

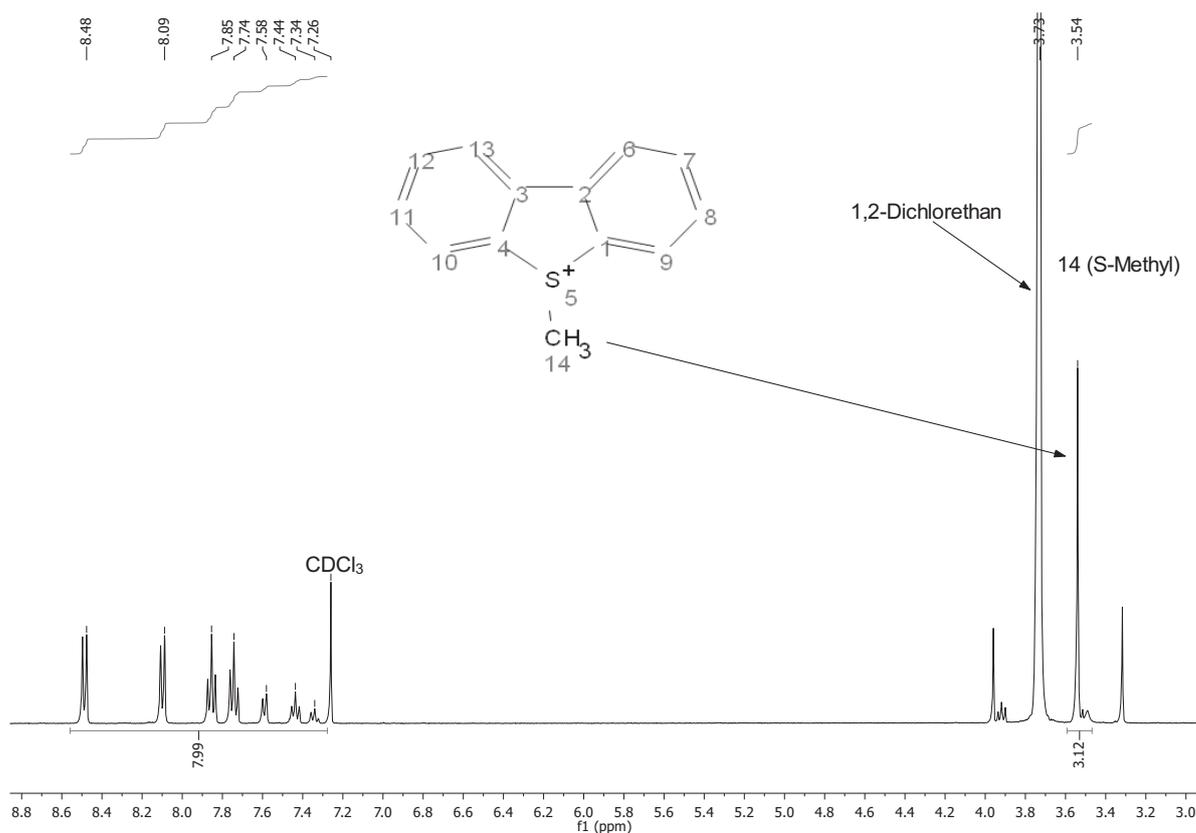


Abbildung 6.2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der S-Methylierung von Dibenzothiophen mit Iodmethan direkt nach Beginn der Reaktion.

stattgefunden (Vgl. Abb. 8.4). Signale des Eduktes sind nicht mehr nachweisbar. Damit kann die Umsetzung innerhalb weniger Minuten als quantitativ betrachtet werden, da die Entnahme der Probe für die gezeigte Messung innerhalb weniger Sekunden nach dem Beginn der Reaktion erfolgte. Auch unter Berücksichtigung der nachfolgenden Aufarbeitung vergingen bis zum vollständigen Entfernen des Lösungsmittels und des Iodmethans unter vermindertem Druck und damit dem Ende der Methylierungsreaktion nur wenige Minuten. Der weitere Verlauf der Reaktion wurde über einen Zeitraum von 24 h durch die Entnahme weiterer Proben beobachtet (Anhang, Abb. 8.5). Es zeigt sich keine weitere signifikante Änderung der Integrale oder der Multipllettstrukturen. Leichte Schwankungen ergeben sich in den relativen Intensitäten der 1,2-Dichlorethan- bzw. Dichlormethansignale, was auf leichte Unterschiede in der Vollständigkeit der Entfernung der Lösungsmittel nach der Probenentnahme zurückzuführen ist. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von ACHESON und HARRISON, die in der 1970er Jahren sehr umfangreiche Studien zu Synthese und Verhalten von Thiopheniumsalsen durchgeführt haben wird eine Reaktionszeit von maximal einer Stunde als völlig ausreichend betrach-

tet und im weiteren Verlauf der Arbeit angewendet [79]. Auch die damals vorgeschlagene Eiskühlung der Reaktion, auf die hier verzichtet wurde, erscheint nicht notwendig.

Ergänzend wurden Methylierungsversuche mit Iodmethan und Silberhexafluorophosphat (AgPF_6), sowie mit dem ebenfalls verbreiteten Trimethyloxoniumtetrafluoroborat unternommen, um mögliche Unterschiede des Reaktionsverhaltens durch andere Gegenionen, bzw. ein anderes Alkylierungsreagenz zu erfassen. Das NMR-Spektrum der Reaktion mit Iodmethan/ AgPF_6 (Anhang, Abb. 8.6) zeigt nach einer Reaktionszeit von einer Stunde eine vollständige Umsetzung ohne erkennbare Nebenprodukte. Damit zeigt sich AgPF_6 als ähnlich gutes Hilfsreagenz wie AgBF_4 zur Aktivierung des Iodmethans. Zusätzlich ist Letzteres in den meisten Lösungsmitteln kaum bis gar nicht löslich. Aus diesem Grunde wird i.A. das als äußerst gesundheitsschädlich und krebserregend eingestufte 1,2-Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet. AgPF_6 dagegen löst sich problemlos z.B. auch in dem weit weniger bedenklichen Dichlormethan oder Chloroform. Nachteile des Hexafluorophosphates sind allerdings seine gegenüber AgBF_4 noch stärker ausgebildete hygroskopische Wirkung und der deutlich höhere Beschaffungspreis.

Abbildung 8.7 zeigt eine Serie von NMR-Spektren, die den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von DBT mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat verfolgt. Die Reaktion verläuft deutlich langsamer, als bei den bisher gezeigten Methylierungsreagenzien. Erst nach 24 h sind Veränderungen der Probe erkennbar. So zeigt sich das für Methylsulfoniumionen typische Signal um 3,5 ppm, sowie das Erscheinen der tieffeldverschobenen Multipletts der aromatischen Protonen. Setzt man die Signale im aromatischen Verschiebungsbereich ins Verhältnis, ergibt sich allerdings eine Umsetzung von nur etwa 15%.

Schließlich wurde die Methylierungsreaktion mit Iodmethan/ AgBF_4 und Trimethyloxoniumtetrafluoroborat am Beispiel einer sulfidischen Verbindung untersucht, da Sulfide ebenfalls in fossilen Brennstoffen vertreten sind und durch die Derivatisierung zwangsläufig mit erfasst werden. Sollte deren Umsetzung nicht vollständig sein, ergäben sich daraus ähnliche Probleme wie im Fall der thiophenischen Verbindungen. Die Abbildungen 8.8 und 8.9 zeigen den zeitlichen Verlauf dieser beiden Reaktionen. Ähnlich der Umsetzung von DBT mit Iodmethan verläuft die Methylierung auch für das verwendete Diphenylsulfid innerhalb kürzester Zeit vollständig. Es sind im Reaktionsverlauf keine weiteren Änderungen in den Integralen der Methylsulfoniumgruppen und der aromatischen Protonen erkennbar. Die Umsetzung mit Trimethyloxonium zeigt dagegen eine deutliche langsamere Umwandlung, die auch nach 24 h nur zu ca. 95% abgeschlossen ist. Damit lassen sich sulfidische Verbindungen insgesamt leichter methylieren als thiophenische,

wobei sich dieser Unterschied erst bei schwächeren Methylierungsmitteln wie Trimethyloxonium bemerkbar macht. Zusätzlich sollten Trimethyloxoniumsalze möglichst unter Schutzgas gehandhabt werden, da sie äußerst hygroskopisch sind. Dies erschwert auch die längerfristige Lagerung und lässt sie, neben der unvollständigen Umsetzung als ungeeignete Kandidaten für den analytisch chemischen Einsatz erscheinen.

Da in dieser Arbeit fluorsubstituierte DBT als Standardsubstanzen synthetisiert wurden, wurde exemplarisch auch eine Methylierungsreaktion an 2-Fluordibenzothiophen durchgeführt. Hiermit sollte überprüft werden, ob sich ein Fluorsubstituent, der direkt mit dem aromatischen Grundgerüst eines Thiophens verknüpft ist, sich auf die Derivatisierungsreaktion auswirkt. Ist das für ein direkt fluoriertes DBT nicht der Fall, so ist eine Beeinflussung der in Kapitel 5 vorgestellten Verbindungen ebenfalls sehr unwahrscheinlich. Wie in allen anderen untersuchten Fällen, findet auch hier eine vollständige Umsetzung des Eduktes innerhalb kürzester Zeit statt. Das Signal der erzeugten Methylthiopheniumgruppe kann bei einer chemischen Verschiebung von 3,32 ppm beobachtet werden. Das in Abbildung 6.3 gezeigte Spektrum stammt aus der Methylierungsreaktion

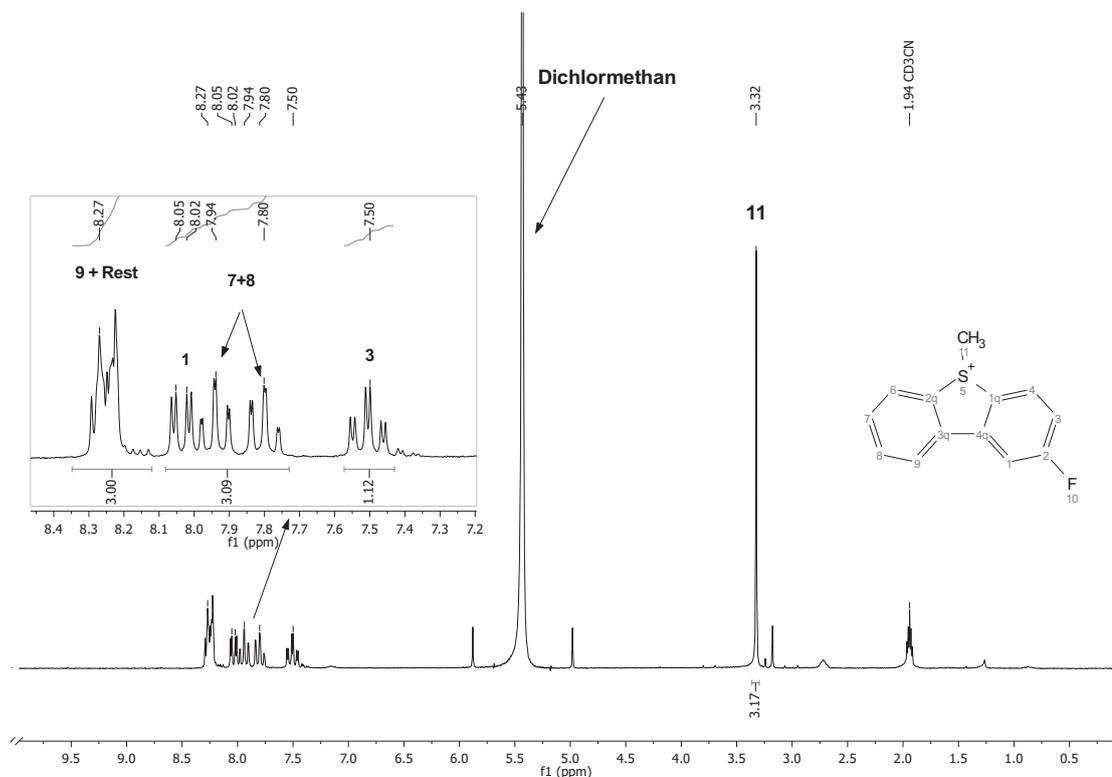


Abbildung 6.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der S-methylierung von 2-Fluordibenzothiophen mit Iodmethan und AgBF_4 .

des 2-Fluordibenzothiophens mit Iodmethan und Silbertetrafluoroborat und wurde nach einer Reaktionsdauer von einer Stunde aufgenommen. Setzt man das entsprechende Integral auf 3, lassen sich im aromatischen Verschiebungsbereich insgesamt die erwarteten 7 Protonen finden. Abgesehen von zu erwartenden leichten Änderungen der chemischen Verschiebungen ergibt sich kein Unterschied zu nichtfluoriertem DBT. Das Fluoratom hat trotz seiner Position direkt am aromatischen System und seiner Eigenschaften als elektronenziehende Gruppe keinen offensichtlichen Einfluss auf die verwendete Derivatisierungsreaktion.

6.1.3 Methylierung von nicht schwefelhaltigen polyzyklischen Aromaten (PAH)

Im aromatischen Anteil fossiler Brennstoffe sind neben den heterozyklischen Verbindungen auch beträchtliche Mengen einfacher polyzyklischer Aromaten wie beispielsweise Naphthalin und deren Derivate enthalten. Je nach Vortrennung dieses komplexen Gemisches sind diese Verbindungen auch zum Zeitpunkt der Schwefelanalytik zumindest teilweise noch vorhanden. Aus diesem Grunde wird im Folgenden untersucht, ob und ggf. wie sich die vorgestellte Methylierungsreaktion auch auf diese Verbindungsklasse auswirkt. Zu diesem Zweck wurden Naphthalin und Phenanthren einer Umsetzung mit Iodmethan und Silbertetrafluoroborat unterzogen und der zeitliche Verlauf der Reaktionen mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Ein Spektrum der Umsetzung des Naphthalins nach einer Reaktionszeit von ca. 5 Minuten ist in Abbildung 6.4 gezeigt. Ein Vergleich mit dem Spektrum reinen Naphthalins (Anhang, Abb. 8.10) zeigt deutlich, dass bereits nach kurzer Zeit eine Reaktion stattgefunden hat. Die Vergrößerung des aromatischen Verschiebungsbereichs zeigt neben den mit Ziffern gekennzeichneten Signalen des reinen Naphthalins bereits eine Vielzahl weiterer Multipletts, deren genaue Zuordnung jedoch nicht gelingt. Die auf Naphthalin normierten Integrale zeigen jedoch, dass sich die Umsetzung vermutlich bereits im Bereich einiger Prozent bewegt. Noch deutlicher belegen dies die Signale im aliphatischen Verschiebungsbereich, die im Falle des reinen Naphthalins nicht vorhanden sind. Auch hier zeigt die Vergrößerung bereits relativ komplexe Multiplettstrukturen, aus denen ohne weitere Daten keine Rückschlüsse auf die Reaktionsprodukte gezogen werden kann. Weiterhin ist bei einer Verschiebung von ca. 3,8 ppm ein Singulett sichtbar geworden, wobei sich dieser Wert im Bereich der bereits bekannten Methylthiopheniumgruppen bewegt. Ähnliche Ergebnisse finden sich auch für eine analoge Umsetzung von Phenanthren mit Iodmethan/ AgBF_4 (Abb. 8.11), wobei die Reaktion insgesamt langsamer abzulaufen scheint. Nach einer Reaktionszeit von 4 h sind aber auch in diesem Falle deutliche Reaktionsprodukte erkennbar, die denen

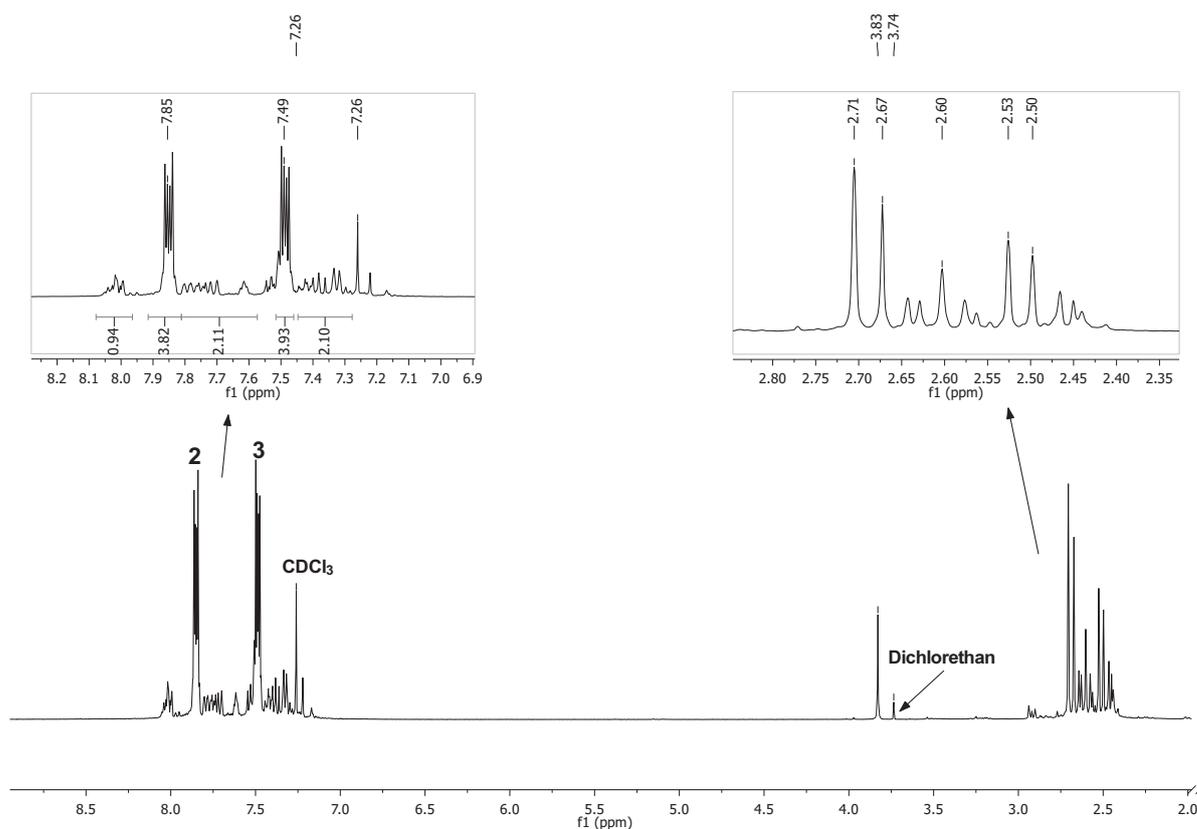


Abbildung 6.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Umsetzung von Naphthalin mit Iodmethan und AgBF_4 nach einer Reaktionszeit von wenigen Minuten.

des Naphthalins ähneln. Auch hier zeigt sich im Verschiebungsbereich zwischen 3,4 ppm und 4,0 ppm ein kleines Signal. Ob hier tatsächlich eine vergleichbare ionische Verbindung vorliegt wie bei den Methylthiopheniumionen, ist allerdings unklar. Ein Indiz dafür ist allerdings die intensive Färbung der ansonsten nahezu farblosen Substanzen nach der Reaktion. Vor allem die Reaktionslösung des Phenanthrens zeigt eine kräftige Blaufärbung, die sich durch die Bildung einfacher Alkylderivate nicht erklären lässt. Zudem verblassen diese Färbungen nach einigen Tagen bei Raumtemperatur wieder, was auf den langsamen Zerfall von Ionen hindeuten könnte. Unabhängig davon, ob hier eine mehr oder weniger stabile ionische Verbindung vorliegt, lassen jedoch die Signale im aliphatischen Bereich darauf schließen, dass es zu einer Alkylierung der PAH gekommen ist. Wie genau diese Reaktion ablaufen könnte, ist bislang nicht geklärt, jedoch bietet sich eine FRIEDEL-CRAFTS-artige Methylierung an, die möglicherweise durch Tetrafluoroborat katalysiert wird. Obwohl es in diesem Falle unter anderem als nur schwach koordinierendes Anion gezielt eingesetzt wird, sind durchaus Verwendungen von Tetrafluoroborat als milde Lewisäure bekannt [80]. So ist es denkbar, dass unter einem Überschuss an

Methylierungsreagenz und dem Fehlen reaktiverer Partner, wie z.B. Thiophenen, eine ausreichende Stabilisierung etwaiger σ -Komplexe der PAH und damit eine vollständige Alkylierungsreaktion stattfindet. Näheren Aufschluss über die Endprodukte dieser Reaktion können möglicherweise GC-MS-Messungen liefern. Sollten tatsächlich alkylierte Naphthaline bzw. Phenanthrene vorliegen, wären diese chromatographisch eindeutig von ihren Ursprungsverbindungen trennbar und könnten massenspektrometrisch identifiziert werden. Grundsätzlich könnte eine solche Reaktion auch an anderen aromatischen Systemen ablaufen, wie beispielsweise an den Benzoringen höher kondensierter Thiophene. Jedoch wurden in den bisherigen Untersuchungen keinerlei Hinweise darauf gefunden.

Während Methylierungsreaktionen nach dem vorgestellten Schema für Thiophene seit den 1970er Jahren gut untersucht sind (s.o.), haben weitere Versuche in dieser Arbeit gezeigt, dass sich mit der hier entwickelten Abwandlung der etablierten Methylierungsreaktion auch Sulfide, Benzothiophene und deutlich höher kondensierte thiophenische Verbindungen, wie beispielsweise Benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen schnell und quantitativ umsetzen lassen. Damit kann diese Methode aus rein synthetisch chemischer Sicht bedenkenlos zur Derivatisierung schwefelhaltiger Verbindungen, inklusive möglicher fluoriertes Derivate als interne Standards, für die üblichen massenspektrometrischen Untersuchungen fossiler Brennstoffe eingesetzt werden.

Ein möglicher unerwünschter Nebeneffekt sind Reaktionen ggf. vorhandener PAH mit dem eingesetzten Methylierungsmittel. Obwohl diese Faktor nicht völlig außer Acht gelassen werden sollte, erscheint er für die praktische Analytik fossiler Brennstoffe von eher untergeordneter Bedeutung, da PAH in Gegenwart thiophenischer Verbindungen vermutlich nicht in einem solchen Maße zu einer derartigen Nebenreaktion neigen, dass die beabsichtigte Derivatisierungsreaktion selbst gestört würde. Auch die schwefelhaltigen Verbindungen selbst zeigen keine unerwünschten Alkylierungen des aromatischen Grundgerüsts. Eine unnötige Reaktionsdauer von mehr als maximal 1 h scheint trotzdem nicht empfehlenswert. Die für die massenspektrometrischen Untersuchungen notwendige Derivatisierung ist für die Schwefelverbindungen von Interesse innerhalb dieses Zeitraums gewährleistet, während für größere PAH eine mögliche Methylierung in so kurzer Zeit vermutlich kaum stattfinden kann. Zusätzlich wird jedoch die Analyse der Proben nach der Derivatisierung normalerweise mit ultrahochauflösender Massenspektrometrie durchgeführt, die in der Lage ist, zwischen PAH und schwefelhaltigen Verbindungen mit gleicher Nominalmasse zu unterscheiden.

6.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

Nachdem die NMR-Spektroskopischen Messungen gezeigt haben, dass eine S-Methylierung schwefelhaltiger Verbindungen, insbesondere thiopenischer Polyzyklen, als quantitativ angesehen werden kann, sollen im Folgenden massenspektrometrische Studien an verschiedenen polyzyklischen Aromaten durchgeführt werden. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Verwendung ultrahochauflösender Massenspektrometrie mit Elektrosprayionisation, wie sie routinemäßig in der Analytik fossiler Brennstoffe angewendet wird. Trotz vieler moderner Ionisationstechniken, von denen einige in Kapitel 2 erwähnt werden, stellt die Methylierung fossiler Brennstoffe eine wichtige Methode der Probenvorbereitung zur Untersuchung schwefelhaltiger Probenbestandteile dar. So werden mit hoher Selektivität Schwefelverbindungen in komplexen Gemischen ionisiert und so der Massenspektrometrie überhaupt erst zugänglich gemacht, während eventuelle Verunreinigungen z.B. durch Kohlenwasserstoffe nicht ionisiert und damit nicht erfasst werden. Zusammen mit einer ausreichenden Massenauflösung entfällt damit häufig eine material- und zeitaufwändige, ggf. vielschrittige chromatographische Vortrennung der Probe. Für eine Überführung der so aufbereiteten Proben in das Massenspektrometer bietet sich die Verwendung einer Elektrosprayionenquelle an. Im Wesentlichen wird hier nur das Lösungsmittel verdampft und mittels eines elektrischen Feldes die bereits vorhandenen, nun freigesetzten Sulfoniumionen in den Massenanalysator eingebracht. Der besondere Vorteil dieser Methode besteht vor allem im Fehlen zusätzlicher Ionisierungstechniken, wie beispielsweise einem Beschuss mit Elektronen oder Laserstrahlung, die für viele andere Analyten zwar notwendig sind, in diesem Falle aber möglicherweise die bereits vorhandenen Ionen wieder zerstören würden. Damit gilt die Elektrosprayionisierung als eine sehr sanfte Ionisierungsmethode, die kaum zur Fragmentierung der Analytmoleküle führt. Aus diesem Grunde liefert ESI-MS derivatisierter Schwefelverbindungen vermeintlich ein zutreffendes Bild der Verteilung und Konzentration der Analyten in einer Probe. Jedoch ist bekannt, dass dieser Sachverhalt nicht uneingeschränkt zutrifft [81]. Diese allgemein unter dem Begriff *Ionensuppression* zusammengefassten Effekte können von einer Vielzahl von Faktoren abhängen, von denen Einige im Folgenden Kapitel diskutiert werden. Insbesondere Einflüsse der verwendeten Lösungsmittel und Parameter der eingesetzten ESI-Quellen, wie beispielsweise angelegte Spannungen oder Gasflüsse, werden dabei näher untersucht. Sollten sich diese Faktoren auf das Ionisierungsverhalten der Analyten auswirken, müssen Methoden der Datenverarbeitung, wie sie in Abschnitt 4.4 vorgestellt werden, möglicherweise modifiziert werden.

6.2.1 Vergleich thiopenischer Verbindungen

In einem ersten Versuch wurden verschiedene thiopenische Verbindungen in equimolarer Lösung einer Methylierungsreaktion unterzogen und massenspektrometrisch vermessen. Da alle Verbindungen in der gleichen Konzentration vorliegen und die Methylierung selbst quantitativ abläuft, wäre ein Massenspektrum wie in Abbildung 6.5 a) zu erwarten.

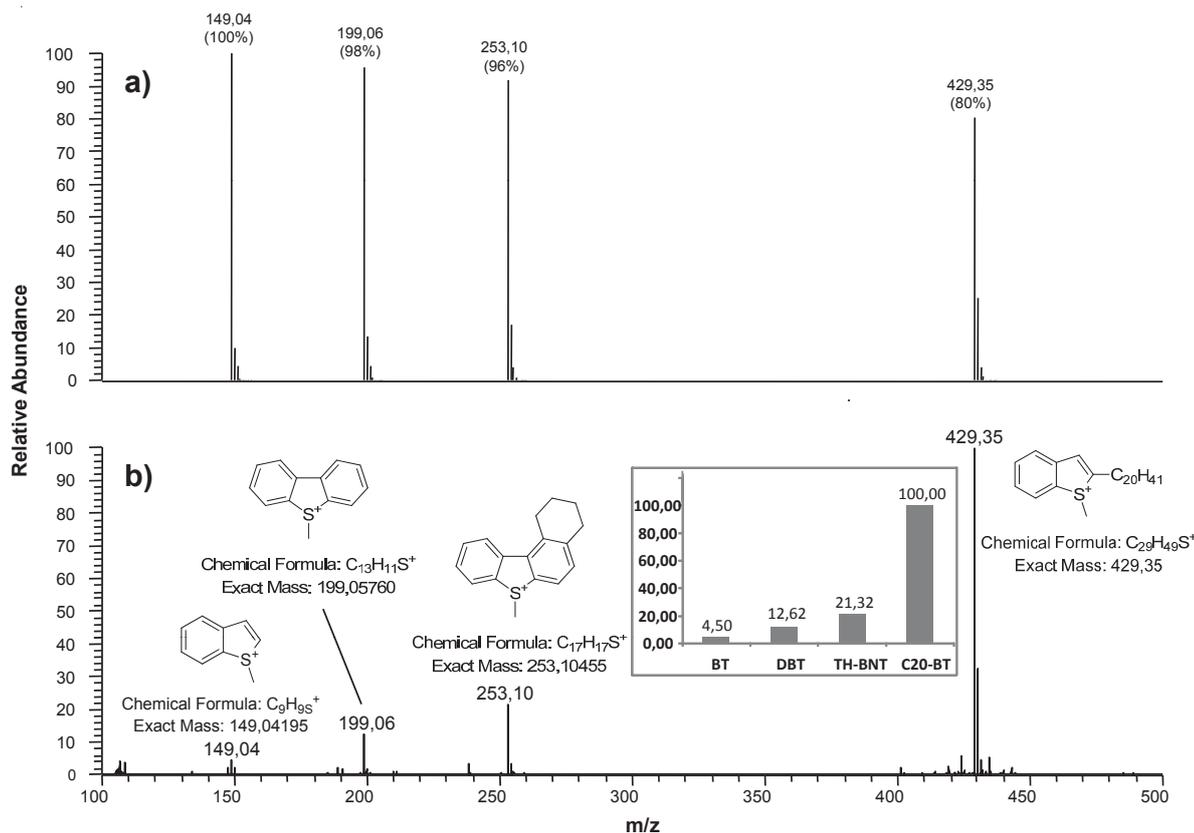


Abbildung 6.5: Simuliertes Massenspektrum (oben) und reales Massenspektrum (unten) einer equimolaren Lösung von Benzothiophen (BT), Dibenzothiophen (DBT), 1,2,3,4-Tetrahydrobenzo[b]naphtho[1,2-d]thiophen (TH-BNT) und 2-Eicosylbenzothiophen (C20-BT) nach S-Methylierung.

Die Simulation zeigt, dass die jeweiligen Hauptsignale der Verbindungen auch bei exakt gleicher Konzentration und identischen Ionenausbeuten, mit anderen Worten einem einfachen molaren Response des Detektors für alle Ionen, nicht exakt gleiche Intensitäten aufweisen würden. Ein genauerer Blick auf die Isotopenmuster der einzelnen Signalgruppen zeigt jedoch, dass dieser Effekt zu erwarten ist. In dem Maße, wie die Intensität der Hauptsignale abnimmt, nehmen die Intensitäten der Signale zu, die von den schwereren Isotopen der enthaltenen Atome verursacht werden. Das Isotop ³⁴S hat in diesem Fal-

le keine Auswirkungen, da in jeder der Verbindungen nur ein Schwefelatom enthalten ist. Jedoch steigt mit zunehmender Molekülgröße bzw. -masse die Zahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome. Den weitaus größten Beitrag liefert hier das ^{13}C -Isotop, dessen Signal bei jeder der Verbindungen bei einer Nominalmasse von $[M+1]$ zu finden ist. Die Intensitätszunahme der korrespondierenden Massensignale ist eindeutig zu erkennen. Entsprechend der natürlichen Häufigkeit des Isotops von ca. 1,1% beträgt der Anteil des zugehörigen Signals für eine Verbindung mit n Kohlenstoffatomen $n \times 1,1\%$. Deuterium fällt durch seine erheblich geringere natürliche Häufigkeit von etwa 0,015% normalerweise nicht ins Gewicht. Summiert man für jede Signalgruppe die Einzelintensitäten aller zugehörigen Isotopensignale auf, erhält man jedoch für jede der Verbindungen die gleiche Signalintensität, wie es unter optimalen Bedingungen zu erwarten wäre.

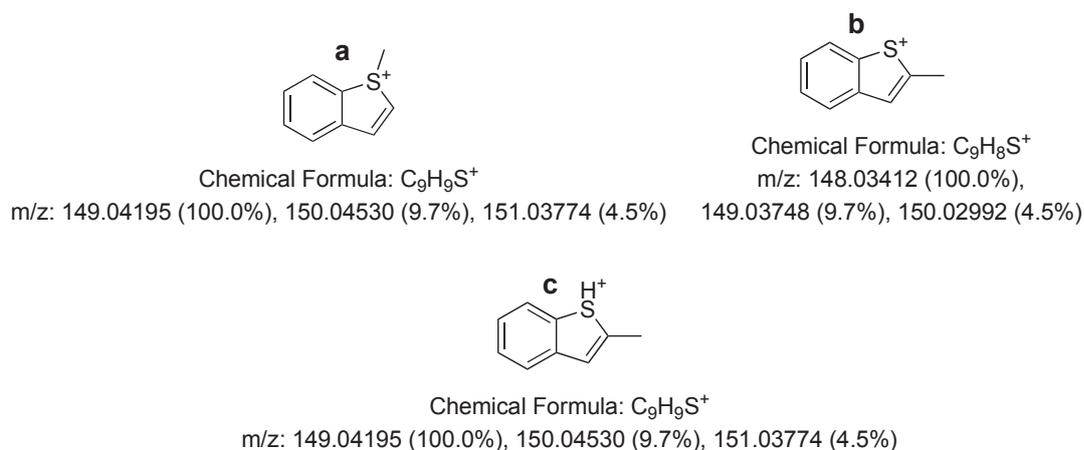
Das tatsächlich aufgenommene Massenspektrum, im unteren Teil der Abbildung, weicht dagegen erheblich von diesem idealen Messergebnis ab. Verdeutlicht wird dieser Umstand durch das eingebettete Diagramm, dass die relativen Signalintensitäten der eingesetzten thiophenischen Verbindungen wiedergibt. Offensichtlich nimmt die Signalintensität bzw. Ionenausbeute mit zunehmender Masse bzw. Kohlenstoffzahl zu. Einen geringeren, bzw. hier noch nicht abzuschätzenden Einfluss hat dagegen der Grad der Aromatizität, beispielsweise im Vergleich zwischen Benzothiophen und Dibenzothiophen. Die mit Abstand höchste Ionenausbeute, bzw. Stabilität zeigt das 2-Eicosylbenzothiophen. Hier ist eindeutig der Einfluss der hohen Masse bzw. Kohlenstoffzahl erkennbar. Die zunächst naheliegende Annahme, dass große aromatische Systeme die positive Ladung des Sulfoniumions besser stabilisieren können, lässt sich damit nicht uneingeschränkt bestätigen.

Da die Verwendung unterschiedlicher thiophenischer Verbindungen zu viele Einflussfaktoren, wie unterschiedliche Molekülmassen und Aromatizitäten mit sich bringt, wurden Messungen mit einer Reihe von in der Arbeitsgruppe vorhandenen Benzothiophenen unterschiedlichen Methylierungsgrades aufgenommen. Die verwendeten Benzothiophene sind mit ihren im Folgenden verwendeten Abkürzungen in Tabelle 6.1 aufgelistet. Die gezeigten Verbindungen stellen eine Alkylierungsreihe von 0 bis 3 Methyleinheiten dar, wobei das 2-Eicosylbenzothiophen als zusätzlicher Vergleichsstandard in allen Proben vorhanden ist. Insgesamt wurden drei equimolare Lösungen von jeweils drei Benzothiophenen angesetzt, wobei stets darauf geachtet wurde, innerhalb einer Lösung Abstände von mindestens zwei Methyleinheiten zu verwenden. Die erste Lösung enthielt Benzothiophen, 2,3-Dimethylbenzothiophen und 2-Eicosylbenzothiophen, die zweite Lösung Benzothiophen, 2,3,5-Trimethylbenzothiophen und 2-Eicosylbenzothiophen, die dritte Lösung 2-Methylbenzothiophen, 2,3,5-Trimethylbenzothiophen und 2-Eicosylbenzothiophen.

Tabelle 6.1: Bezeichnung der untersuchten Benzothiophene und deren korrespondierenden Thiopheniumionen nach der Methylierung.

Verbindung	Thiophen	Thiopheniumion
Benzothiophen		
2-Methylbenzothiophen		
2-Eicosylbenzothiophen		
2,5-Dimethylbenzothiophen		
2,3,5-Trimethyldibenzothiophen		

Aus allen Standardlösungen wurden Proben entnommen, einer Methylierungsreaktion unterzogen und massenspektrometrisch untersucht. Der Grund für die gewählte Zusammenstellung dieser Verbindungen ist in Abbildung 6.6 illustriert. In geringem Maße lassen sich in einigen der aufgenommenen Massenspektren Überreste der S-methylierten Thiopheniumionen nach Verlust der Methylgruppe finden, die noch immer eine positi-

**Abbildung 6.6:** Beispiel zu möglicher Massenüberschneidung von 1-Methylbenzothiophenium **a**, 2-Methylbenzothiophenium **b** und 2-Methylbenzothiophenium nach Anlagerung eines Protons **c**.

ve Ladung tragen, hier mit **b** gekennzeichnet. Ebenfalls weit verbreitet, gerade in der ESI-Massenspektrometrie, sind Anlagerungen von Protonen, wie für Verbindung **c** dargestellt. Während eine S-Methylgruppe einen nominalen Massenunterschied von 15 Da verursacht, liegt dieser für eine Methylen- ein-heit des Kohlenstoffgerüsts nur bei 14 Da. Durch die natürlichen Isotopenverteilung des Kohlenstoffs, können aber trotzdem Probleme auftreten. Die angegebenen Massenverteilungen zeigen deutlich, dass sich für 149 Da und 150 Da Überschneidungen aller drei Ionen ergeben. Zwar können einige diese Muster mit einer ausreichend hohen Massenauf- lösung getrennt werden, jedoch wurden gezielt Standardlösungen gezielt so gewählt, dass mit ihnen auch an weniger hoch auflösenden Massenspektrometern Messungen durchgeführt werden konnten. Hier würden sich die entsprechenden Signale überlagern und zu kaum nachvollziehbaren Intensitätsverteilungen führen. Zudem besitzen Verbindung **a** und **c** identische Summenformeln und sind massenspektrometrisch gar nicht mehr unterscheidbar.

Nach Durchführung der Messungen wurden die Signalintensitäten der Hauptsignale für die jeweiligen Benzothiopheniumionen verglichen. Diese sind in Abbildung 6.7 gezeigt. Auch bei ausschließlicher Verwendung von Benzothiophenen sind die bereits bekannt-

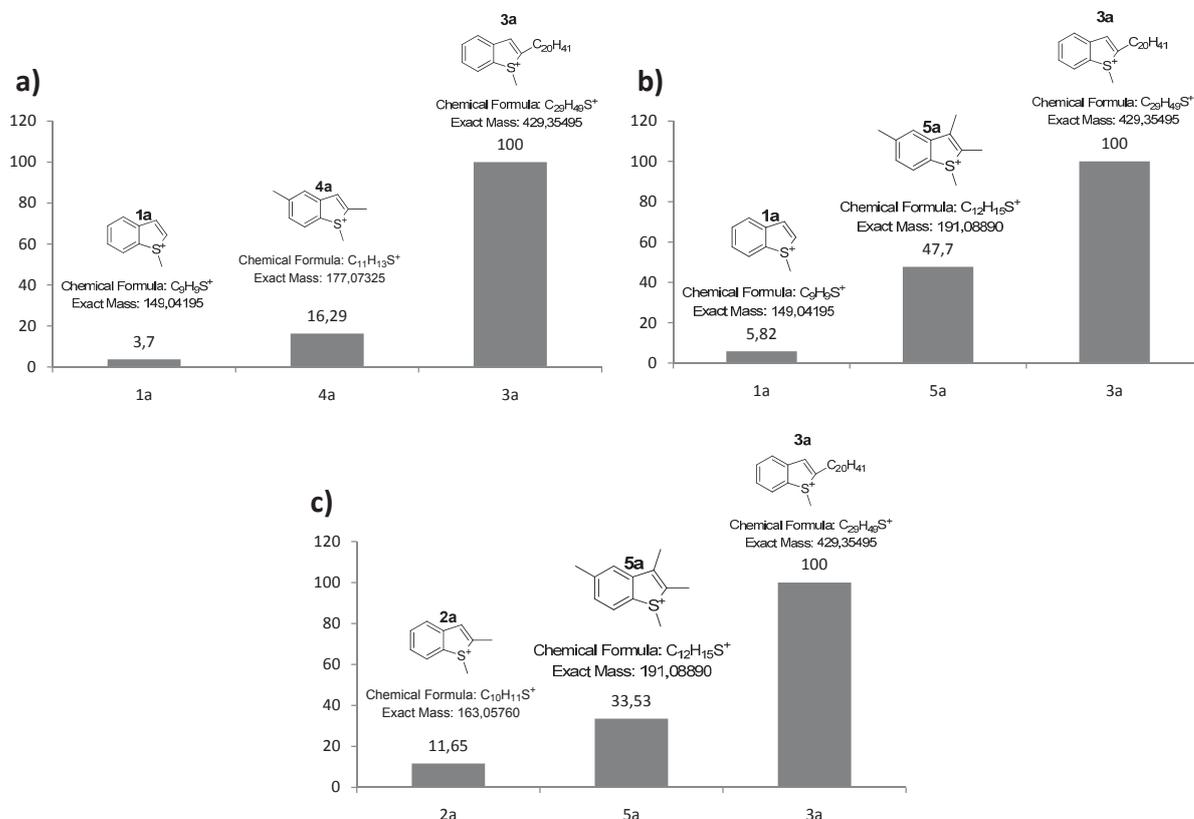


Abbildung 6.7: Intensitätsverteilungen der untersuchten Benzothiophene.

ten Effekte zu beobachten. Die mit Abstand höchsten Ionisierungsausbeuten zeigt wiederum das 2-Eicosylbenzothiophen. Obwohl ein direkter Vergleich der drei Messungen mit großer Vorsicht betrachtet werden sollte, handelte es sich nicht nur für die Benzothiophene innerhalb der einzelnen Lösungen, sondern auch im Vergleich der Lösungen zueinander um die gleiche Konzentration. Unter Nichtbeachtung gerätetechnischer Schwankungen oder größerer Abweichungen bei der Probenvorbereitung lassen sich so zumindest Tendenzen ableiten. Die gemessenen Signalintensitäten zeigen eine deutliche qualitative Abhängigkeit vom Alkylierungsgrad, deren Beitrag allerdings nicht direkt quantifizierbar ist. Die zeigt sich besonders deutlich beim Vergleich von Verbindung **5a** in den Spektren **b**) (oben rechts) und **c**) (unten Mitte). Während das zugehörige Signal im einen Fall eine Intensität von knapp 50% erreicht, sind es im anderen Fall unter 35%. Derartige Abweichungen allein auf Grund messtechnischer Schwankungen, werden als unwahrscheinlich bewertet. Vermutlich liegen hier eher Effekte vor, die mit dem Vorhandensein unterschiedlicher weiterer Analyten verbunden sind.

Auffällig ist weiterhin die Tatsache, dass die Signalintensität hauptsächlich vom Alkylierungsgrad und nicht der Art der Alkylierung, bzw. dem Substitutionsmuster abhängt. Entgegen der Erwartungen kommen damit einfache induktive Effekte der Alkylgruppen auf das aromatische System als Erklärung für die hohe Stabilisierung nicht in Frage. Der Beitrag einer linearen C20-Alkylkette dürfte hier keinesfalls in so bedeutendem Maße überwiegen, wie beispielsweise der dreier Methylgruppen.

Da Dibenzothiophenen ebenfalls eine wichtige Rolle in der Analytik schwefelhaltiger Verbindungen in fossilen Brennstoffen zukommt und ihre alkylierten Derivate vergleichsweise einfach zu synthetisieren bzw. kommerziell erhältlich sind, wurden den Benzothiophenen vergleichbare Messungen mit einer Standardlösung von Dibenzothiophenen durchgeführt. Es handelte sich dabei um eine equimolare Lösung von Dibenzothiophen, 4,6-Dimethyldibenzothiophen und 2,4,6,8-Tetramethyldibenzothiophen. Auch hier wurde darauf geachtet, dass jeweils mehr als eine Methyleneinheit Unterschied zwischen den Verbindungen bestand. Zusätzlich sind die Alkylierungsmuster ähnlich und es handelt sich bei den Substituenten ausschließlich um Methyl-, keine länger-kettigen Alkylgruppen. Eine Zusammenfassung der Messergebnisse zeigt Abbildung 6.8. Analog den Benzothiophenen beobachtet man auch hier die bereits bekannte Abhängigkeit der Signalintensitäten vom Alkylierungsgrad. Zusätzlich werden hier in geringem Maße auch die Produkte einer vermutlichen Demethylierung gefunden. In diesem Falle ließe sich der Effekt der Methyleneinheiten theoretisch quantifizieren. Vergleicht man die Signalintensitäten der S-methylierten DBT, findet man eine Zunahme der relativen Intensitäten um

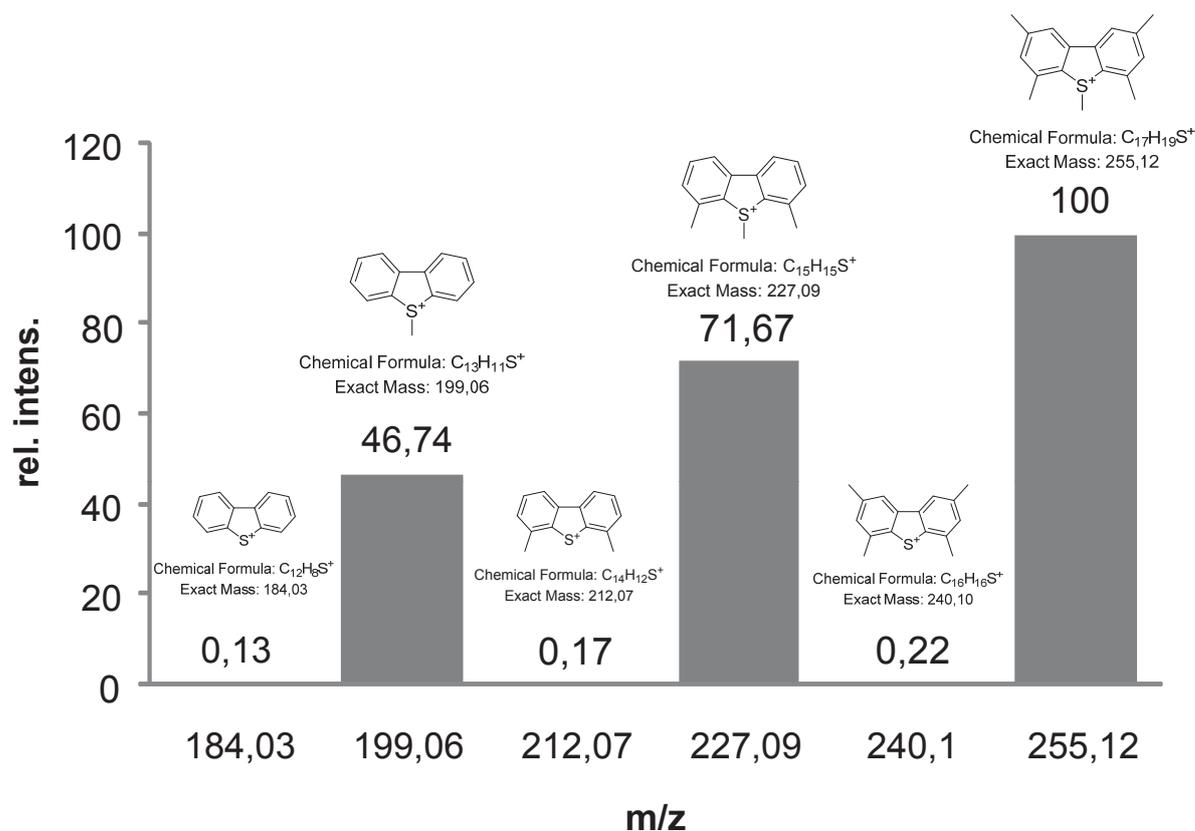


Abbildung 6.8: Intensitätsverteilungen der untersuchten equimolar vorliegenden Dibenzothiophene mittels ESI-Massenspektrometrie nach S-Methylierung.

25-30% pro Verbindung entsprechend zwei Methylenheiten. Angesichts der vorherigen Ergebnisse ist die Aussagekraft solch einer Abschätzung aber als gering einzustufen. Hier wird auch deutlich, dass das Hauptprodukt der Zerfallsreaktion offenbar kein stabiles Thiopheniumkation ist. Die einzigen Produkte, die sich für diese Messung tatsächlich identifizieren lassen, sind die drei hier gezeigten. Wasserstoffanlagerungen, wie oben beschrieben, werden nicht beobachtet. Auch andere Signal innerhalb eines Massenbereichs zwischen 100 Da und 500 Da sind nicht zu beobachten. Eine Aufsummierung der Signalintensitäten der S-methylierten Verbindungen und ihrer jeweiligen Zerfallsprodukte würde keinesfalls die sichtbaren Unterschiede ausgleichen. Der Hauptbeitrag der Zerfallsreaktion liegt also offensichtlich bei der Abspaltung eines geladenen Teilchen, evtl. eines Methylumions, dass ein ungeladenes, massenspektrometrisch nicht erfassbares Dibenzothiophenmolekül zurücklässt.

Aus den bisherigen Erkenntnissen ergibt sich die Frage, ob die Stabilitätsunterschiede der Ionen allein von der Zahl der Methylenheiten, bzw. Kohlenstoffatome abhängen, oder

nur von der Molekülmasse. Aus diesem Grunde wurden Dibenzothiophene unterschiedlicher Masse untersucht, die sich jedoch nicht in der Zahl der Kohlenstoffatome unterscheiden. Dazu wurde eine equimolare Lösung von Dibenzothiophen, 2-Fluordibenzothiophen und 2-Bromdibenzothiophen angesetzt, methyliert und mittels ESI-MS untersucht. Neben dem unveränderten Kohlenstoffgerüst der drei Verbindungen ist hier auch die Position der Substituenten gleich, um regioselektive Effekte auszuschließen. Das erhaltene Massenspektrum ist in Abbildung 6.9 gezeigt. Auf den ersten Blick weichen die Signal-

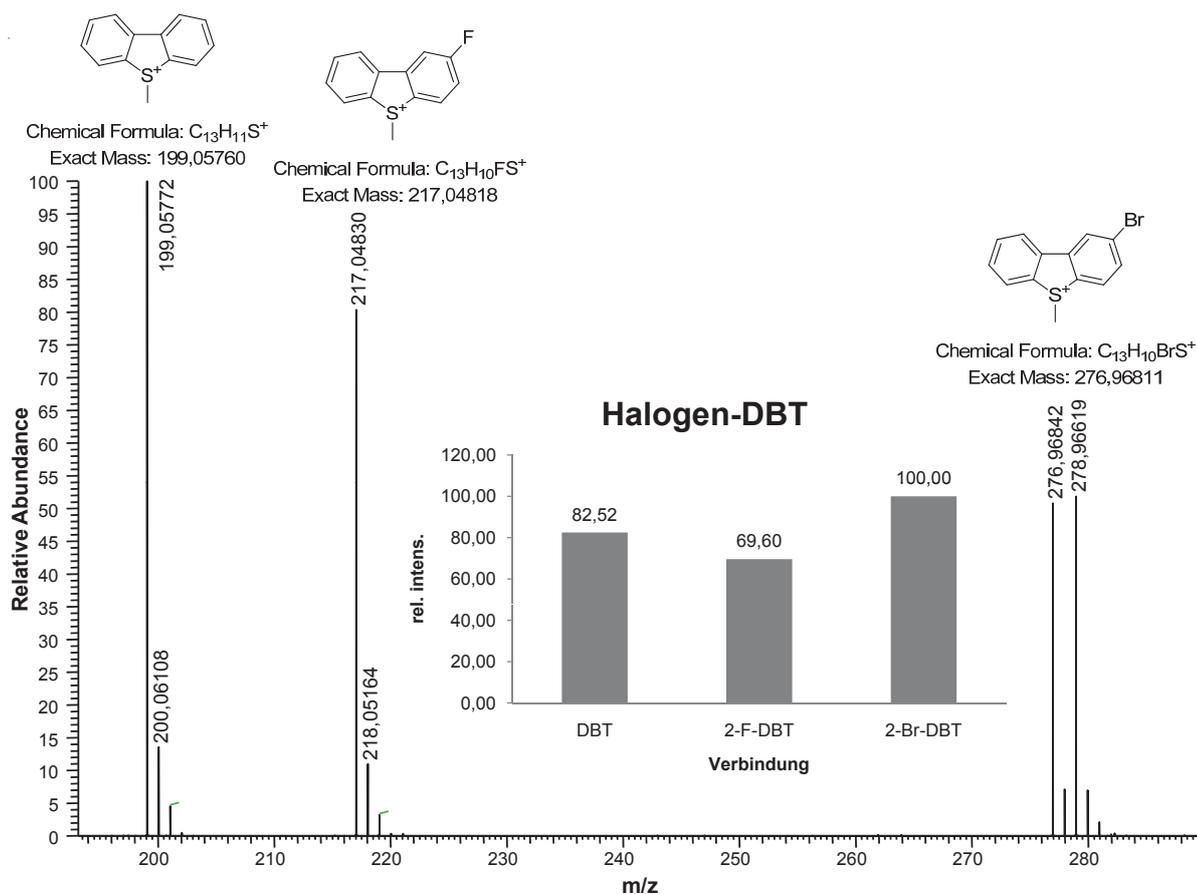


Abbildung 6.9: Reales Massenspektrum und isotopenkorrigierte Intensitätsverteilungen der untersuchten Halogendibenzothiophene.

intensitäten des realen Spektrums von denen des eingebetteten Diagramms ab. Dies liegt jedoch in der Isotopenverteilung des Broms begründet. Das monoisotopische Fluor hat hier keinen weiteren Einfluss. Im Falle des 2-Bromdibenzothiophens dagegen, sind deutlich zwei Hauptsignale mit einem Abstand von 2 Da sichtbar, die von den natürlich vorkommenden Bromisotopen ⁷⁹Br und ⁸¹Br stammen. Eine korrekte Integration der Signalgrößen ist nur unter Aufsummierung dieser Einzelsignale möglich, was zur im Diagramm gezeigten, korrigierten Darstellung führt. Die Ergebnisse dieser Messung sind

jedoch nicht eindeutig. Einerseits ist das Signal des schwersten Kongeners auch dasjenige mit der größten Intensität, jedoch liegt die Intensität des reinen Dibenzothiophens über der der entsprechenden Fluorverbindung. Auf Grund der hohen Elektronegativitäten der Halogensubstituenten können aber elektronische Effekte nicht ausgeschlossen werden, die die Stabilität der gebildeten Thiopheniumionen beeinflussen. Gerade im Falle des Fluors kann der sehr starke negative induktive Effekt dazu führen, dass der Verlust der Ladung zu einem stabileren Molekül führt, während dieser Effekt bei Brom deutlich geringer ausfällt und zusätzlich positive mesomere Effekte die Elektronendichte des aromatischen Systems möglicherweise sogar wieder erhöhen. Grundsätzlich würden weitere Versuche mit substituierten Dibenzothiophenen auf ähnliche Probleme stoßen, solange die Substituenten, die für den Massenunterschied sorgen, direkt mit dem aromatischen System verknüpft sind. Hier wären eventuell Verbindungen hilfreich, die mit denen in Kapitel 5 vorgestellten strukturell verwandt sind. So könnte durch eine Alkylkette an deren Ende verschiedene funktionelle Gruppen bzw. Substituenten angebracht sind, deren Einfluss auf das aromatische System und damit die Stabilität der Thiopheniumionen minimiert werden.

Nachdem der alleinige Einfluss der Molekülmasse nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, wurde ein weiterer Versuch unternommen, die Stabilität der Ionen zu untersuchen. Falls die reine Zahl der vorhandenen Methylenheiten, ohne Rücksicht auf deren Verteilung, einen entscheidenden Einfluss auf die Signalintensitäten hat, sollte sich dieser Einfluss auch dann zeigen, wenn zusätzliche größere Alkylketten erst durch die Derivatisierung in das Molekül eingeführt werden. Statt der oben diskutierten Stabilisierung der erzeugten Ionen durch eine gleichmäßigere Ladungsverteilung in großen Molekülen ist auch eine Stabilisierung durch die bessere Verteilung der in der ESI-Quelle zugeführten Energie denkbar. Da, unter anderem durch die durchgeführten NMR-Experimente, bekannt ist, dass die Thiopheniumionen an sich in Lösung stabil sind, handelt es sich bei den unterschiedlichen Signalintensitäten offensichtlich um Effekte, die erst in der Massenspektrometrie auftreten. Trotz der als sanften Technik bekannten Elektrosprayionisation wird den Analytmolekülen Energie zugeführt. So muss die zu analysierende Lösung vor dem Eintritt in das Massenspektrometer zerstäubt und das Lösungsmittel möglichst vollständig verdampft werden. Dies geschieht durch die Zufuhr von Zerstäuber- bzw. Trocknungsgasen und das Erhitzen der Probelösung. Auch wenn die dabei zugeführte Energie vergleichsweise gering ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass sie bereits ausreicht, um bei empfindlichen Verbindungen zu Fragmentierungen zu führen. Je größer und schwerer ein Ion ist, bzw. je größer sein Kohlenstoffgerüst, desto besser könnte diese

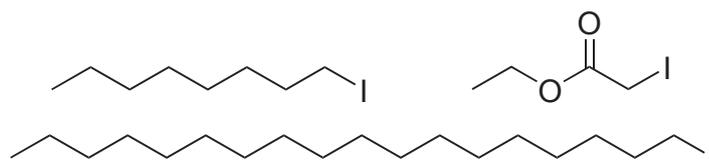


Abbildung 6.10: Alternative Alkylierungsmittel 1-Iodoctan (oben links), 2-Iodessigsäureethylester (oben rechts), und Iodoctadecan (unten rechts).

zusätzliche Energie theoretisch durch Gerüstschrwingungen im Molekül verteilt werden und so die Stabilität erhöhen. Je höher der Alkylierungsgrad einer Verbindung vor der Derivatisierung bereits ist, desto geringer sollte in dem Falle der Einfluss zusätzlicher Methylenheiten sein, so dass sich die Stabilitäten der Ionen und damit die Intensitätsverhältnisse zu Gunsten der geringer alkylierten Verbindungen verschieben sollten. Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, wurde die Standardlösung der Dibenzothiophene statt mit Iodmethan mit längerkettigen Iodalkanen und einem Iodessigsäureethylester umgesetzt, die in Abbildung 6.10 gezeigt sind. Die relativen Signalintensitäten dieser Messungen sind in den Diagrammen in Abbildung 6.11 gezeigt. Es wird sofort deutlich, dass die Unterschiede in der Ionenstabilität auch mit anderen Alkylierungsmitteln beste-

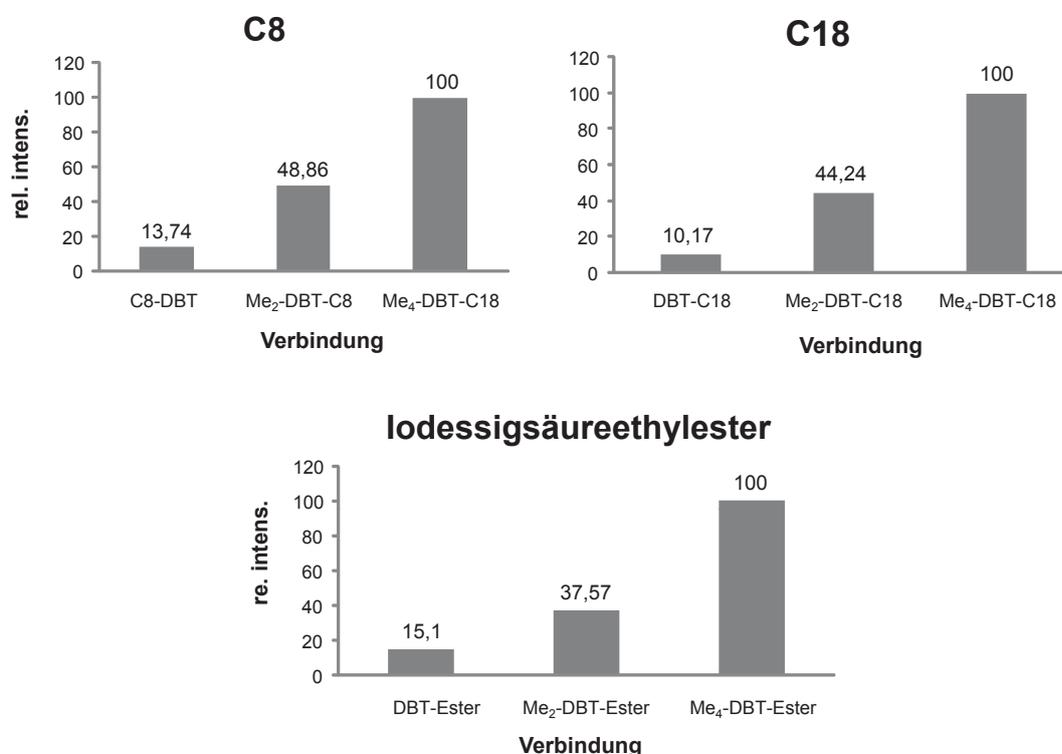


Abbildung 6.11: Alkylierung der equimolaren DBT-Standardlösung mit Iodoctan (oben links), Iodoctadecan (oben rechts) und 2-Iodessigsäureethylester (unten Mitte).

hen bleiben. Unter Berücksichtigung der sehr unterschiedlichen Kettenlängen und sogar des Einsatzes eines chemisch von den reinen Iodalkanen völlig verschiedenen Esters, sind die quantitativen Unterschiede bemerkenswert gering. In allen drei Fällen ist der bereits bekannte Trend zu beobachten, während sich die Intensitäten des Dibenzothiopheniumions zwischen ca. 10% und 15% und die des Dimethyldibenzothiopheniumions zwischen ca. 40% und 50% bewegen, ist das Signal des höchstalkylierten DBT auch hier das jeweils größte. Gegenüber der Alkylierung mit Iodmethan (Vgl. Abb. 6.8) ist sogar eher eine noch stärkere Diskriminierung der kleineren Ionen zu beobachten. Auch die Hypothese, dass Iodoctadecan mit der deutlich höchsten Zahl an Methyleneinheiten einen besonders großen stabilisierenden Einfluss auf die kleineren Ionen ausüben sollte, kann nicht bestätigt werden. Selbst die Verwendung des Essigsäureesters, der auf Grund der Carbonylgruppe die elektronische Struktur der gebildeten Ionen deutlich verändern sollte, lässt keine signifikanten Unterschiede zu Iodalkanen erkennen. Dies kann als Indiz dafür gewertet werden, dass es sich bei den stabilisierenden Effekten vermutlich nicht oder nur in geringem Maße um elektronische Einflüsse der Substituenten handelt. So lässt sich an Hand der bisherigen Ergebnisse keine eindeutige Aussage über die zugrundeliegenden Prozesse der vorliegenden Massendiskriminierung der verschieden alkylierten thiophenischen Verbindungen in der ESI-Massenspektrometrie machen.

6.2.2 Vergleich thiophenischer und N-heterozyklischer Verbindungen

Neben den schwefelhaltigen Heterozyklen (PASH), die im Fokus dieser Arbeit stehen, sind in fossilen Brennstoffen, je nach Herkunft und Weiterverarbeitung, auch N-heterozyklische Verbindungen (PANH oder allgemeiner NCAC) enthalten [82]. Da diese potentiell auch bei der Analyse der PASH noch in einer Probe vorliegen können, soll im Folgenden untersucht werden, wie sich derartige Verbindungen in der Massenspektrometrie verhalten, wenn sie zusammen mit thiophenischen Verbindungen der etablierten Methylierungsreaktion unterzogen werden. Als Modellverbindungen wurden hierfür

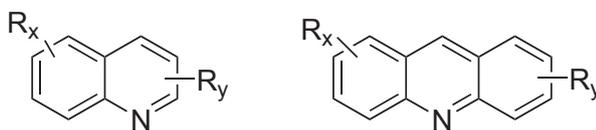


Abbildung 6.12: Beispiel für PANH in fossilen Brennstoffen. Alkylsubstituierte Chinoline (links) Acridine (rechts).

Chinolin und Acridin eingesetzt, deren allgemeine Strukturen in fossilen Brennstoffen in Abbildung 6.12 dargestellt sind. Diese zu den basischen PANH zählenden Verbindungen wurden gezielt gewählt, da sie strukturell Benzothiophen bzw. Dibenzothiophen nah

verwandt sind. Weiterhin ist die einfach durchzuführende N-Methylierung dieser Verbindungsklasse bekannt und wird auch synthetisch chemisch genutzt, wobei sie sich sogar deutlich reaktiver zeigen als beispielsweise gemischt heterozyklische Verbindungen, die später ebenfalls diskutiert werden [83]. Damit soll eine quantitative Umsetzung mit Iodmethan auch hier gewährleistet sein. Abbildung 6.13 zeigt das Massenspektrum und die Intensitätsverteilung der erfassten Methylierungsprodukte nach Umsetzung einer equimolaren Lösung von Chinolin und Benzothiophen. Wie auch im Fall der Dibenzothiophe-

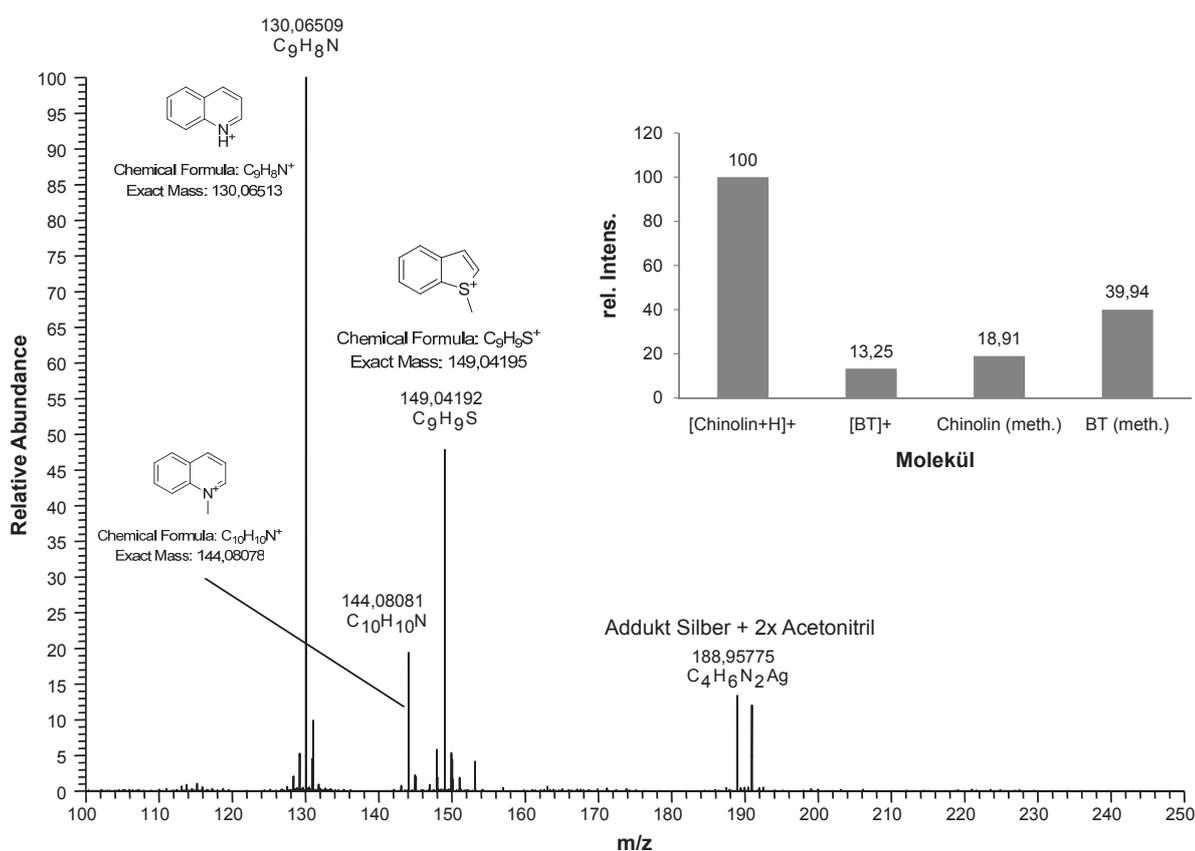


Abbildung 6.13: ESI-Massenspektrum der Methylierung eines equimolaren Gemischs von Chinolin und Benzothiophen mit Iodmethan/AgBF₄.

ne sind für alle vorhandenen Verbindungen sowohl die methylierten Verbindungen, als auch deren demethylierte Zerfallsprodukte deutlich sichtbar. Während jedoch im Falle des Benzothiophens wie erwartet das intakte Methylierungsprodukt ein deutlich größeres Signal erzeugt, als das Zerfallsprodukt, verhält es sich im Falle des Chinolins umgekehrt. Da bekannt ist, dass sich N-heterozyklische Aromaten besonders leicht methylieren lassen, ist dieses Ergebnis unerwartet. Jedoch muss beachtet werden, dass diese Art der Ionenbildung für vergleichbare Stickstoffheterozyklen durchaus normal und zu erwarten ist. Üblicherweise ist für die massenspektrometrische Analyse von PANH keine Derivati-

sierung wie hier notwendig, da derartige Verbindungen bereits in Lösung, spätestens aber nach der Zerstäubung in der ESI-Quelle protoniert vorliegen und mit hoher Empfindlichkeit erfasst werden können. Ungewöhnlich dagegen ist die offensichtlich weitaus höhere Stabilität des einfach protonierten Ions gegenüber dem methylierten. Eine Überprüfung dieser Ergebnisse wurde analog mit der Messung einer Standardlösung von Acridin und Dibenzothiophen durchgeführt (Spektrum siehe Anhang, Abb. 8.13), deren Ergebnisse in Abbildung 6.14 zusammengefasst sind. Hier wird der in der ersten Messung beobach-

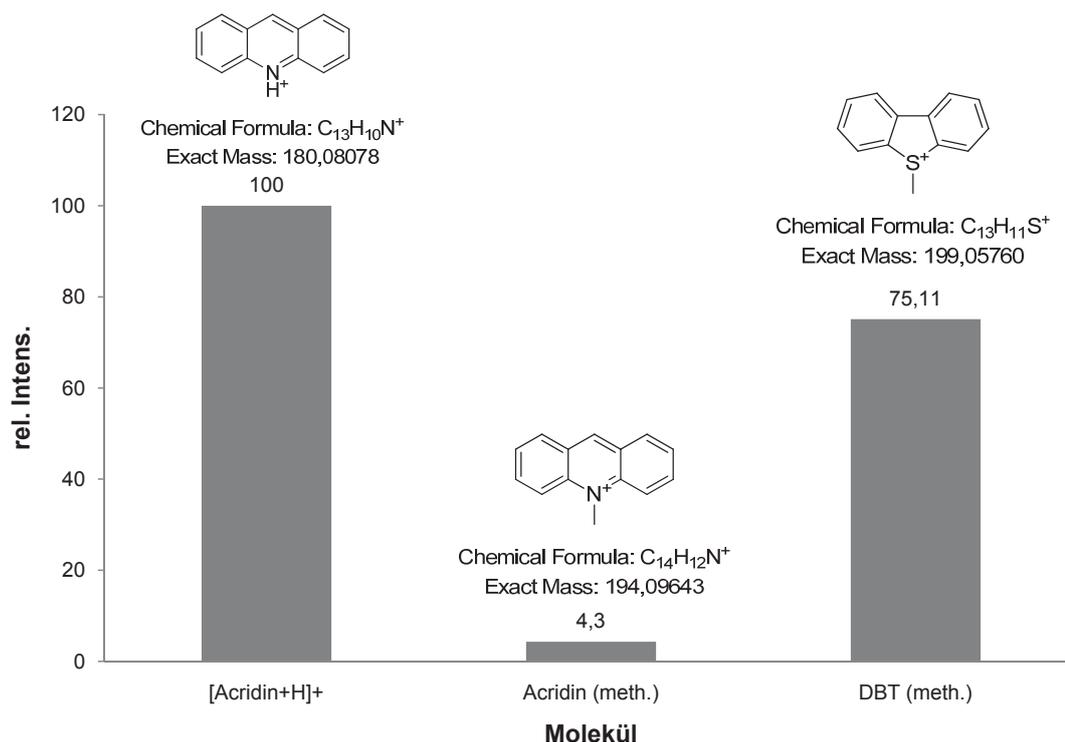


Abbildung 6.14: Intensitätsverteilung der Ionen nach Methylierung eines equimolaren Gemischs von Chinolin und Benzothiophen mit Iodmethan/AgBF₄.

tete Effekt noch deutlicher sichtbar. Das Signal des methylierten Stickstoffheterozyklus weist eine noch geringere Intensität auf als zuvor, während sich das DBT-Signal deutlich vergrößert. Die zunächst demethylierte und dann protonierte Form des Acridins ist offensichtlich unter den massenspektrometrischen Bedingungen noch stabiler als im Falle des Chinolins. Es stellt sich in diesem Zusammenhang allerdings die Frage, aus welcher Quelle das angelagerte Proton stammt. Um ggf. zu einem späteren Zeitpunkt an den beiden Reaktionslösungen NMR-spektroskopische Messungen durchführen zu können, wurden die Reaktionsprodukte direkt in deuteriertem Acetonitril (99,5 Massen-% D) gelöst. Trotzdem findet sich keinerlei Signal für ein deuteriertes Chinolinium- oder Acridiniumion. Als weitere Protonenquellen kommen vor allem die ESI-Quelle und das

Methylierungsmittel selbst in Betracht. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, wurde reines Acridin einmal mit Iodmethan und ein weiteres mal mit perdeuteriertem Iodmethan methyliert und beide Reaktionen am Ende mit Acetonitril-d₃ aufgenommen, um möglichst alle Protonenquellen auszuschließen. Der Vergleich der beiden Massenspektren (Anhang Abb 8.14) zeigt jedoch keinerlei Unterschied. In keinem Falle sind Massensignale erkennbar, die auf einen Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium schließen lassen. Damit stammt das angelagerte Proton vermutlich aus der Ionenquelle oder den Lösungsmitteln selber, die möglicherweise Restmengen an Wasser enthielten, oder nicht ausreichend deuteriert waren. Da es sich um ein Atmosphärendruckionisationsverfahren handelt, ist dieser Sachverhalt durchaus plausibel. Hierbei lässt sich selbst bei wasserfreien Lösungsmitteln kaum vermeiden, dass mit den verwendeten Gasen auch Wasser in die Quelle eingetragen wird.

Ein letzter Aspekt der Untersuchung stickstoffhaltiger Heterozyklen betrifft gemischt heterozyklische aromatische Verbindungen. Mittels ultrahochoflösender Massenspektrometrie lassen sich aus Rohölen Verbindungen isolieren, deren Summenformel neben Kohlenstoff und Wasserstoff ein Stickstoff- sowie ein Schwefelatom beinhaltet [84]. Die Strukturen solcher Verbindungen sind zur Zeit jedoch rein spekulativ. Denkbar sind Substanzen, bei denen nur eines der beiden Heteroatome innerhalb eines aromatischen Systems vorliegt, während das andere als Aminogruppe respektive als Sulfid oder Thiol vorliegt. Solche funktionellen Gruppen wären aber vergleichsweise reaktiv und anfällig z.B. für intramolekulare Ringschlüsse oder Eliminierungsreaktionen. Plausibel sind daher auch höher kondensierten Aromaten, die sowohl Schwefel- als auch Stickstoffheterozyklen beinhalten. Das Vorhandensein solcher Heterozyklen ist literaturbekannt, jedoch sind bislang keine näheren strukturellen Studien durchgeführt worden [40]. Es stellt sich die Frage, wie sich die Reaktivität der Schwefel- bzw. Stickstoffheterozyklen ändert, wenn sie nicht mehr als getrennte Verbindungen nebeneinander in einer Probe vorliegen, sondern als Teil desselben Moleküls. Als Modellverbindung wurde daher das kommerziell erhältliche Benzo[*h*]benzo[4,5]thieno[2,3-*c*]chinolin gewählt, dessen Massenspektrum nach der Methylierung in Abbildung 6.15 gezeigt ist. Die höchste Signalintensität zeigt sich auch in diesem Falle für das sehr wahrscheinlich am Stickstoffatom protonierte Ion bei 286 Da. Der Vergleich mit den vorherigen Messungen lässt vermuten, dass es sich auch hier um das zunächst N-methylierte Ion handelt, dass nach dem Verlust der Methylgruppe ein Proton angelagert hat. Weiterhin identifiziert werden kann die entweder N- oder S-methylierte Verbindung bei 300 Da mit einer deutlich geringeren relativen Intensität von ca. 8%. Eine doppelte Methylierung oder auch die Bildung ei-

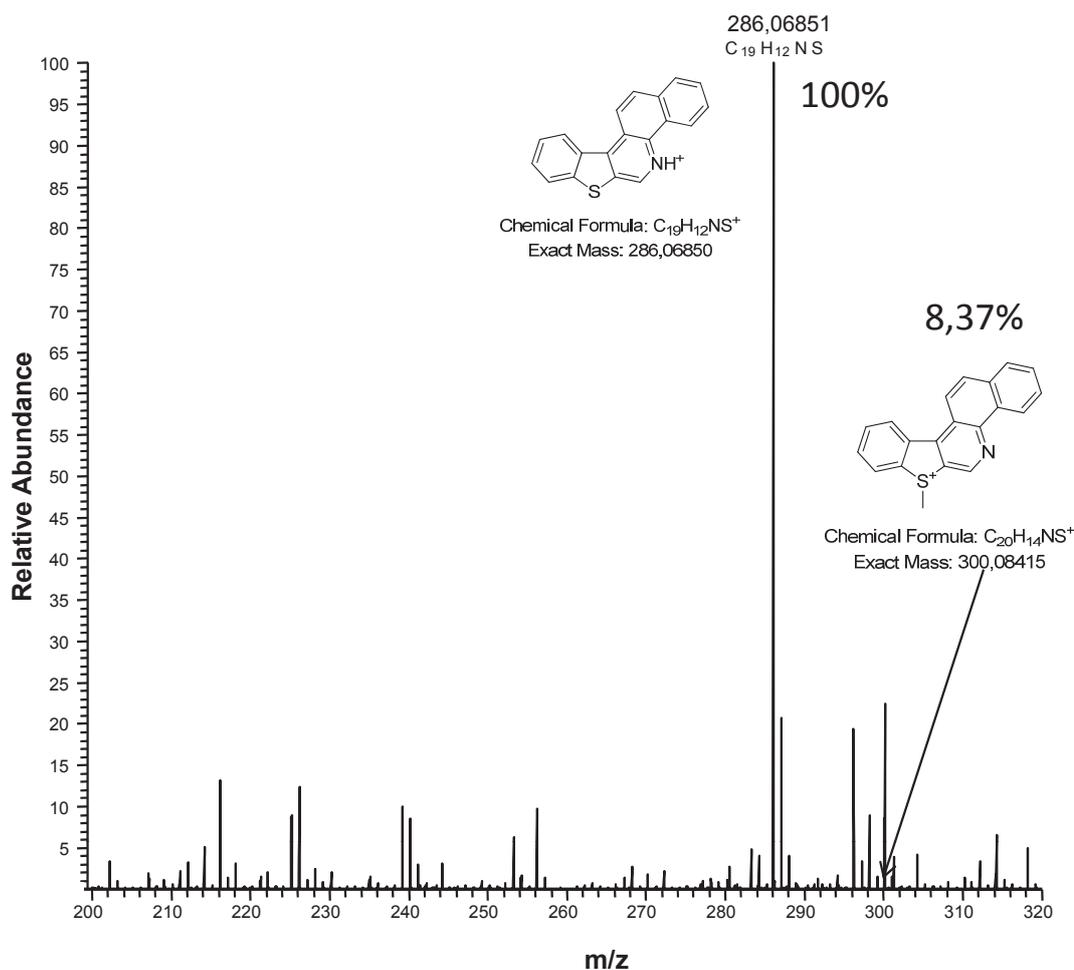


Abbildung 6.15: Intensitätsverteilung der Ionen nach Methylierung eines equimolaren Gemischs von Chinolin und Benzothiophen mit Iodmethan/ $AgBF_4$.

nes sowohl S-methylierten, als auch am Stickstoffatom protonierten Produkts wird nicht beobachtet. Angesichts der bisherigen Ergebnisse wären diese doppelt geladenen Ionen vermutlich auch nicht stabil genug, um massenspektrometrisch erfassbar zu sein.

In Bezug auf die Analytik von Realproben sind diese Ergebnisse vor allem unter dem Gesichtspunkt möglicher Störungen der Schwefelanalytik durch Stickstoffheterozyklen von Bedeutung. Besonders deren bevorzugte Reaktion mit Methylierungsmitteln veranlasste zu der Annahme, dass es möglicherweise zu Konkurrenzreaktionen kommen könnte, die die Methylierung der PASH beeinflussen. Die durchgeführten Experimente machen jedoch deutlich, dass sich daraus im Normalfall keine Probleme ergeben dürften, solange das Methylierungsreagenz im Überschuss zugesetzt wird. Für Realproben ist dies normalerweise immer der Fall, da die genauen Schwefelgehalte meist nicht bekannt sind. Somit wird für gewöhnlich mit großen Überschüssen an Methylierungsreagenz gearbeitet. Mit

einer ausreichen hohen Massenauflösung können zudem schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen leicht an Hand ihrer akkuraten Massen bzw. der daraus berechneten Summenformeln voneinander unterschieden werden.

Auch das Vorhandensein von Schwefel- und Stickstoffheterozyklen innerhalb eines Moleküls stellt für die etablierte Derivatisierung kein Problem dar. Während sich zwar für jede der Verbindungen mindestens zwei Signale ergeben, einmal für die protonierte und einmal die S- bzw. N-methylierte Verbindung, stellt dies für moderne computergestützte Auswertungen kein Problem dar. Generell sind im Falle von PANH eher die $[M+H]$ -Ionen als Folgeprodukte einer Demethylierung zu erwarten, während PASH eher stabile Methylsulfoniumionen ausbilden. Auch im Falle gemischter Heterozyklen überwiegt dabei der Charakter der stickstoffhaltigen Verbindung. Trotz der bereitwilligen Reaktion mit Methylierungsreagenzien sind die Methylammoniumionen der PANH offensichtlich weit weniger stabil, als ihre schwefelhaltigen Gegenstücke und neigen stattdessen zu Protolysereaktionen auch in nichtwässriger Umgebung. Wie auch bei allen bisherigen massenspektrometrischen Untersuchungen muss eine auch nur halbquantitative Auswertung der Daten auch für PANH vorerst als nicht sinnvoll eingestuft werden.

6.2.3 Methylierung sulfidischer Verbindungen

Wie bereits in Abschnitt 6.1.2 mittels NMR-spektroskopischer Messungen nachgewiesen, verläuft auch die Derivatisierung sulfidischer Verbindungen quantitativ. Im Vergleich verschiedener Methylierungsmittel zeigte sich sogar eine etwas höhere Reaktivität als für thiophenische Verbindungen. Die massenspektrometrische Untersuchung dieser Reaktion sollte zeigen, ob sich die erzeugten Sulfoniumionen ähnlich verhalten wie ihre thiophenischen Pendanten, oder möglicherweise völlig andere Stabilitätseigenschaften in der ESI-Massenspektrometrie aufweisen. Zu diesem Zweck wurde eine homologe Reihe von *n*-Alkylmethylsulfiden in equimolarer Lösung einer S-methylierung unterzogen und mittels ESI-MS untersucht. Es handelte sich dabei um *n*-Decylmethylsulfid, *n*-Tetradecylmethylsulfid und *n*-Octadecylmethylsulfid, so dass, ähnlich wie im Falle der Dibenzothiophene (siehe S. 74), gleichmäßige Abstände des Alkylierungsgrades vorlagen. Das resultierende Massenspektrum ist in Abbildung 6.16 gezeigt. Die Effekte, die sich bislang für alle thiophenischen Verbindungen beobachten ließen, sind auch im Falle der Sulfide eindeutig erkennbar. Auch in diesem Fall sind die beobachteten Signalintensitäten direkt proportional zur Ionenmasse bzw. der Zahl der vorhandenen Methylenheiten. Im Gegensatz zu einigen der thiophenischen Verbindungen lassen sich hier jedoch keine weiteren Ionen von Zerfallsprodukten finden. Diese Beobachtung ist durchaus zu erwarten, da die Signalintensitäten derartiger Ionen bereits im Falle der Benzo- und

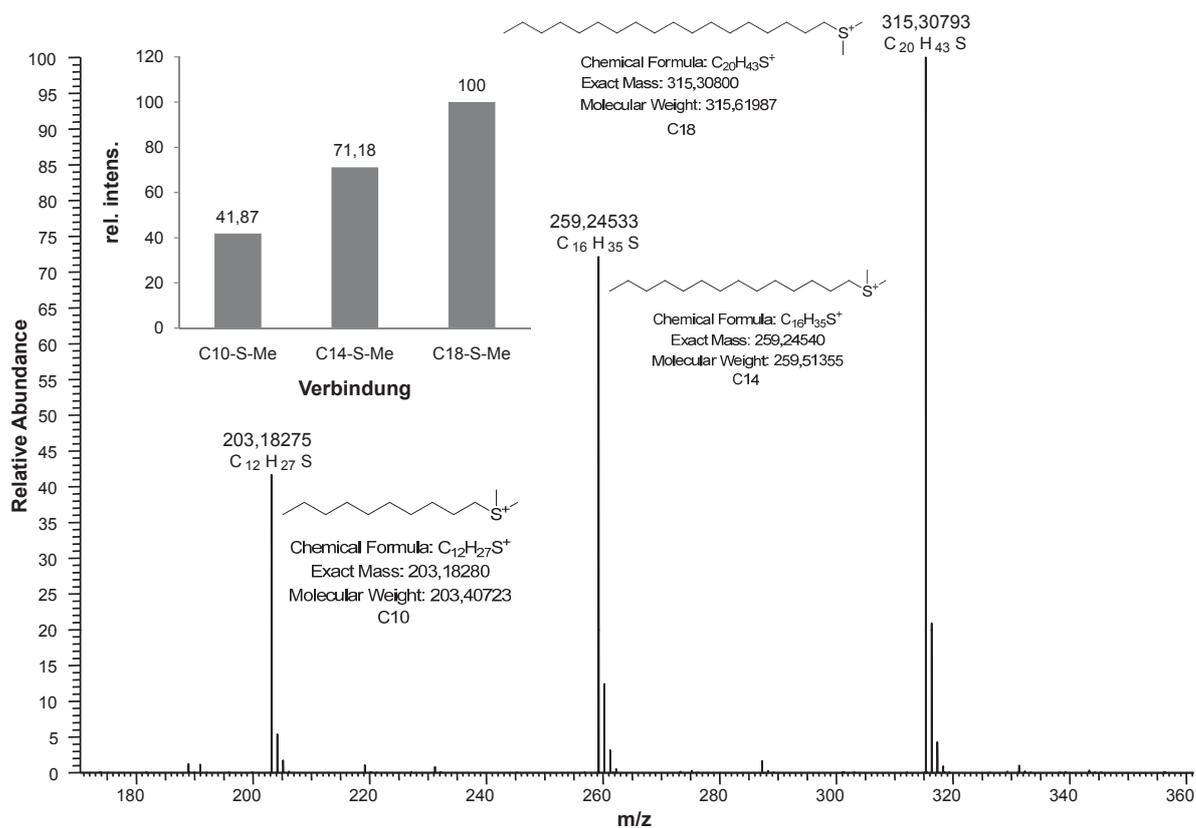


Abbildung 6.16: ESI-MS-Messung von *n*-Alkylmethylsulfiden mit unterschiedlich langen Alkylketten nach Umsetzung mit Iodmethan $AgBF_4$.

Dibenzothiophene nur vergleichsweise gering ausfielen. Diese sind aber vermutlich auf Grund ihres aromatischen Charakters deutlich besser in der Lage, eine positive Ladung zu stabilisieren als einfache Sulfide. Bei Letzteren überwiegt damit die Zerfallsreaktion, die die positive Ladung aus dem Molekül entfernt und das Produkt der massenspektrometrischen Erfassung entzieht. Alle Probleme bezüglich der Reproduzierbarkeit und möglichen Quantifizierungen bzw. des Einsatzes aller Datenverarbeitungstechniken, die als Grundlage relative Signalintensitäten einsetzen, sind also auch für sulfidische Verbindungen gegeben.

6.2.4 Methylierung von nicht heterozyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Eine für die Schwefelanalytik wichtige Methode der Probenvorbereitung besteht in einer schrittweisen Vereinfachung der Probenmatrix mittels mehrerer chromatographischer Trennschritte, die auch in dieser Arbeit angewendet wurde [43]. So kann man einen fossilen Brennstoff zunächst in eine aromatische und aliphatische Fraktion, dann in PASH und PAH und schließlich in PASH mit verschiedener Zahl aromatischer Ringe

auftrennen. Angesichts der enormen Komplexität gerade von Rohölen sind diese Vereinfachungen der Probenmatrix häufig unumgänglich. Mit zunehmender Leistungsfähigkeit massenspektrometrischer Methoden, vor allem der Empfindlichkeit und sehr hohen Massenauflösung moderner Geräte, werden diese Vortrennungen häufig gar nicht mehr, oder zumindest nicht vollständig durchgeführt. Das führt dazu, dass die PASH, die eigentlich von Interesse sind, nicht nur zusammen mit anderen Heterozyklen, sondern auch mit den nicht heterozyklischen PAH in einer Probe vorliegen können. Der Anteil der PAH an der aromatischen Gesamtfraktion eines Rohöls ist i.A. sehr viel höher als die Summe aller heterozyklischen Verbindungen. Daher wird die Methylierung, die als selektive Methode zur Ionisierung von PASH gilt, auch an solchen Proben eingesetzt, da sich PAH auf diese Weise nicht ionisieren lassen sollten und damit die Messungen nicht stören. Da jedoch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen (siehe Abschnitt 6.1.3) gezeigt haben, dass dieses Bild offensichtlich unvollständig ist, sollen im Folgenden die angesprochenen Auswirkungen der Methylierung auf PAH auch massenspektrometrisch untersucht werden. Insbesondere soll die Frage geklärt werden, ob es zu einer Alkylierung der PAH am aromatischen System kommen kann. Dazu wurden Naphthalin und Phenanthren als Modellverbindungen eingesetzt, methyliert und nach der Aufreinigung der Reaktionslösung über eine Kieselgelsäule mittels GC-MS untersucht. Das Massenchromatogramm des Naphthalin ist in Abbildung 6.17 dargestellt, für die entsprechende Messung des Phenanthrens sei auf den Anhang verwiesen (Abb. 8.15). Bereits das Totalionenchromatogramm im oberen Teil der Abbildung zeigt eindeutig, dass eine Reaktion des Naphthalins stattgefunden hat. Während sich noch Reste des nicht umgesetzten Naphthalins bei einer Retentionszeit von 6,20 min und einer Masse von 128 Da finden, ist eine Vielzahl weiterer Signale sichtbar. Die Auswertung der Einzelspektren liefert Muster, wie sie auch im Vollspektrum im unteren Teil der Abbildung zu sehen sind. Es ergibt sich eine Alkylierungsreihe, bei der Naphthalin mit bis zu sieben Methylenheiten identifiziert werden kann. Dazu passen auch die Retentionszeiten im oberen Teil der Abbildung, wobei sich hier auch eine große Zahl relativ kleiner Signale zeigt, die vermutlich von der mit dem Methylierungsgrad zunehmenden Zahl an möglichen Isomeren stammt. Für die gering alkylierten Naphthaline (ca. C1-C3) lassen sich einzelne Isomeren auch chromatographisch noch auftrennen, wie im Retentionszeitbereich zwischen 7 min und etwa 9,5 min deutlich wird.

Ein praktisch identisches Ergebnis liefert auch die Methylierung des Phenanthrens. Hier ist für die Ausgangsverbindung und auch ihr einfach methyliertes Derivat gar keine Signal mehr zu erfassen. Auch hier können zunehmend komplexe Methylierungsmuster mit bis zu 6 Methylenheiten identifiziert werden, wobei auch ein höherer Alkylierungs-

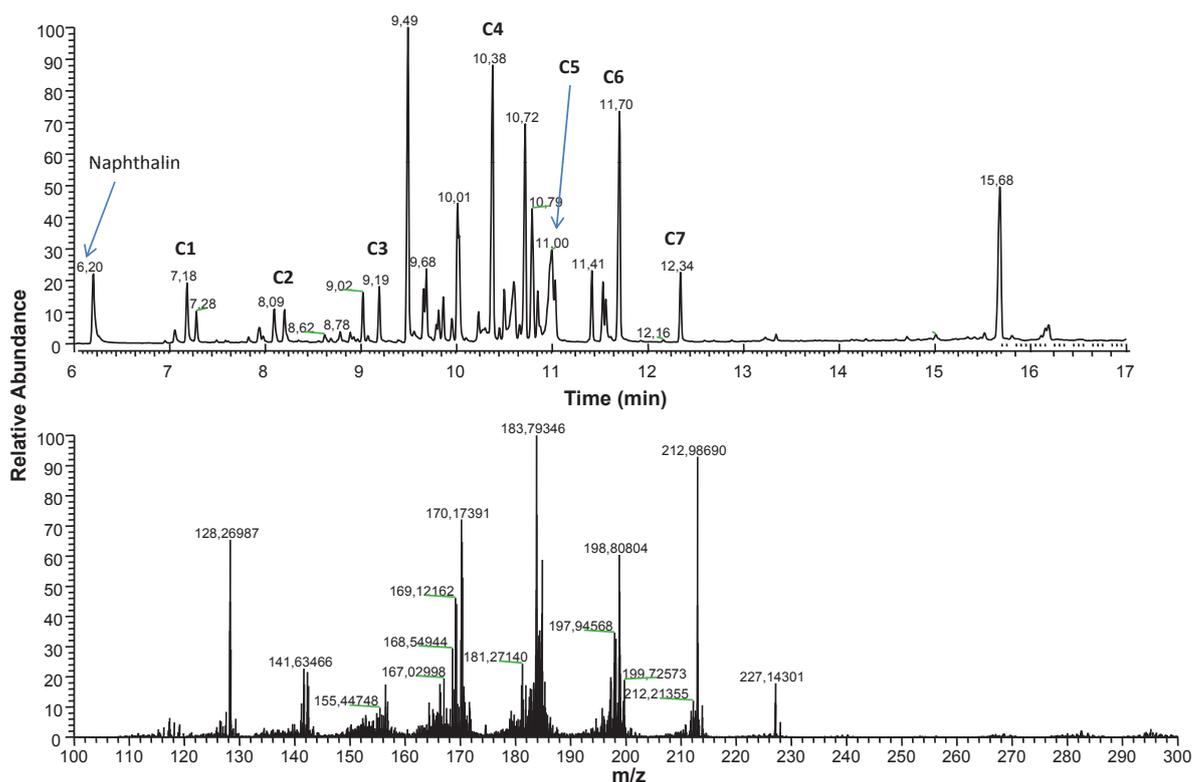


Abbildung 6.17: TIC der GC-MS-Messung nach der Methylierung von Naphthalin (oben) und summiertes Massenspektrum über den gesamten Retentionszeitbereich (unten).

grad nicht ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich werden weitere Signale mit hohen Intensitäten gefunden, die nicht unmittelbar in die Alkylierungsreihe des Phenanthrens eingeordnet werden können und auf weitere Nebenreaktionen zusätzlich zur Methylierung hindeuten. Jedoch wird es im oberen Retentionszeitbereich zunehmend schwierig das relativ komplexe Gemisch gaschromatographisch ausreichend aufzutrennen, um einzelne Verbindungen zu identifizieren.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die für schwefelhaltige Verbindungen etablierte Methylierungsreaktion auch Auswirkungen auf nicht heterozyklische aromatische Kohlenwasserstoffe hat und die angenommene Selektivität dieser Derivatisierung mit Vorsicht betrachtet werden muss. Einerseits scheint vor allem eine FRIEDEL-CRAFTS-artige Alkylierungsreaktion abzulaufen, andererseits besteht der Verdacht, dass ein Teil der Reaktionsprodukte auch ionischer Natur sein könnten. Auch hier sollte eine entsprechend hochauflösenden Massenspektrometrie in der Lage sein, PAH und PASH zu trennen, es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass die Massenspektren trotzdem erheblich an Komplexität gewinnen. Dies ist ein weiterer Grund, die Reaktionszeiten der

Derivatisierung möglichst gering zu halten und soweit möglich keinen unnötigen Überschuss der Reagenzien einzusetzen. Außerdem erscheint auf Grund dieser Ergebnisse die flüssigchromatographische Vortrennung von Rohölproben zur Isolierung der PASH auch bei Einsatz hochauflösender Massenspektrometrie weiterhin angebracht. Weitere Untersuchungen der Reaktionslösungen mittels ESI-MS könnten aufzeigen, ob auch die vermuteten ionischen Verbindungen zumindest als stabile Intermediate vorliegen. Diese Untersuchungen konnten im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht mehr durchgeführt werden.

6.2.5 Vergleich nicht derivatisierter ionischer Verbindungen

Die Abhängigkeit der Signalintensitäten in der ESI-Massenspektroskopie von Einflussfaktoren wie z.B. Molekülgröße bzw. Masse oder den Flussraten der verwendeten Hilfsgase für Analyten in wässrigen Lösungen sind, besonders in der Bioanalytik, seit Längerem bekannt. FENN selbst, dem im Jahre 2002 für seine grundlegenden Arbeiten zur Entwicklung der Elektrosprayionisation der Nobelpreis verliehen wurde, betrieb entsprechende Studien an Tetraalkylammoniumionen in wässrigen Lösungen [85]. Es gibt jedoch bislang kaum Arbeiten, die sich mit vergleichbaren Effekten in wasserfreien Lösungsmitteln beschäftigen, da diese in den Hauptanwendungsgebieten der ESI-Massenspektrometrie, insbesondere der Bio- und Proteinanalytik, aus naheliegenden Gründen wenig Verwendung finden. Im Gegensatz dazu muss in der Analytik fossiler Brennstoffe i.A. jedoch auf nichtwässrige Lösungsmittel zurückgegriffen werden, wie es auch in dieser Arbeit der Fall ist. Bislang wurden hier aber vor allem schwefelhaltige Verbindungen untersucht, die in ihrer natürlichen Form, in der sie in Realproben vorliegen, nicht ionisch sind und einer Methylierungsreaktion unterzogen werden müssen, um sie für die Massenspektrometrie sichtbar zu machen. Der Fokus lag also auf dem Verhalten dieser Methylsulfoniumionen in ESI-Quellen. Im Folgenden sollen diese Untersuchungen auf Verbindungen ausgeweitet werden, die bereits als stabile Ionen, bzw. Salze vorliegen oder in einer ESI-Quelle direkt ionisiert werden können, jedoch weiterhin ohne den Zusatz von Wasser als Lösungsmittel und ggf. Protonenlieferant. Zunächst wurde eine Reihe von nicht weiter vorbearbeiteten Pyridinen und Tetraalkylammoniumsalzen untersucht.

Die Verteilung der Signalintensitäten ist in Abbildung 6.18 dargestellt, die erhaltenen Massenspektren sind im Anhang zu finden (Abb. 8.16 und 8.17). Das im linken Teil der Abbildung gezeigte Diagramm verdeutlicht, dass sich die bisher beobachteten Trends von Alkylsulfoniumionen auch auf andere Verbindungsklassen erstrecken. Die hier eingesetzten Pyridine gehören grundsätzlich zur gleichen Verbindungsklasse, wie die bereits in Abschnitt 6.2.2 diskutierten basischen PANH. Im Gegensatz zu diesen wurden die Py-

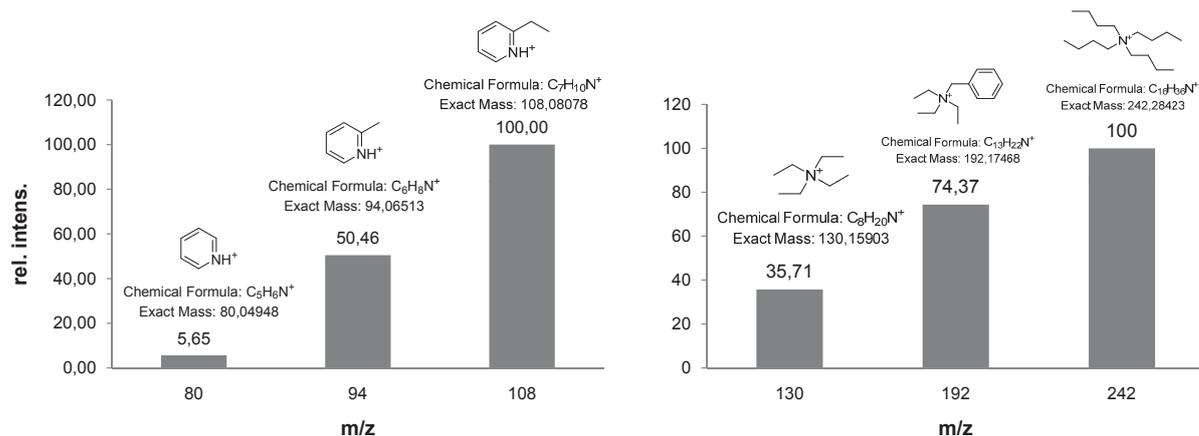


Abbildung 6.18: Signalintensitäten equimolarer Mengen von Pyridin, 2-Methylpyridin und 2-Ethylpyridin (links) gelöst in Dichlormethan, sowie Tetraethylammoniumtetrafluoroborat, Benzyltriethylammoniumchlorid und tetra-*n*-butylammoniumiodid (rechts), gelöst in Acetonitril.

ridine jedoch vor der Messung nicht mittels Methylierung derivatisiert, sondern direkt in wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Trotzdem liegen auch diese als protonierte Ammoniumionen vor, bei denen ein identischer Zusammenhang zwischen der Molekülgröße und der gemessenen Signalintensität zu beobachten ist. Die aus der Massenspektrometrie mit wässrigen Lösungsmitteln bekannte Anlagerung von Protonen an die basischen Stickstoffheterozyklen findet auch in diesem Falle statt. Offensichtlich reichen geringste Mengen Wasser, entweder in den vermeintlich aprotischen, trockenen Lösungsmitteln, oder wie bereits erwähnt aus der ESI-Quelle aus, um derartige Ionen zu erzeugen. PURCELL et al., berichten von ähnlichen Erfahrungen mit der Detektion von PANH in nichtwässrigen Lösungen, sowohl im positiven, als auch im negativen Messmodus [86]. Die Ergebnisse der Publikation, zusammen mit den zuvor diskutierten Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, legen nahe, dass selbst bei gleichzeitigem Vorliegen von PANH und PASH, eine unabhängige Analytik beider Verbindungsklassen möglich wird, indem die Probe zunächst vor, dann nach der Methylierung mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht wird. Auch wenn man durch ultrahochoflösende Massenspektrometrie theoretisch in der Lage wäre, PANH und PASH nach Derivatisierung in nur einer Messung zu identifizieren, lässt ein computergestützter Vergleich oder gar die direkte Referenzbildung beider Spektren eine Validierung der Ergebnisse zu.

Das rechte Diagramm zeigt die Signalintensitäten dreier in gleicher molarer Menge vorliegender quartärer Ammoniumionen. Aus Gründen der Verfügbarkeit wurden hier drei unterschiedliche Gegenionen eingesetzt. Einerseits sind derartige Substanzen in ihrer ionischen Form sehr stabil und gut lagerbar, sowie kommerziell erhältlich, andererseits

ergänzen sie die bisherigen Untersuchungen N-methylierter Verbindungen. Der mittlerweile bekannte Zusammenhang von Ionenstabilität und Molekülmasse ist auch hier klar ersichtlich. Als direkter Unterschied zu den basischen PANH fällt allerdings sofort auf, dass weder Demethylierungen, noch die Anlagerung von Protonen beobachtet werden kann. Hier zeigt sich vermutlich direkt der starke Einfluss der Aromatizität der Verbindung auf die Stabilität der entsprechenden N-Alkylammoniumionen. Festzuhalten bleibt außerdem die Tatsache, dass die äußert unterschiedlichen Gegenionen offenbar keinerlei Einfluss auf die unterschiedlichen Ionenausbeuten haben.

Zur Vervollständigung dieser Betrachtungen wurde überprüft, wie sich anionische Verbindungen im negativen Messmodus verhalten. Obwohl auch hier möglicherweise PANH, in diesem Falle vor allem die neutralen, auf Pyrrol basierenden, direkt einer Messung unterzogen werden könnten, wurden stattdessen bereits ionisch vorliegende Kaliumsalze dreier Sulfoniumverbindungen untersucht. Damit sollte gewährleistet werden, dass die Bedingungen denen der vorherigen Messung möglichst ähnlich waren, d.h. dass die Ana-

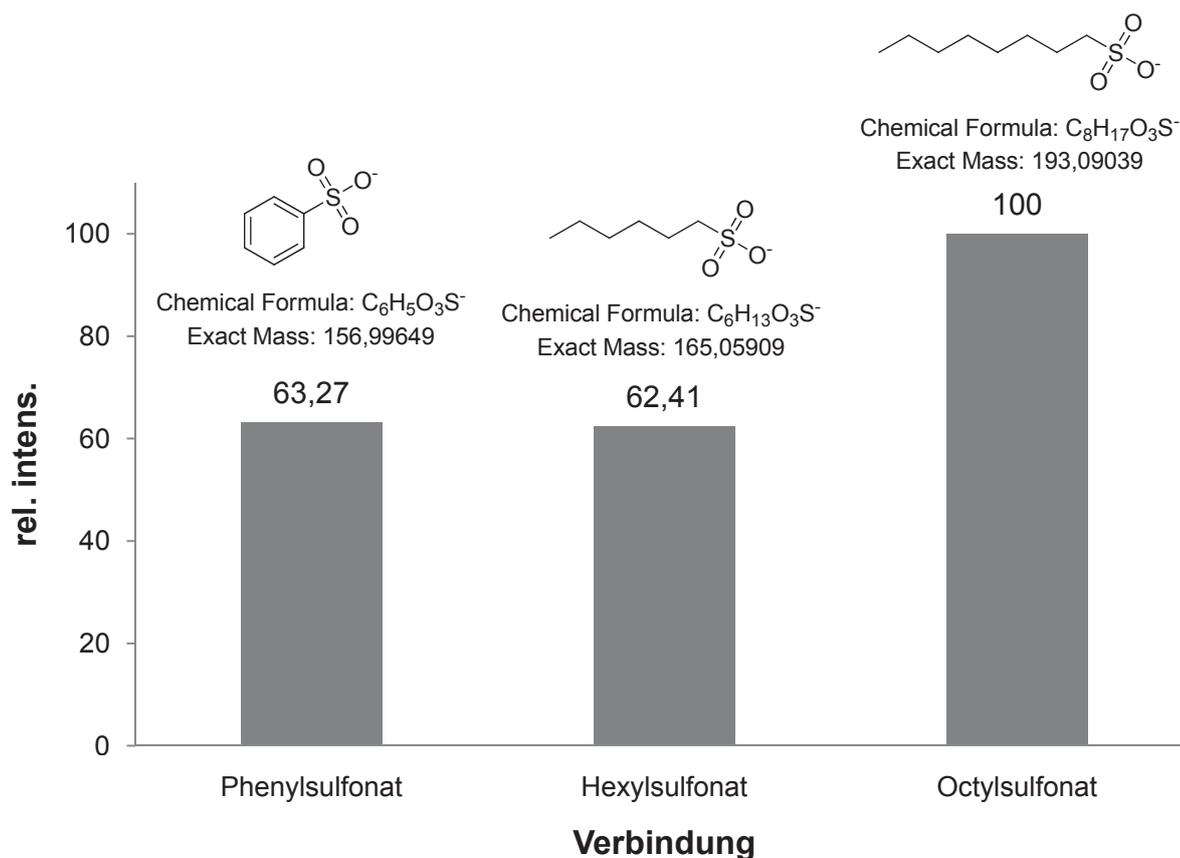


Abbildung 6.19: Signalintensitäten equimolarer Mengen Phenylsulfonat, *n*-Hexylsulfonat und *n*-Octylsulfonat, gelöst in Methanol.

lyten bereits als stabile Salze vorliegen und nicht erst in Lösung ionisiert werden. Das entsprechende Diagramm ist in Abbildung 6.19 gezeigt, das zugehörige Massenspektrum befindet sich im Anhang (Abb. 8.18). Der Vergleich des *n*-Octylsulfonats mit den beiden anderen Ionen zeigt, dass die bereits bekannten Zusammenhänge offenbar auch für Anionen zutreffen. Interessant ist in diesem Zusammenhang eher der Vergleich zwischen Phenylsulfonat und *n*-Hexylsulfonat. Hierbei liegen zwei Verbindungen vor, die sich zwar in ihrer Masse, jedoch nicht in der Zahl der Kohlenstoffatome unterscheiden. Die beiden Signalintensitäten sind dabei nahezu identisch. Zwar sollten keinesfalls aus einem einzigen Messergebnis weitreichende Rückschlüsse gezogen werden, jedoch kann diese Beobachtung zumindest als Indiz dafür gewertet werden, dass der Haupteinfluss auf die Stabilität der Ionen bei ansonsten gleichen Bedingungen vor allem auf die Zahl der Methyleneinheiten bzw. die Größe des Kohlenstoffgerüsts zurückzuführen ist. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung könnten sich vor allem auf die Verwendung deuterium- oder besser noch ^{13}C -angereicherter Standardsubstanzen stützen. So wäre ein Vergleich zwischen Verbindungen gleicher Summenformel, aber unterschiedlicher Massen möglich. Die geringe kommerzielle Verfügbarkeit bzw. die hohen Kosten solcher Verbindungen, ebenso wie eine relativ aufwändige Synthese im eigenen Labor verkomplizieren derartige Studien allerdings erheblich.

Die durchgeführten Messungen an Pyridinen, Ammonium- und Sulfonatsalzen haben gezeigt, dass sich die generell aus der wässrigen Analytik bekannten Effekte der Diskriminierung kleinerer Ionen in der Elektrospraymassenspektrometrie auch auf nichtwässrige bzw. völlig aprotische Lösungsmittel übertragen lassen. Ein Zusammenhang mit den ebenfalls in nichtwässriger Lösung durchgeführten Untersuchungen S-methylierter Schwefelverbindungen liegt selbstverständlich nahe, jedoch ist das erhaltene Bild keinesfalls vollständig. Während im Falle der derivatisierten Schwefelverbindungen zumindest ein Teil des Verlustes an Signalintensität durch den Verlust der Methylgruppe und die Bildung sowohl von ionischen Zerfallsprodukten, als vermutlich auch von unbekanntem Neutralteilchen zu Stande kommt, kann dieser Ansatz für die in diesem Abschnitt untersuchten Substanzen nicht als Erklärung herangezogen werden. Auf der anderen Seite sind rein auf der Verdampfung des Lösungsmittels basierende Erklärungsmodelle wie sie von FENN und anderen im Laufe der Jahre für die wässrige Analytik entwickelt wurden zwar konzeptionell auf nichtwässrige Lösungsmittel übertragbar, jedoch wenig geeignet, die hier gezeigten Effekte für die derivatisierten schwefelhaltigen Verbindungen zu erklären. Auch wenn beide Vorstellungen teilweise zutreffen sollten, muss besonders die unerwünschte Fragmentierung der Methylsulfoniumionen näher untersucht werden, um ein vollständigeres Gesamtbild zu erhalten.

6.2.6 Einfluss von ESI-Parametern auf die Massenspektrometrie

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels Vergleiche zwischen unterschiedlichsten Verbindungsgruppen unter ähnlichen massenspektrometrischen Bedingungen gemacht wurden, sollen im Folgenden diese Bedingungen selbst variiert werden. Untersucht werden sollen dabei einerseits solche Effekte, die sich auf die Freisetzung der Ionen aus der Lösung auswirken. Dazu gehören beispielsweise die Temperaturen und Flussraten der in einer ESI-Quelle verwendeten Hilfsgase, die dazu dienen das Lösungsmittel zu verdampfen. Unter diesem Gesichtspunkt sind auch unterschiedliche Lösungsmittel mit verschiedener Flüchtigkeit interessant. Andererseits sollen Einflüsse untersucht werden, die die vorhandenen Ionen möglicherweise wieder zerstören, d.h. zu einer Fragmentierung und damit einem Signalverlust führen. Trotz der bereits erwähnten Einstufung der ESI als sanfte Ionisationsmethode, liegen im Falle der derivatisierten Schwefelverbindungen offensichtlich derartige Einflüsse vor. Vor allem die unterschiedlichen elektrischen Potentiale, denen die Probelösung in einer ESI-Quelle ausgesetzt ist, sind hierbei möglicherweise von Bedeutung. Die im Folgenden diskutierten Messungen wurden an einem Triplequadrupolmassenspektrometer der Firma ABSciex durchgeführt, mit einer ESI-Quelle, deren schematischer Aufbau in Abbildung 6.20 dargestellt ist.

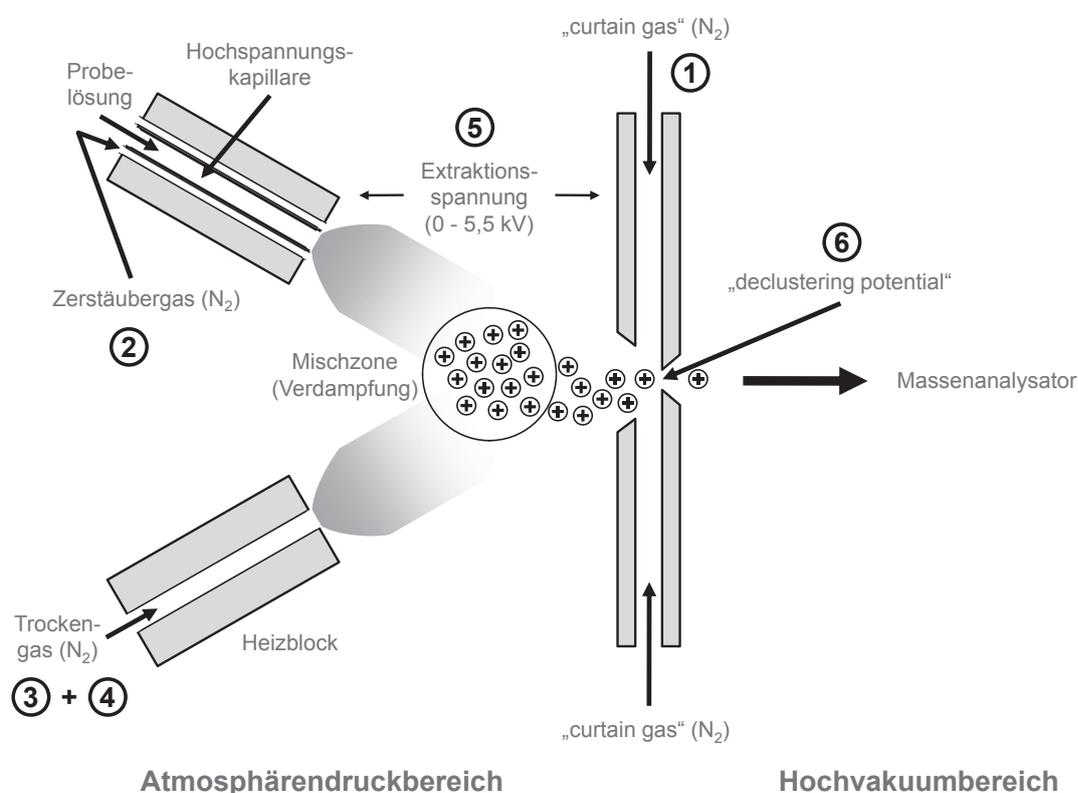


Abbildung 6.20: Schematischer Aufbau der verwendeten Elektrospray-Ionenquelle.

Die wesentlichen Parameter, die sich verändern lassen, sind mit den Zahlen 1-6 nummeriert. Bei den Parametern 1-3 handelt es sich um Flussraten der eingesetzten Hilfsgase, die dazu dienen, die Probelösung zu zerstäuben und das Lösungsmittel zu verdampfen, um die Ionen freizusetzen. Im Normalfall wird dazu sehr reiner und trockener Stickstoff eingesetzt. Parameter 4 bezeichnet die Temperatur des Trockengases, die zusätzlich zu dessen Flussrate 3 variiert werden kann. Bei den Parametern 5 und 6 handelt es sich dagegen um elektrische Potentiale. Besonders wichtig ist dabei die Extraktionsspannung 5, die dafür sorgt, dass die erzeugten Ionen von der Kapillare Richtung Massenanalysator geführt werden. Die dafür zwischen der Kapillare und dem Vakuuminterface angelegte Hochspannung kann in diesem Falle in einem Bereich von 0 kV bis 5,5 kV eingestellt werden. Das sogenannte *declustering potential* 6 dient schließlich dazu, eventuell nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbliebene Ionencluster aufzusprengen und die Ionen vor dem Eintritt in den Hochvakuumbereich zu vereinzeln. Das hier angelegte Potential liegt dabei zwischen 0 V und maximal 400 V.

Alle Messungen der sechs genannten Parameter an diesem Gerät wurden mit der bereits bekannten Standardlösung der Dibenzothiophene (Vgl. Seite 74) in Acetonitril durchgeführt. Im Folgenden werden zunächst die o.g. Parameter 1-4 einzeln variiert, während die jeweils anderen konstant gehalten werden. Alle Flussraten der Hilfsgase werden als willkürliche, dimensionslose Einheiten angegeben. Dazu werden im Normalfall für jede der so erhaltenen Messreihen die absoluten und relativen Signalintensitäten verglichen.

Als erster Parameter wurde die Flussrate des „curtain gas“ verändert, dessen Flussrichtung der der Ionen entgegengesetzt ist, um eventuelle ungeladene Teilchen, z.B. Lösungsmittelmoleküle, daran zu hindern, ebenfalls in den Massenanalysator zu gelangen. Die Ergebnisse der so durchgeführten Messungen sind in Abbildung 6.21 gezeigt. Der Verlauf

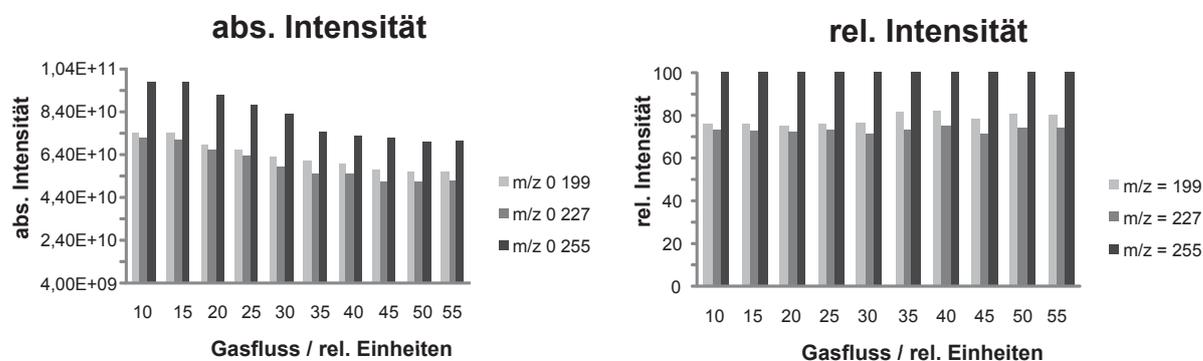


Abbildung 6.21: Absolute Ionenströme (links) und relative Signalintensitäten (rechts), der DBT-Ionen bei Variation der Flussrate des „curtain gas“.

der absoluten Intensitäten in Abhängigkeit des Gasflusses zeigt eine deutliche und kontinuierliche Abnahme der gemessenen Werte. Dies ist allerdings zu erwarten, da übermäßig hohe Flussraten trotz angelegter Extraktionsspannungen dazu führen, dass weniger Probe in den Massenanalysator gelangt. Die relativen Intensitäten im rechten Teil der Abbildung zeigen jedoch, dass sich die Intensitätsverhältnisse der Ionen selbst durch diesen Umstand nicht nennenswert ändern. Eine theoretisch denkbare Massendiskriminierung der leichteren Ionen, die durch den hohen Gasfluss stärker beeinträchtigt werden, ist hier nicht zu beobachten. So können auch die bei schwerflüchtigen Lösungsmitteln eventuell notwendigen höheren Flussraten eingesetzt werden. Bei Betrachtung der Messwerte fällt schnell auf, dass die bisher beobachtete Verteilung der relativen Signalintensitäten für diese Probe nicht eingehalten wird. Tatsächlich haben sich die Größenverhältnisse für das S-methylierte Dibenzothiopheniumion und das 4,6-Dimethyldibenzothiophenium hier umgekehrt. Die Ursache dafür ist an dieser Stelle nicht ersichtlich, jedoch auch nicht Gegenstand der Untersuchungen. Die Equimolarität der Substanzen steht jedoch kaum in Frage, da es sich um dieselbe Maßlösung handelt, mit der die früheren Versuche durchgeführt wurden. In jedem Falle bleibt die Tatsache, dass sich die relativen Signalgrößen trotz allem stark unterscheiden.

Der zweite untersuchte Parameter, die Flussraten des Zerstäubergases und dessen Auswirkungen auf die Ionenausbeuten sind in Abbildung 6.22 dargestellt. Während hier

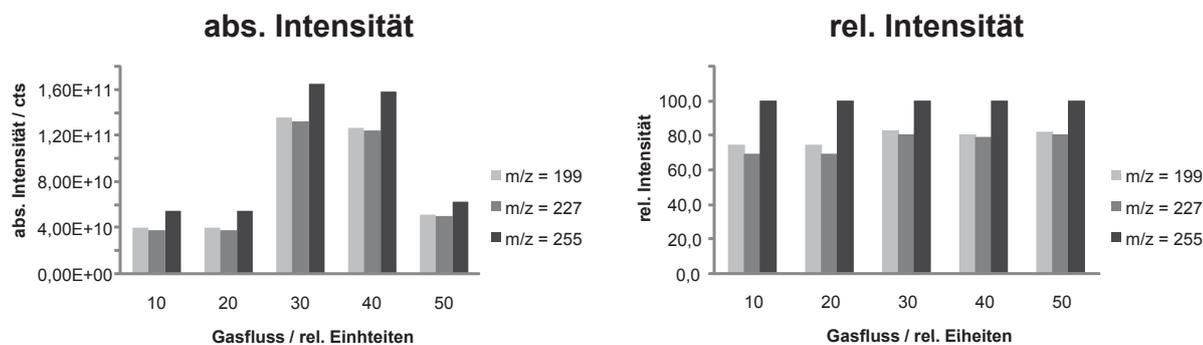


Abbildung 6.22: Absolute Ionenströme (links) und relative Signalintensitäten (rechts), der DBT-Ionen bei Variation der Flussrate des Zerstäubergases 2.

für die absoluten Intensitäten starke Schwankungen um etwa den Faktor 4 beobachtet werden, sind die entsprechenden Werte für die relativen Intensitäten relativ konstant. Obwohl sich auch dort zwar geringe Schwankungen zeigen, sind diese vernachlässigbar klein und ändern keinesfalls die Reihenfolge der Intensitätsverhältnisse. Damit ist eine Störung der Messungen durch diese statistische Fehlerquelle unwahrscheinlich. Ein großer Einfluss dieses Parameters wäre allerdings nicht zu erwarten gewesen. Zwar sollte

die Flussrate des Zerstäubergases derjenigen der Probelösung angepasst werden, jedoch sollten die Auswirkungen auf die Tröpfchenbildung und vor allem Verdampfung des Lösungsmittels vergleichsweise gering sein.

Noch weniger Einfluss hat offensichtlich die Flussrate des Trockengases, wie Abbildung 6.23 verdeutlicht. Abgesehen von der Messung mit der höchsten Flussrate zeigen sich

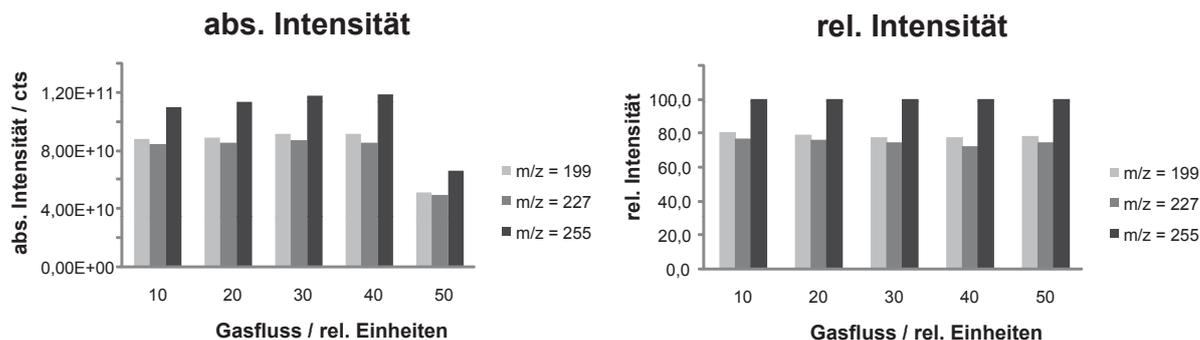


Abbildung 6.23: Absolute Ionenströme (links) und relative Signalintensitäten (rechts), der DBT-Ionen bei Variation der Flussrate des Trockengases 3.

selbst in den absoluten Intensitäten praktisch keine Schwankungen, während die relativen Intensitätsverhältnisse nahezu völlig konstant bleiben. Dieses Ergebnis ist allerdings unerwartet. Wie die bereits erwähnten Untersuchungen von FENN gezeigt haben, hat unter anderem der Verdampfungsprozess des Lösungsmittels einen entscheidenden Anteil an der Ionenausbeute bzw. einer möglichen Massendiskriminierung [85]. Man geht demnach davon aus, dass bei einem schnellen Verdampfen des Lösungsmittels die mobileren Ionen, also solche mit einem kleinen Masse-Ladungsverhältnis bevorzugt in die Gasphase übergehen. Damit würden die relativen Signalintensitäten hochgeladener, bzw. leichterer Ionen steigen. Dies wird hier jedoch in keinsten Weise beobachtet.

Als letzter die Hilfsgase betreffenden Parameter wurde die Temperatur des Trockengases variiert, was sich ebenfalls auf die Verdampfung des verwendeten Lösungsmittels auswirkt. Die Temperaturen des Trockengases wurden dabei zwischen 80 °C und 300 °C in Schritten von 20 °C erhöht. Einen Überblick der erhaltenen Messwerte liefert Abbildung 6.24. Bei Betrachtung der absoluten Messwerte muss davon ausgegangen werden, dass die Messung bei 100 °C einen Ausreißer darstellt, da alle anderen Messungen in einem sehr ähnlichen Bereich liegen. Insgesamt sind leichte Schwankungen der absoluten Intensitätswerte zu beobachten, jedoch lässt sich daran kein zuverlässiger Trend festmachen. Analog der Messungen mit Variation der Flussrate des Trockengases wurde auch hier zumindest eine leichte Abhängigkeit der Ionenausbeuten von der Verdampf-

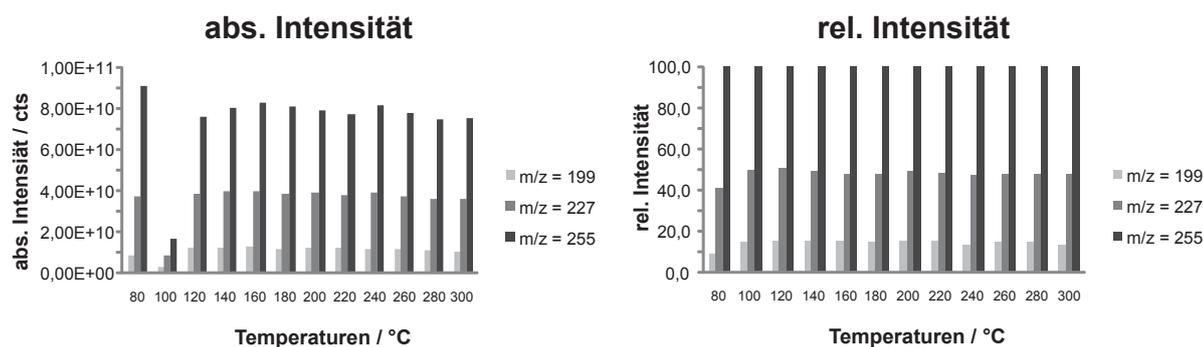


Abbildung 6.24: Absolute Ionenströme (links) und relative Signalintensitäten (rechts), der DBT-Ionen bei Variation der Temperaturen des Trockengases 4.

ungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels erwartet. Die nähere Betrachtung der relativen Intensitätsverteilungen lässt solch einen Effekt zunächst erahnen. Es zeigt sich, dass die etwas leichteren Ionen tatsächlich eine geringfügige Vergrößerung ihrer relativen Signalintensitäten aufweisen, deren Maximum zwischen etwa 100 °C und 120 °C liegt. Jedoch muss angesichts der deutlich geringeren absoluten Intensitäten bei 100 °C und der damit verbundenen höheren relativen Ungenauigkeit eine solche Abschätzung zumindest für diese Temperatur mit Vorsicht bewertet werden. Insgesamt weisen die Hilfsgase einen unerwartet geringen Einfluss auf die Verteilung der erfassten Ionen auf, während offensichtlich andere Faktoren für die unterschiedlichen, aber konstanten relativen Signalintensitäten verantwortlich sind.

Bislang wurden nur Faktoren diskutiert, die vor allem mit der Freisetzung der Ionen aus der Lösung zusammenhängen. Weitere wichtige Parameter praktisch jeder Ionenquelle sind jedoch die angelegten elektrischen Potentiale. Als erstes wurde in diesem Rahmen die bereits erwähnte Extraktionsspannung 5 untersucht. Diese dient dazu, das Elektrospray zu erzeugen und die freigesetzten Ionen in Richtung des Hochvakuumteils des Massenspektrometers zu beschleunigen. Grundsätzlich ist diese Spannung allerdings keine Besonderheit der Elektrosprayionisation. Mit leichten Variationen wird solch ein elektrisches Feld zwischen dem Ort der Ionenerzeugung und dem Eintritt in das eigentliche Massenspektrometer in praktisch jeder klassischen Ionisationstechnik eingesetzt. Entsprechend sind Einflüsse dieses Parameters besonders wichtig, da sich diese auch durch die Wahl einer anderen Ionenquelle oder gar einer anderen Ionisationsmethode nicht zwingend ausschalten lassen. Auch für diese Messungen wurde die equimolare Lösung der Dibenzothiophene, gelöst in Dichlormethan bei unterschiedlichen Extraktionsspannungen massenspektrometrisch untersucht. Dabei wurde die Spannung in Schritten von 1 kV von 1 kV auf 5 kV erhöht. Abbildung 6.25 zeigt eine Übersicht der ermittel-

ten Signalverteilungen. Ergänzende Abbildungen, inklusive der Intensitätsverläufe der einzelnen Ionen sind aus Platzgründen im Anhang (Abb. 8.19, 8.20) zu finden. Die für

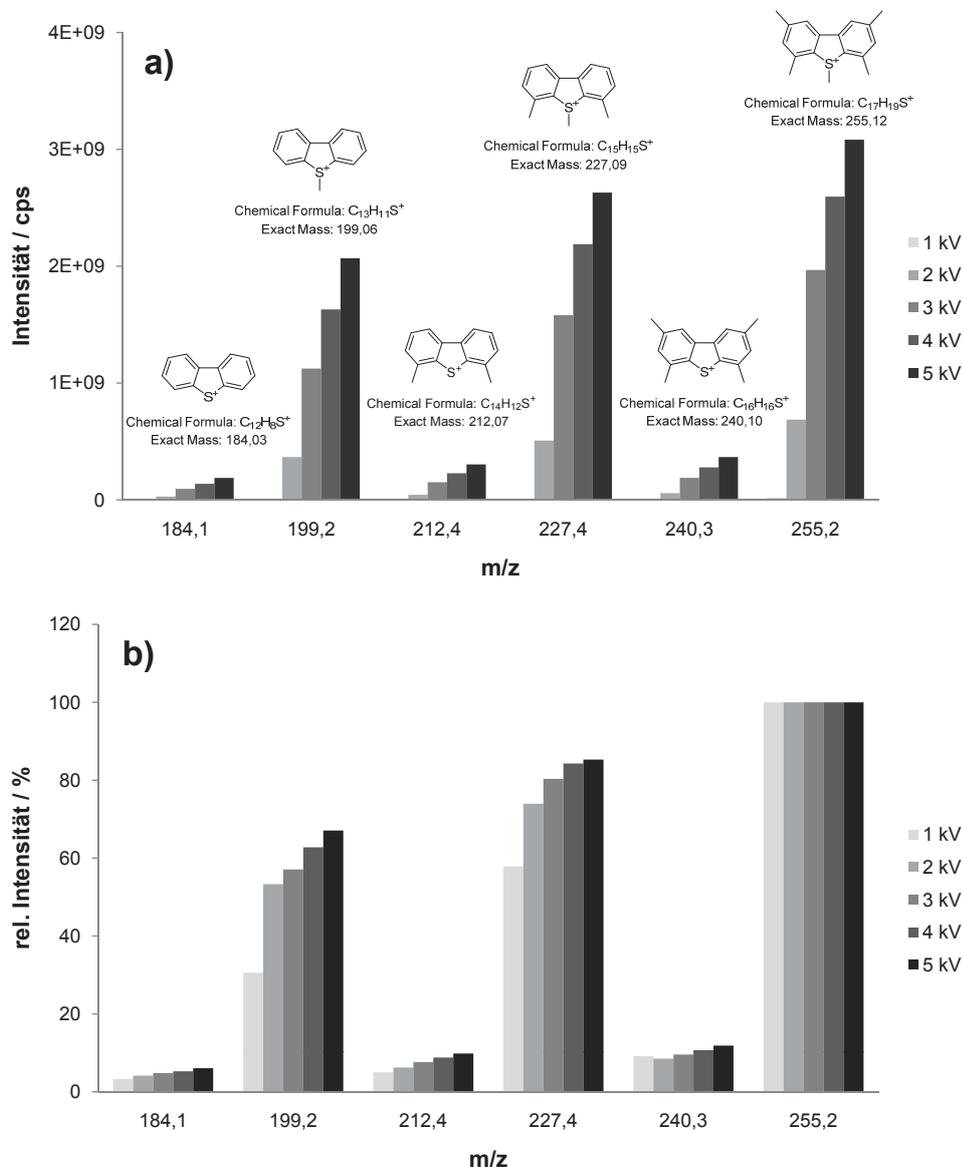


Abbildung 6.25: Vergleich der absoluten Signalintensitäten a) (oben) und relativen Signalintensitäten b) (unten) der insgesamt sechs erfassten Ionenspezies über die Änderung der Extraktionsspannung.

diese Probe bereits bekannten Intensitätsmuster werden auch in diesem Fall beobachtet. Auch die entsprechenden Zerfallsprodukte der methylierten Thiopheniumionen sind bei allen Extraktionsspannungen sichtbar. Die absoluten Ionenausbeuten steigen für jedes der sechs Ionen mit Erhöhung der angelegten Spannung stetig an (Vgl. Abb. 8.20), da auf diesem Wege eine größere Gesamtzahl an Ionen in den Massenanalysator geleitet wird. Die einzelnen Intensitätsanstiege können dabei als annähernd linear betrachtet werden.

Der Vergleich dieser absoluten Werte mit denen im unteren Teil der Abbildung zeigt allerdings, dass sich die Signalintensitäten der Ionenspezies untereinander nicht in gleicher Weise ändern. Bei wachsender Extraktionsspannung werden zunehmend die Fragmentierungsprodukte, vor allem aber die leichteren Ionen insgesamt begünstigt. Besonders deutlich zeigt das auch hier der Vergleich mit Abbildung 8.19. Während zwar bei allen angelegten Spannungen der Trend der Intensitätsverhältnisse gleich bleibt, zeigt sich hier deutlich die relative Zunahme des Signals besonders für das 5-Methylthiopeniumion. Es zeigt sich, dass die Extraktionsspannung einen deutlichen Einfluss auf die Ionenausbeuten, bzw. die Signalintensitäten unterschiedlicher hoch alkylierter Dibenzothiophene zeigt. Für die Messung realer Proben bedeutet dies, dass unterschiedliche Messungen möglichst mit den gleichen Extraktionsspannungen aufgenommen werden sollten, um zumindest eine ungefähre Vergleichbarkeit zu erhalten.

Beim letzten Parameter, der in dieser Versuchsreihe variiert wurde, handelt es sich um das o.g. *declustering potential*. Hierzu wurden zunächst drei Massenspektren der Standardlösung bei Potentialen von 10 V, 70 V und 130 V aufgenommen. Typische Werte liegen laut Herstellerempfehlung bei ca. 20 V. Bei Verbindungen, die eine starke Clusterbildung zeigen, muss dieser Wert jedoch entsprechend angepasst werden. Die erhaltenen Massenspektren sind in Abbildung 6.26 gezeigt. Bei einem geringen Potential von 10 V erhält man ein Massenspektrum, wie es bereits aus vorherigen Messungen bekannt ist. Auch hier zeigt sich die bekannte Abhängigkeit der Ionisierungsausbeute von der Ionenmasse. Zusätzlich sind in geringen Anteilen die demethylierten Zerfallsprodukte sichtbar. Bereits bei einem Potential von 70 V steigen die Anteile dieser Ionen erheblich, während ihre Signalintensitäten bei einem Potential von 130 V größtenteils die ihrer jeweiligen Ausgangsverbindung übertreffen. Systematische Versuche mit noch höheren Potentialen wurden nicht durchgeführt, jedoch zeigten stichprobenartige Messungen das nahezu völlige Verschwinden aller bekannten Ionen oberhalb von ca. 200 V.

Zur manuellen Wahl des *declustering potential* kommt die Möglichkeit, dieses Potential durch das Gerät automatisch durchfahren zu lassen, ein so genanntes „ramping“, um automatisch diejenige Spannung zu finden, bei der für eine gegebene Probe die höchste Gesamtsignalintensität erhalten wird. Dieses ramping kann dazu genutzt werden, vor dem eigentlichen Beginn einer Messung die Bedingungen für eine möglichst hohe Empfindlichkeit des Gerätes zu optimieren. Für die verwendete Standardlösung wurden solche rampings gefahren und der Verlauf der Totalionenströme gegen das *declustering potential* aufgetragen. Abbildung 6.27 zeigt die so erhaltenen Kurven für die sechs einzelnen Ionenspezies und den Gesamtverlauf (nicht maßstabsgetreu). Die maß-

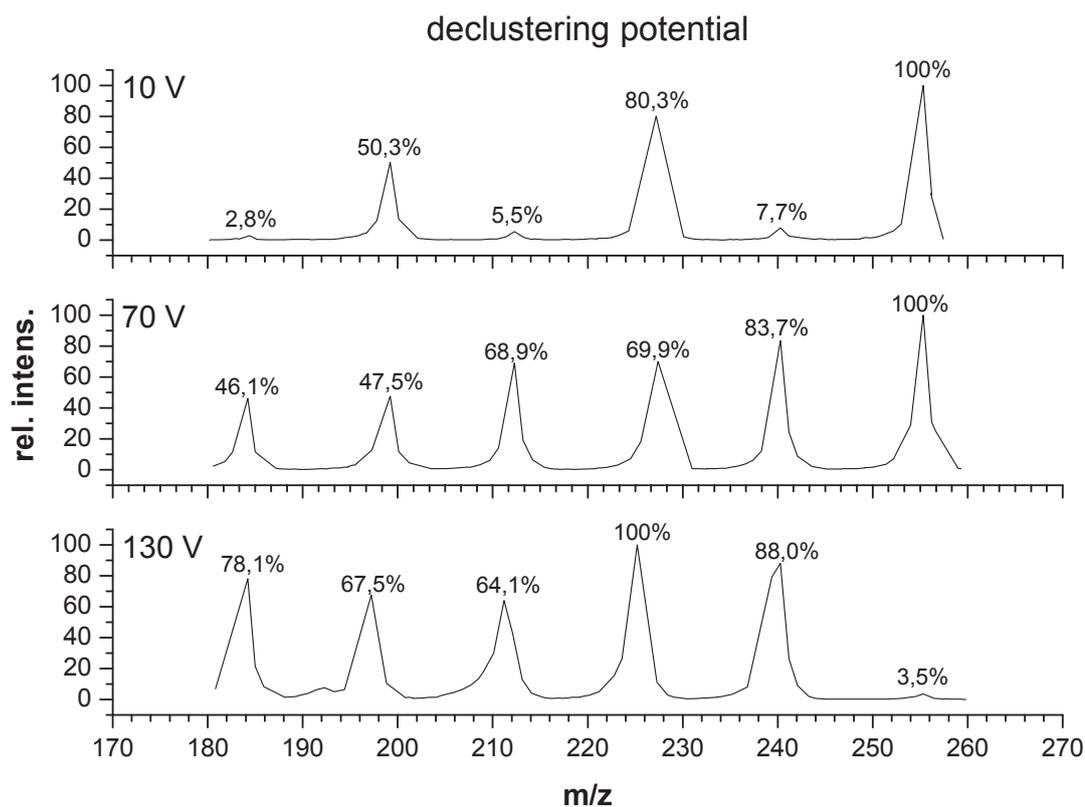
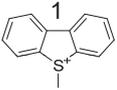
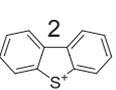
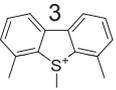
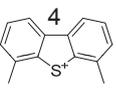
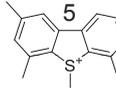
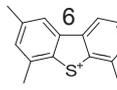


Abbildung 6.26: Massenspektren der Standardlösung unter Vergleich eines declustering potential von 10 V (oben), 70 V (Mitte) und 130 V (unten).

stabsgetreue Abbildung und eine genauere Aufstellung der Intensitätsverläufe für die einzelnen Ionenspezies sind unter den Abbildungen 8.21 bis 8.23 im Anhang zu finden. Eine genaue Auflistung der jeweiligen Maxima der erhaltenen Messkurven findet sich in Tabelle 6.2. Bereits die Übersichtsgrafik zeigt, dass sich die einzelnen Ionenspezies

Tabelle 6.2: Auflistung aller sechs erfassten Ionenspezies mit den zugehörigen Maxima der jeweiligen Messkurven.

Ion						
declustering potential / V	127,21	107,02	46,44	98,94	50,48	107,02
intensity / cps	7,04E+07	1,01E+07	1,19E+07	1,26E+07	1,07E+07	1,23E+07

sehr unterschiedlich verhalten. Während die übliche schnelle Überprüfung der optimalen Messbedingungen ein optimales declustering potential von ca. 80 V liefern würde,

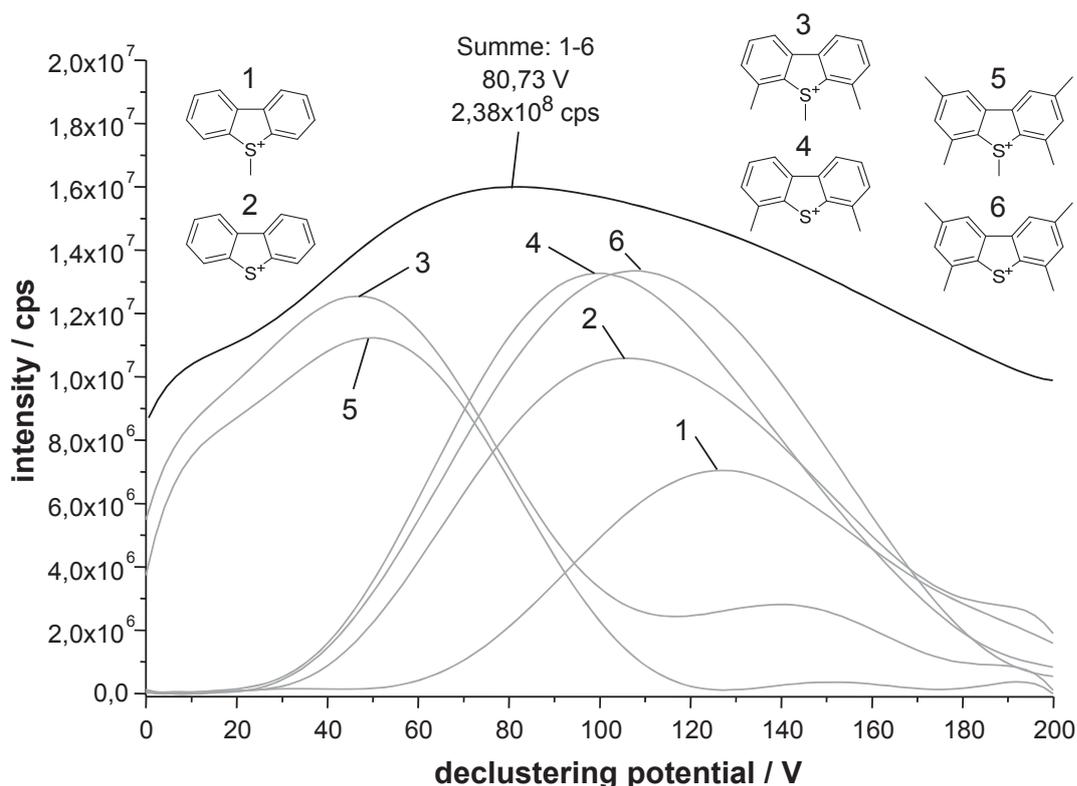


Abbildung 6.27: Vergleich der Totalionenströme für die sechs bekannten Ionenspezies (grau) und den Gesamtverlauf für die Summe aller Spezies (schwarz) bei kontinuierlicher Erhöhung des declustering potential von 0 V auf 200 V.

wird aus den Einzelmessungen deutlich, dass sich diese optimalen Werte für die sechs Ionen stark unterscheiden. Die gezeigte Gesamtkurve bildet dabei in guter Näherung die Verläufe der Einzelmessungen ab. Wünschenswert wäre eine Einstellung der ESI-Quelle, die es erlaubt, die drei S-methylierten Verbindungen in gleicher Intensität darzustellen, während ihre Fragmentierungsprodukte möglichst geringe Signale erzeugen. Ein genauerer Blick in die Tabelle zeigt jedoch, dass sich diese Bedingungen mit dieser Probe und der vorliegenden Ionenquelle nicht erreichen lassen. Nahezu gleiche ideale Bedingungen finden sich beispielsweise für die Ionen **3** und **5**, oder **4** und **6**. Besonders fällt hier die geringe Stabilität der beiden methylsubstituierten Dibenzothiophene **3** und **5** auf. Während diese bei Potentialen um 80 V bereits starke Fragmentierung bzw. Signalverlust zeigen, liegt das 5-Methyldibenzothiopheniumkation **1** hier in seiner Signalstärke noch um beinahe eine Größenordnung niedriger. Ein Schnittbereich der meisten Signalverläufe findet sich bei ca. 70 V, was das Massenspektrum in Abb. 6.26 zusätzlich bestätigt. Eine sinnvolle Korrelation dieser Verläufe mit den tatsächlichen Strukturen der Verbindungen und Einflussfaktoren wie den Grad der Alkylierung ist in diesem Falle kaum möglich. Ähnlich den Versuchen mit der Extraktionsspannung scheinen auch hier die kleineren

Ionen eine höhere Stabilität gegenüber starken Potentialdifferenzen aufzuweisen, jedoch sind die Einflüsse hier bedeutend größer.

6.2.7 Sonstige Einflüsse

Ein weiterer Faktor, der die Signalintensitäten eines Massenspektrums beeinflussen kann, ist das Massenfenster, in dem das Spektrum aufgenommen wird. Hierzu erscheint eine kurze Erklärung angebracht. Generell ist ein beliebiger Detektor in der Lage, eine bestimmte Zahl von Ereignissen pro Zeiteinheit zu erfassen, unabhängig davon, ob die erfassten Daten später als Einzelereignisse oder Summenparameter, und digital oder analog ausgegeben werden. Im Falle eines Massenspektrometers ist das normalerweise die Zahl der auf den Detektor treffenden Ionen, die i.A. als einzelne Zählereignisse erfasst werden. Die Summe aller Zählereignisse innerhalb eines bestimmten, sehr kleinen Intervalls, beispielsweise im Bereich des Masse-Ladungsverhältnisses von 199, wird dann als Signalintensität für diese Masse ausgegeben. Da jeder Detektor in der maximalen Zahl der erfassbaren Ereignisse beschränkt ist, ergibt sich bei jeder Messung eine Abwägung der optimalen Einstellungen. Schnelle Messungen bedingen einen Verlust entweder an Messgenauigkeit oder Sensitivität, während die Optimierung der beiden letzteren Eigenschaften die Messzeiten erheblich verlängern kann. Bei gegebener Messdauer wird deswegen normalerweise der insgesamt abzufahrende Massenbereich so klein wie möglich gewählt, um unnötige Signalverluste zu vermeiden. Je nach Bauart des Massenspektrometers ist das Ansprechverhalten des Massenanalysators und/oder Detektors jedoch nicht über den gesamten Messbereich linear. Eine sehr enge Begrenzung dieses Bereichs kann also dazu führen, dass in dessen Randgebieten, d.h. für besonders hohe und niedrige Massen, unnötig verzerrte Verhältnisse der Signalintensitäten vorliegen. Diese Effekte sind bereits in einer früheren Arbeit dokumentiert [87] worden.

Aus diesem Grunde wurden Messungen der Standardlösung mit unterschiedlichen großen Massenfenstern vorgenommen, deren Vergleich in Abbildung 6.28 dargestellt ist. Während sich gemäß der o.g. Ausführungen die absoluten Signalintensitäten der einzelnen Ionen mit Vergrößerung des Massenfensters verringern, ist für die relativen Intensitätsverhältnisse keine Änderung erkennbar. Das lineare Ansprechverhalten des Detektors auch in den Randbereichen eines gegebenen Massenfenster stellt somit für dieses Gerät kein Problem dar, muss aber selbstverständlich für jedes Massenspektrometer gesondert überprüft werden.

Während die Einflüsse der Verdampfbarkeit des Lösungsmittels von Seiten der Geräteparameter (Gasflüsse- und Temperaturen) bereits diskutiert wurden, bleibt consequen-

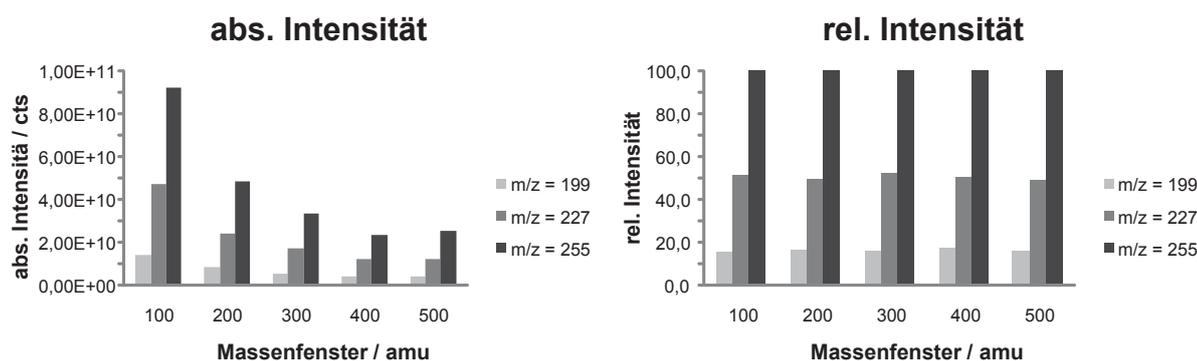


Abbildung 6.28: Vergleich der Signalintensitäten in Abhängigkeit des gewählten Massenfensters.

terweise die Variation des Lösungsmittels selbst als letzter wichtiger Einflussfaktor dieser Versuchsreihe. Hierzu wurden die in Tabelle 6.3 gezeigten Lösungsmittel eingesetzt, um die Standardverbindungen nach der Methylierung aufzunehmen. Anschließend wurden

Tabelle 6.3: Auflistung der verwendeten Lösungsmittel, geordnet nach zunehmender Polarität bzw. ihrer Stellung in der Elutropen Reihe.

Lösungsmittel	Dampfdruck	Siedepunkt
Dichlormethan	353 mm Hg (20 °C)	40 °C
1,2-Dichlorethan	87 mm Hg (25 °C)	83 °C
Tetrahydrofuran	143 mm Hg (20 °C)	65-67 °C
Acetonitril	73 mm Hg (20 °C)	82 °C

die vier Standardlösungen unter den ansonsten gleichen Bedingungen massenspektrometrisch untersucht. Vor allem sollten dabei mögliche Einflüsse der Dampfdrücke und der Polaritäten der Lösungsmittel auf die Freisetzung der Ionen aus der Lösung verglichen werden, da neben den ausführlichen Studien von FENN vor allem zur Verdampfbarkeit des Lösungsmittels, spätere Modelle wie das von KONERMANN et al. versuchen, auch Einflüsse der Polarität des verwendeten Lösungsmittels bzw. der Ionen stärker einzubeziehen [88]. Auch diese Modelle beruhen aber letztlich auf der Solvophobizität der Ionen gegenüber den verwendeten Lösungsmitteln. Mit Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan bzw. Tetrahydrofuran und Acetonitril liegen Lösungsmittelpaare mit sehr ähnlichen Polaritäten, aber sehr unterschiedlichen Dampfdrücken vor. Dagegen haben Acetonitril und 1,2-Dichlorethan ähnliche Dampfdrücke aber verschiedene Polaritäten. So sollte es im Idealfall möglich sein, systematische Vergleiche beider Einflussfaktoren innerhalb dieser Messreihe durchzuführen. Abbildung 6.29 zeigt eine Zusammenfassung der Messergebnisse. Bereits auf den ersten Blick zeigen sich deutliche Unterschiede in den absoluten Ionenausbeuten, die offensichtlich massiv von der Wahl des Lösungsmittel abhängig sind.

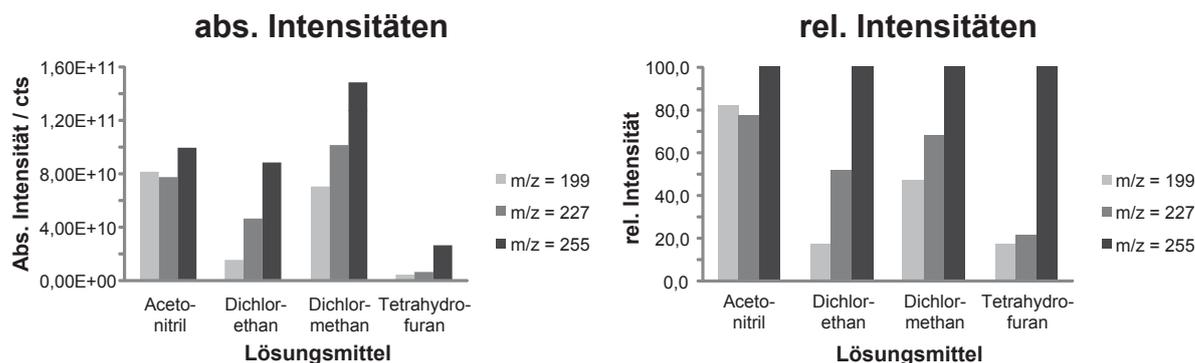


Abbildung 6.29: Vergleich der Signalintensitäten.

Durchaus erwartet sind die hohen Ionenströme bei Verwendung des sehr leichtflüchtigen Dichlormethans. Jedoch sollten Vergleiche der absoluten Signalintensitäten verschiedener Messungen untereinander mit ausreichender Vorsicht durchgeführt werden, da statistische Fehler, wie z.B. Schwankungen der Injektionsgeschwindigkeit oder der elektronischen Verstärkung des Detektorsignals diese Werte erheblich beeinflussen können. Jedoch zeigt auch der Vergleich der relativen Signalintensitäten deutliche Unterschiede zwischen den Einzelmessungen. Während im Falle des Acetonitrils die relativen Signalhöhen für alle drei Standardverbindungen zwar immer noch sehr ungleich sind, aber zumindest Werte von ca. 80% und mehr erreichen, sind die Unterschiede, besonders für die beiden chlorierten Lösungsmittel noch sehr viel deutlicher. Der bereits bekannte Trend stellt sich in diesen Fällen gegenüber den zuvor diskutierten Messungen noch verstärkt dar. Am stärksten ausgeprägt ist dieser Effekt im Falle des Tetrahydrofurans. Obwohl der Vergleich zwischen Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan zunächst den Schluss zulässt, dass die Verdampfbarkeit des Lösungsmittels eine Rolle spielt, ist diese Interpretation mit den weiteren Ergebnissen kaum vereinbar. Das Tetrahydrofuran, dessen Dampfdruck zwischen dem der beiden chlorierten Kohlenwasserstoffe liegt, fügt sich in diesen erwarteten Verlauf nicht ein. Vor allem aber passen die sehr hohen relativen Ionenausbeuten für die beiden kleineren Verbindungen im Falle des höhersiedenden Acetonitrils nicht in dieses Bild. Dem ursprünglichen Modell folgend, müssten aus leicht verdampfenden Lösungsmitteln vor allem die leichteren, mobileren Ionen verstärkt freigesetzt werden, was im vorliegenden Falle nicht zu beobachten ist. Bestätigt wird diese Einschätzung durch die zuvor untersuchten Einflüsse der Hilfsgase, die entgegen der Erwartungen praktisch keinen Effekt zeigten. Das erweiterte Modell von KONERMANN et al. dagegen scheint sich auch auf nichtwässrige Lösungsmittel erweitern zu lassen. Allgemein sollten demnach solvophobe Ionen höhere Signalintensitäten erzeugen, als solvophile, da erstere sich an der Oberfläche eines Lösungsmitteltröpfchens anreichern und bei dessen Verdampfung

vermehrt in die Gasphase übergehen. In einem zumindest leicht polaren Lösungsmittel bedeutet das, dass lipophilere Substanzen die höheren Signalintensitäten erzeugen müssten, da sie als erste aus dem Lösungsmittel verdrängt werden. Tatsächlich wird genau dieser Effekt in allen bisherigen Messungen, wenn auch in sehr unterschiedlicher Ausprägung, beobachtet. In dieses Bild fügen sich zumindest teilweise auch Ergebnisse dieser letzten Messreihe ein. Besonders der Unterschied zwischen dem schwersten und unpolarsten der drei Dibenzothiophene und den beiden leichteren ändert sich stark im Verlauf der Messungen. Entsprechend der zunehmenden Polarität der drei Lösungsmittel Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan und Tetrahydrofuran steigen in dieser Reihe auch die Unterschiede der relativen Signalintensitäten der drei Ionen. Im vergleichsweise polaren Tetrahydrofuran sind die Signalintensitäten der kleineren, geringer alkylierten und damit stärker polaren Ionen deutlich geringer als in den weniger polaren Lösungsmitteln, da hier ihre Löslichkeit höher ist und sie weniger schnell aus dem Lösungsmitteltröpfchen austreten können. Das Ergebnis für die Messung mit Acetonitril passt allerdings in keines der beiden Modelle. Trotz der höchsten Polarität aller verwendeten Lösungsmittel und des geringsten Dampfdrucks sind die Signalunterschiede zwischen den Ionenspezies hier bei Weitem am geringsten ausgeprägt. Jedoch weicht, wie bereits oben angemerkt (Vgl. S. 93), auch die Reihenfolge der Signalintensitäten von allen bisherigen Untersuchungen mit Acetonitril ab. Ein Grund dafür ist bislang allerdings nicht ersichtlich. Festzuhalten bleibt, dass unabhängig vom exakten Ausmaß der Effekte, die Wahl des Lösungsmittels zweifelsfrei einen beträchtlichen Einfluss auf das Signalverhalten in der ESI-Massenspektrometrie haben kann.

6.3 Untersuchung von Realproben

Nachdem bisher die Einflüsse verschiedenster experimenteller Parameter auf die Signalintensitäten bzw. Ionisierungsausbeuten vor allem polyzyklischer Aromaten nur an Standardverbindungen untersucht wurden, sollen die dabei gewonnenen Erkenntnisse auch auf Realproben angewendet werden. Im Folgenden wird dazu einmal ein Vergleich zwischen der weit verbreiteten ESI-Massenspektrometrie mit der ebenfalls etablierten GC-gekoppelten Massenspektrometrie angestrebt. Dabei wird GC-MS als Referenzmethode eingesetzt, um zu überprüfen, ob die für die stark vereinfachten Standardmischungen beobachteten Effekte auch in Realproben wiederzufinden sind. Außerdem wird an Hand zweier Rohölfractionen überprüft, wie sich der für Standardverbindungen bereits bekannte Einfluss der Extraktionsspannung auf Realproben auswirkt. Schließlich wird der Versuch unternommen, eine rechnerische Korrektur an massenspektrometrischen Daten einer Realprobe durchzuführen, um die beobachtete Abhängigkeit der Signalintensitäten von der Molekülmasse bzw. dem Alkylierungsgrad zu verringern.

6.3.1 Vergleich zwischen ESI-MS und GC-MS

Neben (ultra-)hochauflösenden massenspektrometrischen Methoden mit direkter Probenaufgabe sind im Bereich der Erdölanalytik vor allem gaschromatographische Techniken weit verbreitet. Dabei bietet sich vor allem die gaschromatographische Trennung gekoppelt mit Massenspektrometrie an [89]. Der entscheidende Vorteil dieser Techniken ist die im Vergleich zur Flüssigchromatographie vielfach höhere Trennleistung der Gaschromatographie, die es ermöglicht, sogar hochkomplexe Proben wie fossile Brennstoffe in bestimmten Grenzen so weit aufzutrennen, dass die rein massenspektrometrisch nicht unterscheidbaren Isomere vieler Kohlenwasserstoffe einzeln identifiziert werden können. Natürlich können so, analog der rein massenspektrometrischen Untersuchung, auch Alkylierungsmuster desselben Grundkörpers erfasst werden.

Gängige Methoden der Quantifizierung greifen dabei auf die in der GC-MS-Kopplung übliche Elektronenstoßionisierung zurück [38, 90]. In Folgendem wird diese etablierte Methode an Hand zweier Realproben mit der Derivatisierung der thiophenischen Verbindungen und Erfassung mittels ESI-MS verglichen. Dazu wurde das vom amerikanischen National Institute of Standards and Technology (NIST) als Standardreferenzmaterial SRM 1582 herausgegebene Rohöl „Wilmington Crude“ verwendet. Nach einer Auftrennung des Öls in seine aliphatischen und aromatischen Bestandteile wurde letztere Fraktion mittels Flüssigchromatographie so weit aufgetrennt, dass eine Fraktion vorwiegend mit Benzothiophenen, sowie eine Fraktion mit Dibenzothiophenen erhalten

wurde. Beide Fraktionen wurden dann sowohl direkt mittels GC-MS, als auch nach Derivatisierung mit Iodmethan mittels ESI-MS analysiert und die Ergebnisse verglichen. Abbildung 6.30 zeigt den Vergleich der Pseudogramme für die gefundene Alkylierungsreihe der Benzothiophene. Gezeigt sind in diesem Falle alkylierte Benzothiophene mit

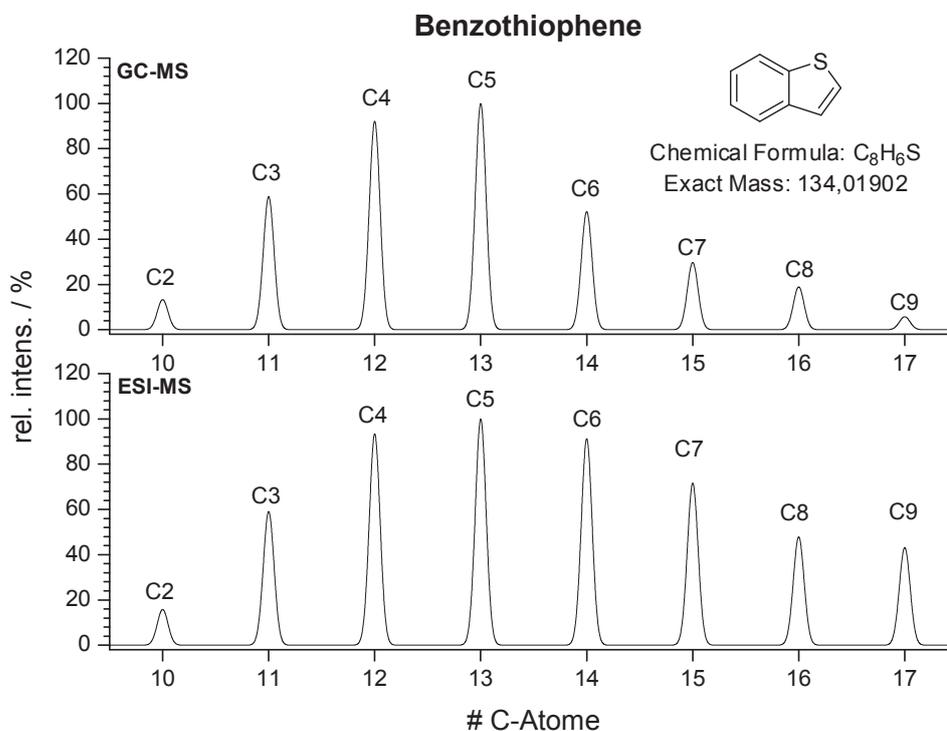


Abbildung 6.30: Vergleich der Pseudogramme der Benzothiophene von Wilmington Crude, analysiert mittels GC-MS (oben) und ESI-MS (unten).

2-9 Methyleneinheiten. Bei höheren Alkylierungsgraden werden die Isomerenmuster so komplex, dass sich die Einzelverbindungen auch mittels Gaschromatographie nicht mehr ausreichend auflösen lassen. Da auf Grund der starken Fragmentierung in der Elektronenstoßionisation koeluiierende Verbindungen nicht mehr einzeln identifiziert und damit quantifiziert werden können, wäre eine Vergleichbarkeit mit ESI-MS nicht mehr gegeben. Während sich für einen Alkylierungsgrad des Grundkörpers bis ca. 5 Methyleneinheiten sehr ähnliche Intensitätsverhältnisse für beide Analysetechniken zeigen, wird bei höheren Alkylierungsgraden deutlich, dass die entsprechenden Verbindungen durch die ESI-Massenspektrometrie im Vergleich zur GC-MS stark überrepräsentiert sind. Sehr ähnliche Beobachtungen lassen sich auch für die Fraktion der Dibenzothiophene machen, deren Pseudogramme in Abbildung 6.31 dargestellt sind. In diesem Falle ist die Vergleichbarkeit der beiden Methoden auf einen noch geringeren maximalen Alkylierungsgrad beschränkt, da die Dibenzothiophene natürlich eine höhere Komplexität in

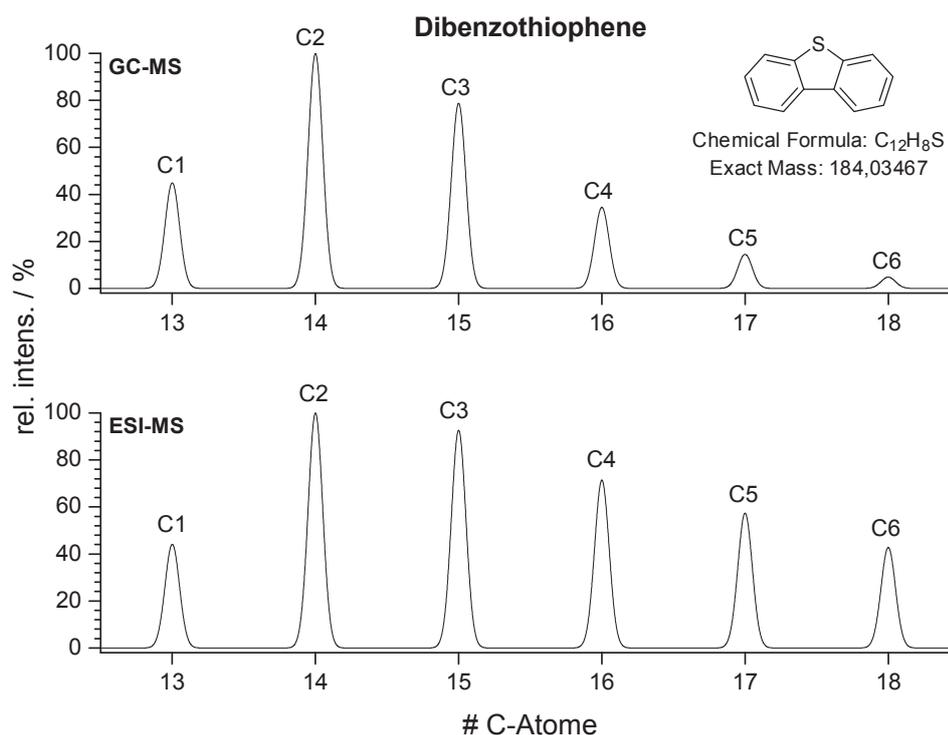


Abbildung 6.31: Vergleich der Pseudogramme der Dibenzothiophene von Wilmington Crude, analysiert mittels GC-MS (oben) und ESI-MS (unten).

ihren Substitutionsmustern aufweisen. Trotzdem ist der gleiche Effekt zu beobachten wie im Falle der Benzothiophene. Ganz eindeutig zeigt sich hier bereits ab einem Alkylierungsgrad von 4 Methyleneinheiten eine starke Bevorzugung der entsprechenden Verbindungen in der ESI-Massenspektrometrie.

Dieses Beispiel verdeutlicht eindrucksvoll, dass die bisherigen Ergebnisse der Messungen an Standardsubstanzen direkt auf Realproben übertragbar sind. Auch wenn durch die starke Fragmentierung der Ionen in der Elektronenstoßionisation eine quantitative Auswertung erschwert wird, sind diese Einschränkungen gut untersucht und können innerhalb gewisser Grenzen ausgeglichen werden. Ähnliche Einschränkungen, speziell in Bezug auf S-methylierte Verbindungen und die Verwendung nichtwässriger Lösungsmittel, sind in der ESI-Massenspektrometrie dagegen bislang wenig untersucht und lassen eine Fehlerabschätzung zu diesem Zeitpunkt wenig sinnvoll erscheinen. Es bleibt letztlich aber der begründete Verdacht, dass sich im Falle der ESI-MS deutliche Selektivitäten zu Gunsten höher alkylierter Verbindungen zeigen, die auch halbquantitative Auswertungen, wie Kendrickplots oder Pseudogramme erschweren.

6.3.2 Einfluss der Extraktionsspannung auf reale Massenspektren

Die Untersuchungen der Einflüsse verschiedener ESI-Parameter auf die Standardlösungen wurden aus Gründen der Verfügbarkeit größtenteils an dem oben erwähnten Triplequadrupolmassenspektrometer durchgeführt. Die Arbeit mit den hochkomplexen Erdölfractionen bedurfte jedoch eines wesentlich leistungsfähigeren Gerätes, insbesondere in Hinblick auf die verfügbare Massenauflösung. Dabei handelte es sich um ein Ionenfallenmassenspektrometer des Typs *Orbitrap Elite* der Firma *Thermo Scientific*. Da die Gasflüsse und Temperaturen bei den vorangegangenen Experimenten keinen wesentlichen Einfluss zeigten, wurde deren Untersuchung hier nicht fortgeführt, sondern stattdessen der Fokus auf die elektrischen Potentiale gelegt. Bei der an diesem Gerät eingesetzten ESI-Quelle existiert bauartbedingt kein dem declustering potential vergleichbarer, veränderbarer Parameter. Aus diesem Grunde wurde nur die Extraktionsspannung variiert. Im Folgenden werden Messungen der bekannten Standardlösung der Dibenzothiophene (Abb. 6.32), sowie Messungen zweier verschiedener Rohölfractionen diskutiert, die bei unterschiedlichen Extraktionsspannungen aufgenommen wurden. Bei den beiden Proben

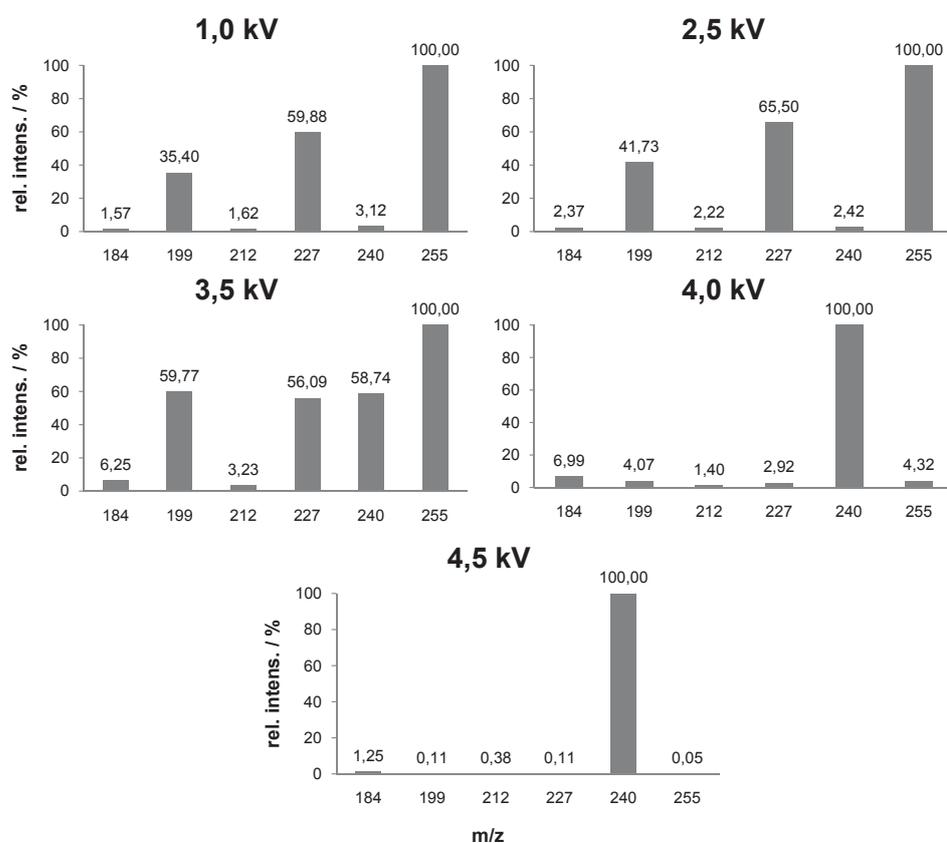


Abbildung 6.32: Vergleich der relativen Signalintensitäten der DBT-Standardlösung bei unterschiedlichen Extraktionsspannungen zwischen 1,0 kV und 4,5 kV.

handelt es sich um die isolierten Fraktionen der Dibenzothiophene des bereits erwähnten Wilmington Crude und der Siedefraktion von 369 °C-509 °C eines Vakuumgasöls, im Folgenden als K370 bezeichnet. Für eine erste Orientierung wurde die Standardlösung in Acetonitril bei Extraktionsspannungen von 1,0 kV, 2,5 kV, 3,5 kV, 4,0 kV und 4,5 kV vermessen. Die beiden Messungen bei 1,0 kV und 2,5 kV zeigen die mittlerweile bekannte Intensitätsverteilung, die offensichtlich unabhängig vom eingesetzten Gerät bzw. der verwendeten ESI-Quelle ist. Bei einem Potential von 3,4 kV findet bereits der früher beobachtete Zerfall der Thiopheniumionen unter Verlust der bei der Derivatisierung eingeführten Methylgruppe statt. Oberhalb von 4,0 kV ist praktisch nur noch ein Signal für das Zerfallsprodukt des Tetramethyldibenzothiopheniums erkennbar. Im Vergleich mit den früheren Messungen derselben Lösung zeigt sich hier eine noch deutlich stärkere Abhängigkeit der relativen Signalintensitäten von der Extraktionsspannung (Vgl. S. 96). Während in gewissen Grenzen eine Bevorzugung der Zerfallsprodukte mit Anstieg der Spannung beobachtet werden kann, sind die Trends an diesem Gerät bei Weitem nicht so ausgeprägt. Warum das Signal bei 140 Da die höchste Stabilität aufweist, lässt sich auf Basis der bisherigen Untersuchungen allerdings nicht erklären. Eine erste Abschätzung deutet insgesamt auf einen geeigneten Messbereich von 1,0-2,5 kV hin, wobei dieses Ergebnis für die Realproben noch überprüft werden muss.

Obwohl für die Standardlösungen bereits eine Spannung von 1,0 kV ausreichend hohe Signalintensitäten erzeugt hat, wurde bei ersten Versuchen mit den Realproben deutlich, dass ein stabiles Elektrospray erst bei Extraktionsspannungen um ca. 2,2 kV zu Stande kommt. Aus diesem Grunde wurden die Messreihen entsprechend angepasst und jede der beiden Proben bei Spannungen von 2,3 kV, 2,5 kV, 3,0 kV, 3,5 kV und 4,5 kV untersucht. Die resultierenden Massenspektren sind in Abbildung 6.33 gezeigt. Beide Proben zeigen die charakteristischen Muster fossiler Brennstoffe. Besonders deutlich sieht man dies im Falle des K370. Hier werden die typischen Massensignale der alkylierten Dibenzothiophene, beispielsweise mit 3 Methyleinheiten bei 241 Da, und den typischen Massenabständen von 14 Da gefunden, die auf eine Reihe zunehmend alkylierter Grundkörper hindeuten. Auffällig sind besonders in diesem Falle die Signalgruppen zwischen den Hauptmassen, die eine sägezahnförmige Intensitätsverteilung aufweisen. Auf diese Beobachtung soll allerdings später näher eingegangen werden. Im Falle des Wilmington sind die charakteristischen Alkylierungsmuster ebenfalls erkennbar, wenn auch überlagert von Störsignalen, die weitaus höhere relative Signalintensitäten aufweisen. Dieser Umstand ist der geringen Konzentration bzw. verfügbaren Probenmenge geschuldet, stellt jedoch bei der hohen Empfindlichkeit des hier eingesetzten Massenspektrometers kein Problem dar. Sehr deutlich sieht man in beiden Fällen, dass sich die Erhöhung der

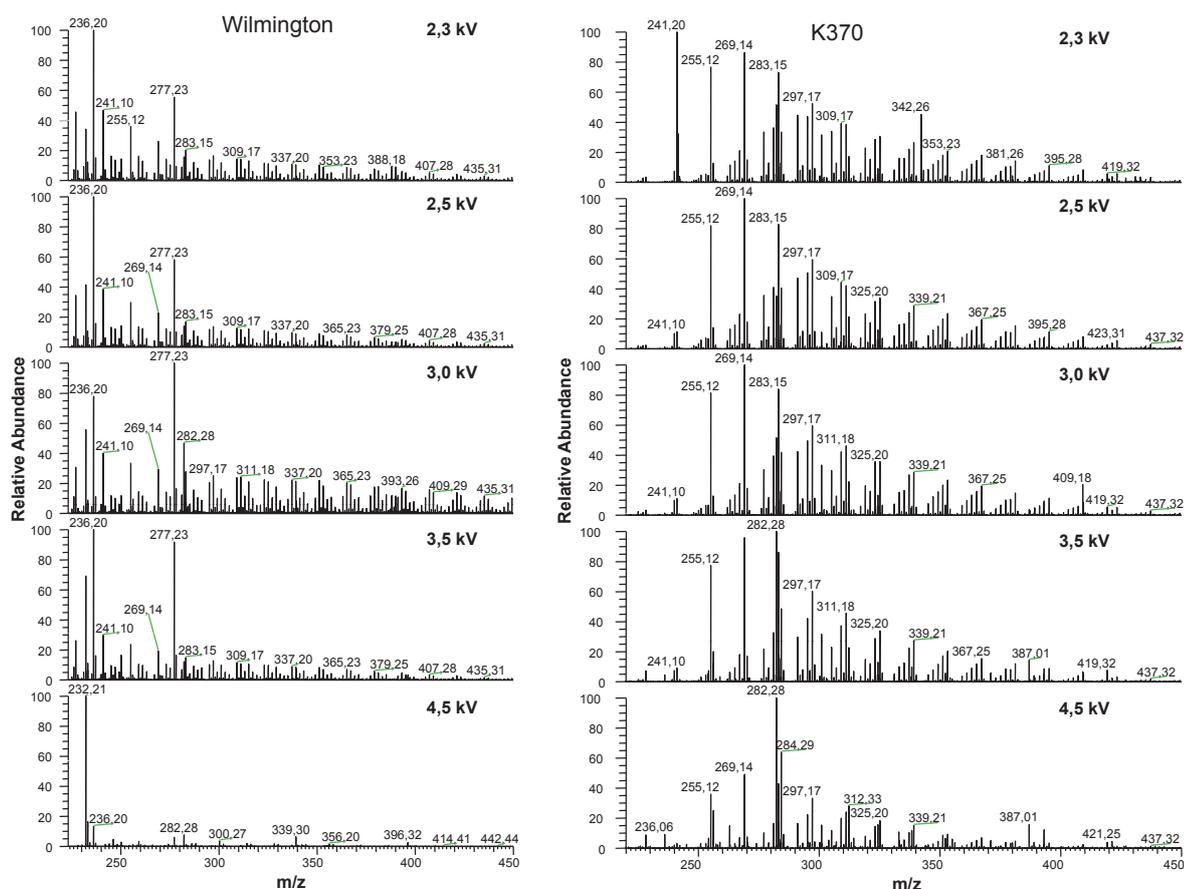


Abbildung 6.33: Vergleich der Massenspektren der beiden Rohölfraktionen des Wilmington Crude (links) und des K370 (rechts) bei Extraktionsspannungen von 2,3 kV-4,5 kV.

Extraktionsspannung äußert nachteilig auf die Massenspektren auswirkt. Ähnlich wie für die untersuchten Standards, beobachtet man hier einen zunehmenden Zerfall der Thio-pheniumionen und die damit verbundenen Signalverluste. Dadurch treten Störsignale, wie z.B. das bei 277,23 Da oder 282,28 Da immer deutlicher zu Tage und dominieren im Falle des Wilmington Crude das Spektrum schließlich völlig. Obwohl sich bis zu einem gewissen Grad diese Störsignale auf Grund der sehr hohen Massenauflösung des Gerätes von den Analytsignalen trennen lassen, scheint eine Messung der Realproben bei Extraktionsspannungen um 2,5 kV angemessen.

Aus den hochaufgelösten Massenspektren bei 2,5 kV wurden für beide Realproben Kendrickplots erstellt, die in Abbildung 6.34 gezeigt sind. Deutlich sind in beiden Fällen die starken Signalgruppen bei 9 DBE zu erkennen, die den Dibenzothiophenen zuzuordnen sind. Im Falle des Wilmington zeigen sich zusätzliche Signale bei 6 DBE, die auf nicht vollständig abgetrennte Benzothiophene hindeuten. Ebenfalls in beiden Fällen werden höher aromatische Signalgruppen gefunden, die mit DBE 12 z.B. zu 4-Ringsystemen

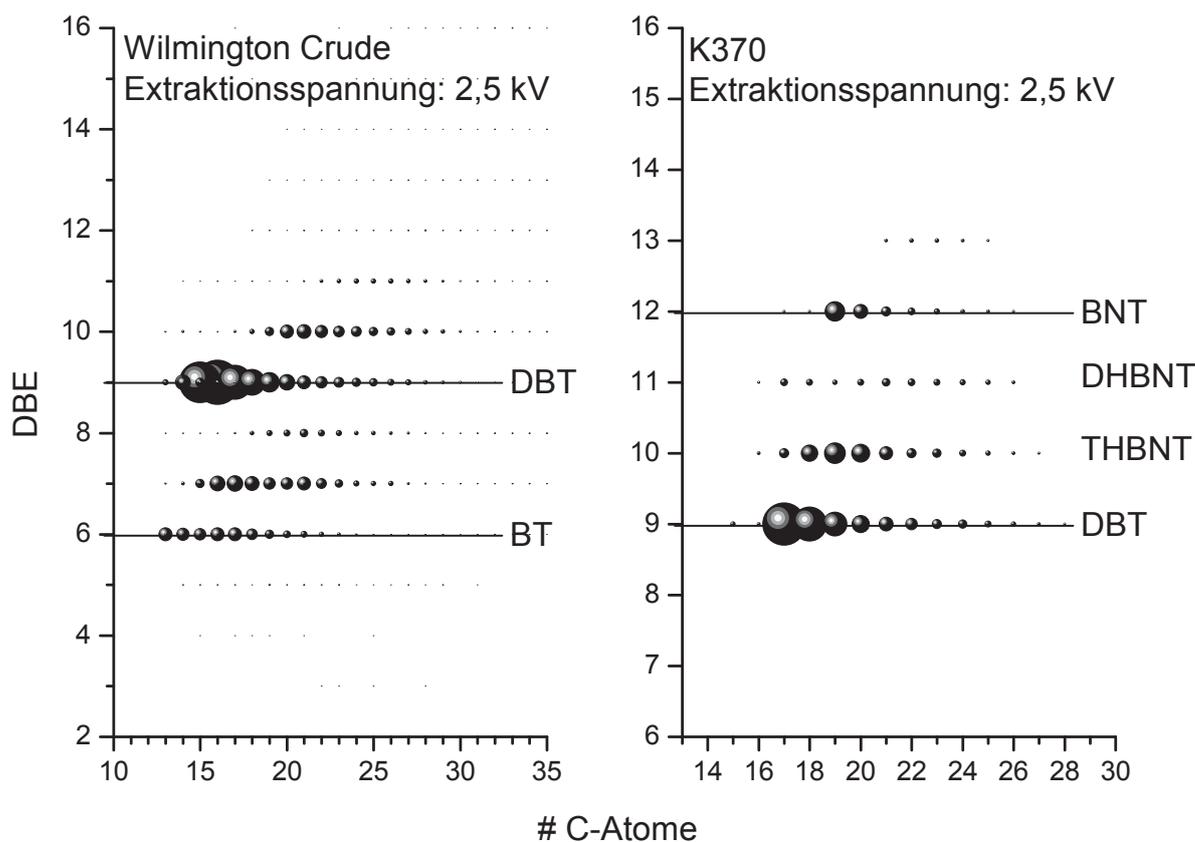


Abbildung 6.34: Vergleich der Kendrickplots der beiden Rohölfractionen des Wilmington Crude (links) und des K370 (rechts) bei einer Extraktionsspannung von 2,5 kV.

wie Benzonaphthothiophenen gehören können. Interessant sind aber auch die in beiden Fällen gefundenen Signale in den DBE-Bereichen zwischen den thiophenischen Grundkörpern. Frühere Arbeiten deuten darauf hin, dass es sich dabei um PASH mit naphthenischen Gruppen handelt [41]. Im rechten Teil der Abbildung ist dieser Umstand noch einmal verdeutlicht. Die Abkürzungen DHBNT und THBNT stehen für die Verbindungsklassen der Dihydro- bzw. Tetrahydrobenzonaphthothiophene, die bei gleichbleibender Zahl an Kohlenstoffatomen durch die Hydrierung zweier Doppelbindungen eines Benzorings zu einer gleichzeitigen Verringerung des DBE um jeweils eins führen. Auf diese Art entsteht eine dem ursprünglichen PASH strukturell nah verwandte Naphthenoverbindung (Vgl. Abb. 6.5). Ähnliche Beobachtungen können auch für das Wilmington Crude gemacht werden. Analog liegen auch hier vermutlich die Naphthenoverbindungen von Dibenzothiophenen vor. Hier ist auch der Grund für die erwähnten Muster, vor allem in den Spektren des K370 zu suchen. Bei näherer Betrachtung zeigt sich, dass diese in ihrer relativen Intensität sehr gleichmäßig zunehmenden Signale von alkylierten Dibenzothiophenen mit Naphthenoringen stammen könnten. Abbildung 8.25 macht dies noch einmal

besonders deutlich. Der dort gezeigte Ausschnitt aus dem Massenspektrum des K370 zeigt eine deutliche Signalgruppe, die z.B. zu einer Reihe von Dibenzothiophenen passt, die unterschiedliche Zahlen an Naphthenringen und Alkylsubstituenten besitzen. Für dieses sehr spezielle Problem ist die Leistungsfähigkeit des Massenspektrometers mehr als ausreichend, um diese Signale aufzulösen und zuverlässig Summenformeln zuzuordnen. Jedoch sollte dabei nicht außer Acht gelassen werden, dass es sich hier gegenüber dem ursprünglichen Rohöl bereits um eine stark vereinfachte Probe handelt. Durch die flüssigchromatographische Aufarbeitung wurden weit über 90% der Gesamtmasse des Öls bereits abgetrennt und durch die Derivatisierung wurde zusätzlich die Selektivität für Schwefelverbindungen gegenüber z.B. einfachen PAH noch einmal deutlich erhöht. Dies macht deutlich, dass selbst die modernsten Massenspektrometer mit derartigen Proben noch immer schnell an ihre Grenzen stoßen, wenn vor der Messung keine Vereinfachung der Probenmatrix stattfindet.

Weiterhin wurden aus je zwei der Massenspektren für jede der Proben Kendrickplots erstellt und direkt verglichen. Diese sind für das Wilmington Crude in Abbildung 6.35, für das K370 im Anhang (Abb. 8.26) dargestellt. In beiden Fällen wurde als Grundlage für

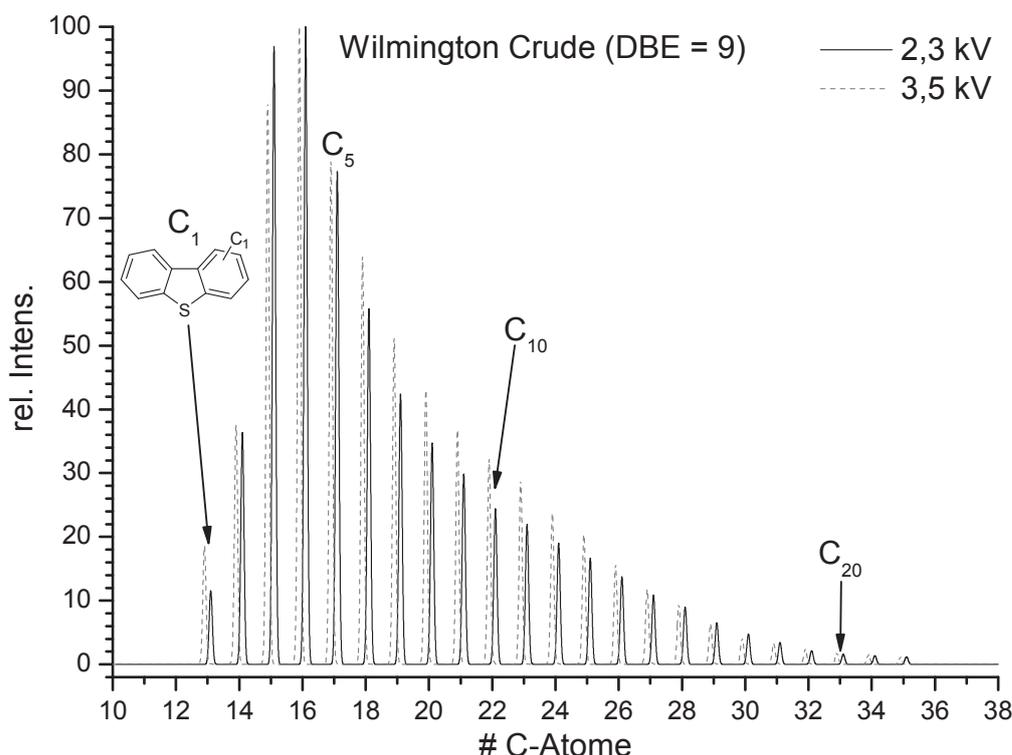


Abbildung 6.35: Vergleich der Pseudogramme des Wilmington Crude bei Extraktionsspannungen von 2,3 kV bzw. 3,5 kV.

das untere Potential das Spektrum bei 2,3 kV genommen, da in diesem Bereich eine ge-

ringe Zersetzung der Analytionen angenommen wird. Für Wilmington Crude wurde dann mit dem Pseudogramm bei 3,5 kV verglichen, der höchsten Extraktionsspannung bei der im Massenspektrum noch sicher Signale zugeordnet werden konnten. Im Falle des K370 findet der Vergleich mit dem Pseudogramm bei 4,5 kV statt, da sich diese Probe, vermutlich wegen der höheren Konzentration, etwas stabiler zeigte. Die gestrichelten Linien stehen in diesen Darstellungen für die Messwerte der hohen Extraktionsspannungen. In beiden Fällen zeigt sich eine deutliche Änderung der relativen Signalintensitäten. Offensichtlich findet bei hohen Spannungen ein verstärkter Verlust der höher alkylierten Ionen statt, deren Signale, besonders für K370, zunehmend kleiner werden. Dort sind gegenüber den Messungen bei geringeren Spannungen zwei der Signale (C27- und C28-DBT) tatsächlich gar nicht mehr aufzufinden. Im mittleren Alkylierungsbereich der Pseudogramme zeigen dagegen die höher alkylierten Ionen eine etwas größere Stabilität gegen Fragmentierung. Ein absolut eindeutiger Trend lässt sich aus diesen Ergebnissen nicht ableiten. Es zeigt sich jedoch, dass gerade einer der wichtigsten Parameter der ESI-MS, die Extraktionsspannung, einen erheblichen Einfluss auf die relativen Signalintensitäten S-methylierter Verbindungen hat. Während die Versuche mit Standardverbindungen gezeigt haben, dass sich dieser Einfluss offensichtlich von Gerät zu Gerät bzw. ESI-Quelle zu ESI-Quelle unterscheidet, sind die Ergebnisse für die Realproben von besonderer Bedeutung. Zum Zeitpunkt der Verfassung dieser Arbeit erfreuen sich im Bereich der ultrahochauflösenden Massenspektrometrie und damit besonders auch im Bereich der Analytik fossiler Brennstoffe, die Massenspektrometer dieses Typs großer Beliebtheit. Dadurch sind auch entsprechend viele baugleiche oder sehr ähnliche ESI-Quellen im Einsatz, die vermutlich ähnliche Effekte verursachen, wie die hier verwendete. Hinzu kommt, dass nicht bekannt ist, ob sich diese Beeinflussung der Signalintensitäten auf die hier untersuchte Verbindungsklasse der Thiopheniumionen beschränkt, oder sich auch auf andere Bereiche der häufig verwendeten Elektrosprayionisation erstreckt.

6.3.3 Entwicklung einer Korrekturfunktion und Neuberechnung massenspektrometrischer Daten einer Realprobe

Zum Abschluss der Messungen an Realproben wurde der Versuch unternommen, mit Hilfe der bekannten Suppressionseffekte für die Standardverbindungen eine Korrektur des Massenspektrums einer Realprobe durchzuführen. Hierzu wurden die beiden Massenspektren der DBT-Standardlösung und des Wilmington Crude bei einer Extraktionsspannung von 2,5 kV gewählt. Für beide Proben scheinen in diesem Bereich ähnlich gute Ionisationsbedingungen vorzuliegen (Vgl. Abb. 6.32 und 6.33). Vereinfachend wurde nur ein Ausschnitt eines Pseudogramms der Dibenzothiophene neu berechnet, statt eines

kompletten Massenspektrums, da es sich bei den drei Standardsubstanzen ebenfalls nur um DBT und nur in einem Massenbereich von 199 Da bis 255 Da handelt. Da zu diesem Zeitpunkt nicht eindeutig geklärt ist, ob die Abhängigkeit der Signalintensitäten generell von der Masse eines Ions oder nur der Zahl der vorhandenen Kohlenstoffatome abhängig ist, wurde hier der Zugang über die Ionenmasse gewählt. Der mögliche Unterschied ist in diesem Falle allerdings auch nicht von Belang, da es sich bei den Standardverbindungen und den betrachteten Analyten der Realprobe in beiden Fällen ausschließlich um alkylierte Dibenzothiophene handelt. Da sich die Ionenmassen selbstverständlich direkt proportional zum Alkylierungsgrad verhalten, sind in diesem speziellen Fall also beide Größen zur Erstellung eines Korrekturfaktors gleichermaßen geeignet.

Ausgehend von den real gemessenen Intensitätsverhältnissen in der Standardlösung bei 2,5 kV (Abb. 6.32, oben rechts) wurden für jede der drei Intensitäten der jeweilige Korrekturfaktor berechnet, mit dem sich dieser Messwert wieder auf 100% normieren ließe. Dies ist in Tabelle 6.4 noch einmal verdeutlicht. Trägt man diese drei Korrekturfaktoren

Tabelle 6.4: Gemessene Signalintensitäten und Korrekturfaktoren, um alle Werte wieder auf 100% zu normieren.

m/z	rel. Intens. / %	Korrekturfaktor
199	41,73	2,40
227	65,50	1,53
255	100,0	1,00

gegen die zugehörigen Massen m auf, erhält man eine Darstellung, wie sie in Abbildung 6.36 gezeigt ist. Dem rein visuellen Eindruck folgend und da nur drei Messpunkte vorhanden sind, muss vereinfachend eine lineare Abhängigkeit der Signalintensitäten und damit des Korrekturfaktors angenommen werden. Dadurch kann durch einfache lineare Regression der drei Faktoren folgende allgemeine Korrekturfunktion berechnet werden:

$$K(m) = a \cdot m + b \quad (6.1)$$

Dabei bezeichnet m die Ionenmasse, a die Steigung der Ausgleichsgerade, anschaulicher den Grad der Änderung des Korrekturfaktors mit der Ionenmasse und b den zugehörigen y-Achsenabschnitt. Einsetzen der Messwerte liefert dann die Korrekturfunktion

$$K(m) = -0,02491 \cdot m + 7,29716 \quad (6.2)$$

Mit Hilfe dieser Funktion können nun an Massendaten, die unter den gleichen Bedingungen aufgenommen wurden, wie die der Standardlösung, korrigierte Werte berechnet

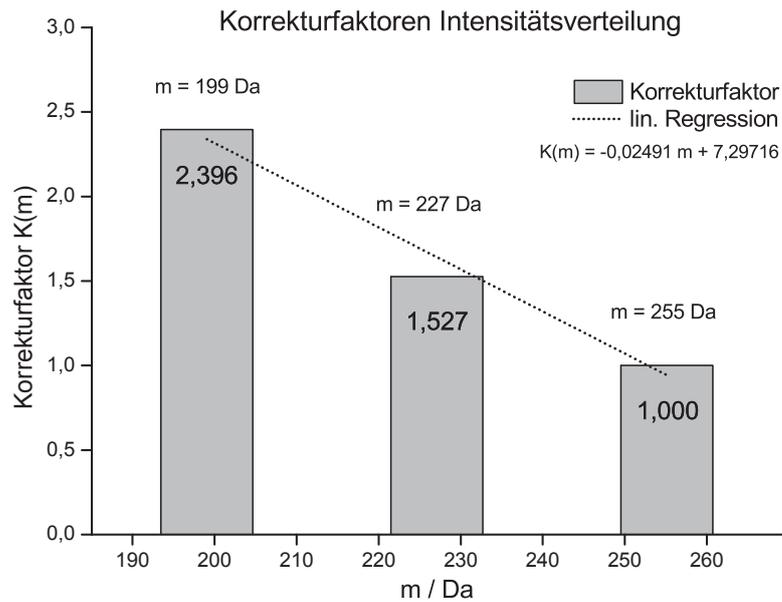


Abbildung 6.36: Massenabhängigkeit des Korrekturfaktors $K(m)$ und lineare Regression zur Berechnung einer Korrekturfunktion.

werden. Die Anwendung dieser Funktion auf den Kendrickplot der Dibenzothiophene für Wilmington Crude zeigt Abbildung 6.37.

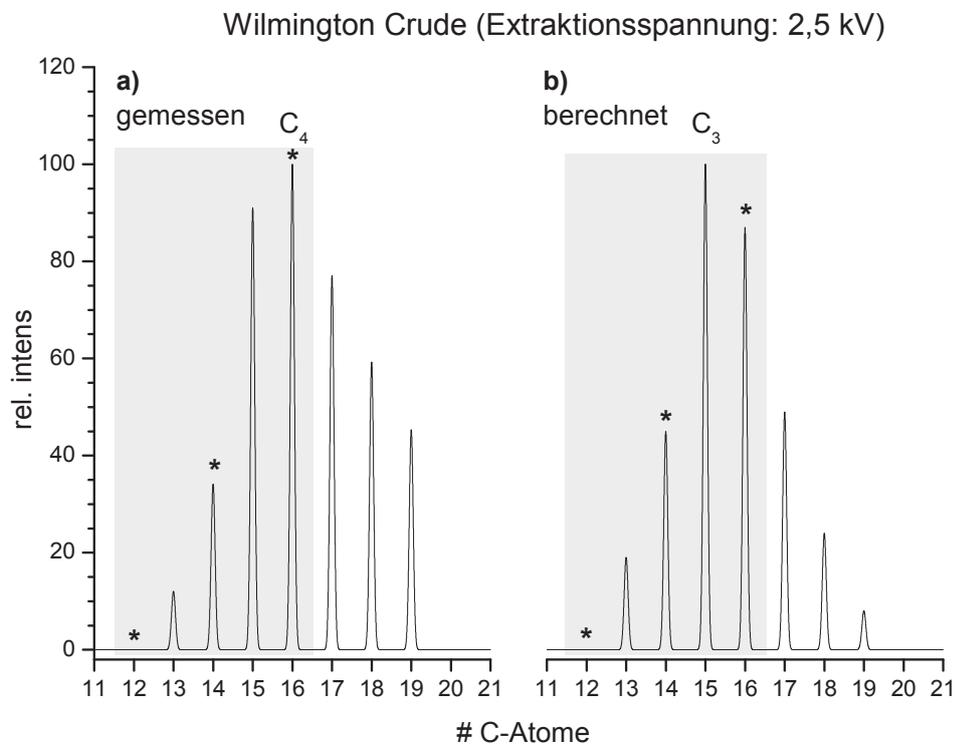


Abbildung 6.37: Anwendung der Korrekturfunktion auf Massendaten einer Realprobe. Ursprünglicher Kendrickplot **a)** für DBE 9 und neu berechneter Plot **b)**.

Die grau hinterlegten Bereiche in den beiden Kendrickplots zeigen den Massenbereich, in dem die Kalibrierung durch die drei Standardverbindungen vorgenommen wurde. Deren theoretische Positionen sind mit Sternchen gekennzeichnet. Der Vergleich der beiden Plots zeigt sehr deutliche Unterschiede, die durch die Neuberechnung entstanden sind. Das Signal mit der größten Intensität hat sich dabei um eine Methyleinheit nach links verschoben. Insgesamt weist die Intensitätsverteilung im korrigierten Plot eine deutlich stärkere Symmetrie auf, als in den ursprünglichen Daten. Damit wird der Effekt der Überrepräsentation großer Ionen verringert. Tatsächlich erinnern die beiden Kendrickplots an dieser Stelle an den Vergleich zwischen ESI-MS und GC-MS (Vgl. Abb. 6.31), wobei der korrigierte Plot hier dem der GC-MS-Messungen ähnelt. Unter der Voraussetzung, dass die GC-MS-Daten ein angemessenes Bild der tatsächlichen Probenbeschaffenheit bieten, könnten Korrekturrechnungen wie die hier durchgeführte möglicherweise die Probleme der ESI-MS verringern. Allerdings sind in diesem Beispiel alle Werte oberhalb der C4-DBT extrapoliert. Es muss ausdrücklich betont werden, dass es sich bei der vorgestellten Korrekturrechnung zwangsläufig um eine sehr grobe Näherung handeln muss. Allein die Annahme eines rein linearen Zusammenhangs zwischen der Ionenmasse bzw. dem Alkylierungsgrad und der Ionensuppression stellt sehr wahrscheinlich eine extreme Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse dar. Aus Gründen der Verfügbarkeit konnten zudem als homologe Reihe an Standardverbindungen nur die drei hier verwendeten DBT genutzt werden. Damit wird ein relativ schmaler Massenbereich abgedeckt. Typische Massenbereiche, die in der Analytik fossiler Brennstoffe von Bedeutung sind, liegen i.A. zwischen ca. 100 Da und 800 Da, teilweise auch bedeutend höher. Ohne genauere Kenntnis der Zusammenhänge besäße eine Extrapolation in diese Bereiche keinerlei Aussagekraft. Trotzdem zeigen diese Ergebnisse, dass die hier beobachteten Effekte auch in nichtwässrigen Lösungen zutreffen und keinesfalls außer Acht gelassen werden sollten. Weitere Untersuchungen mit einer größeren Breite an Standardverbindungen könnten zukünftig dabei helfen, ein genaueres Bild von der tatsächlichen Verteilung thiophenischer Verbindungen in fossilen Brennstoffen zu erhalten.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Synthese fluorierter Dibenzothiophene

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Synthese auf Dibenzothiophen basierender fluorierter Verbindungen untersucht, die später in der Massenspektrometrie als interne Standardsubstanzen Anwendung finden sollten. Entscheidend war dabei die Maßgabe, dass sich das Fluoratom nicht direkt am aromatischen System des PASH befinden sollte, um elektronische Einflüsse zu minimieren. Zu diesem Zweck sollte zunächst eine Alkylkette definierter Länge als Spacer in das Molekül eingebaut werden. Zwei generelle Struktur-motive und deren Synthesewege sind in Abbildung 7.1 gezeigt.

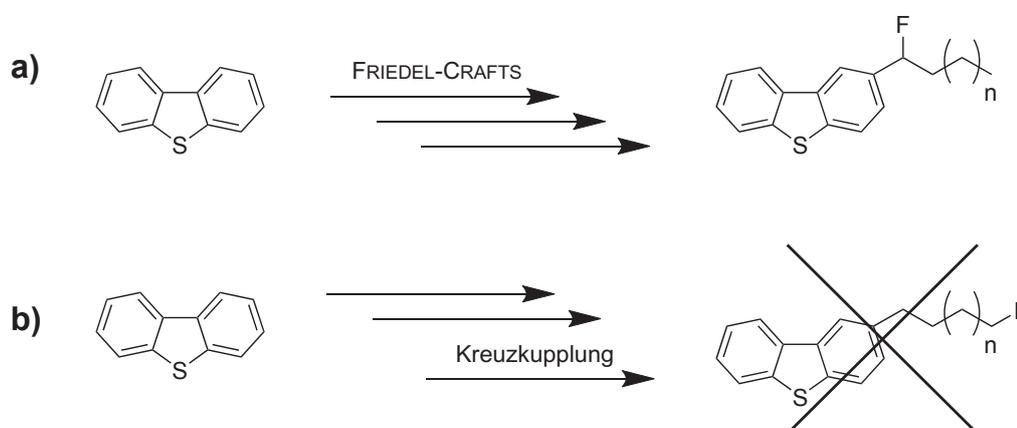


Abbildung 7.1: Syntheschemata zur Erzeugung fluoralkylierter Dibenzothiophene mit einem Fluoratom in benzylicher Position **a)** und am Ende der Alkylkette **b)**.

Für Schema **a)** wurde die Synthese einer entsprechenden Verbindung mit einer Hexylkette erfolgreich durchgeführt. Hierbei wird ein Isomerengemisch erhalten, dass ggf. weiterer Auftrennung bedarf. Diese wird jedoch mit einfachen chromatographischen Mitteln als unproblematisch eingestuft. Generell stellt dieser Syntheseweg eine geeignete Möglichkeit dar, eine praktisch beliebige Reihe homologer fluoralkylierter Dibenzothiophene zu synthetisieren. Die Synthese einer Verbindung nach Schema **b)** war dagegen nicht erfolgreich. Als besonders problematisch erwies sich dabei die Synthese geeigneter asymmetrischer Edukte für die Kreuzkupplung. Da zu deren Synthese größtenteils symmetrische Ausgangsstoffe vorhanden sind, bleibt normalerweise nur eine Reaktion unter rein kinetischer Kontrolle. Einzig die Synthese von 6-Iod- bzw. 6-Bromhexan-1-ol als direkte Vorstufen war dabei erfolgreich. Abschließende Versuche mit diesen Verbindungen eine Kreuzkupplung mit einem Dibenzothiophen durchzuführen, schlugen jedoch fehl, obwohl die angestrebte SUZUKI-Kreuzkupplung auch Alkohole tolerieren sollte. Ein möglicher Grund liegt dabei in nicht ausreichenden Schutzgasbedingungen während der Synthe-

se, da zwar absolutierte Lösungsmittel, beispielsweise aber kein besonders getrocknetes Argon zur Verfügung stand. Weitere Versuche in dieser Richtung konnten im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, da der Schwerpunkt klar im Bereich der Analytik und nicht der Synthesechemie liegt.

NMR und massenspektrometrische Studien

Im zweiten Teil der Arbeit wurden zunächst NMR-spektroskopische Untersuchungen der Kinetik einer für die Schwefelanalytik fossiler Brennstoffe typischen Derivatisierungsreaktion durchgeführt. Es handelt sich dabei um die Erzeugung von Methylsulfonium- bzw. spezieller meist Methylthiopheniumionen aus den entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen, die natürlich in diesen Brennstoffen vorkommen und die damit der Massenspektrometrie zugänglich gemacht werden. Es konnte nachgewiesen werden, dass diese Reaktion für thiophenische Verbindungen mit zwei bis vier aromatischen Ringen und auch sulfidische Verbindungen quantitativ abläuft. Für höher kondensierte PASH konnten auf Grund schlechter Löslichkeiten keine eindeutigen Methylierungsausbeuten bestimmt werden. Als überraschendes Ergebnis bleibt festzuhalten, dass sich bei ausreichender Reaktionsdauer von mehreren Stunden auf diese Art auch nichtheterozyklische PAH umsetzen lassen. Massenspektrometrische Untersuchungen (Vgl. Seite 86) unterstützen diese Ergebnisse und lassen vermuten, dass dabei eine unkontrollierte Reaktion ähnlich einer FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung abläuft. Versuche, das normalerweise als Reagenz eingesetzte Iodmethan durch das gesundheitlich weit weniger bedenkliche Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zu ersetzen zeigten, dass hierbei die Methylierungsausbeuten nur noch für einfache sulfidische Verbindungen annähernd bei 100% liegen. Thiophenische Verbindungen werden hingegen nur unvollständig umgesetzt. Außerdem stieg dabei die notwendige Reaktionsdauer von wenigen Minuten auf über 24 h, so dass diese Reaktion als ungeeignet angesehen werden muss. Mit Hilfe dieser Ergebnisse ist es gelungen, die Methylierungsreaktion in Hinblick auf die Reaktionsdauer und die verwendeten Lösungsmittel deutlich zu optimieren.

Aus rein chemischer Sicht bestehen somit keine Bedenken, dass sich die mittlerweile gut etablierte Methylierungsreaktion als geeignete Methode der Derivatisierung für PASH für die Massenspektrometrie darstellt. Damit ist allerdings nur die chemische Seite der Fragestellung geklärt.

Nachdem die Vollständigkeit der Derivatisierungsreaktion bestätigt werden konnte, wurden im weiteren Verlauf der Untersuchungen die physikalisch-chemischen Aspekte der ESI-Massenspektrometrie untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass die Signalintensitäten

S-methylierter thiophenischer Verbindungen in ESI-Massenspektren i.A. nicht die tatsächlichen Konzentrationsverhältnisse abbilden. Im Vergleich einer homologen Reihe von zunehmend höher alkylierten Dibenzothiophenen zeigte sich, dass der Alkylierungsgrad einer Verbindung einen maßgeblichen Einfluss auf deren Signalintensität bzw. die Ionenausbeute besitzt. Dabei werden normalerweise höher alkylierte Verbindungen stark bevorzugt. Elektronische Einflüsse der Alkylsubstituenten, wie beispielsweise induktive Effekte, die die Stabilität der Thiopheniumionen erhöhen, erscheinen dabei unerheblich. Das Substitutionsmuster des aromatischen Grundgerüsts spielt offenbar keine Rolle, lediglich die Zahl der vorhandenen Methylenheiten bzw. damit einhergehend die Molekülmasse. Welche der beiden Faktoren bestimmend ist, konnte bislang nicht geklärt werden. Diese Beobachtungen gelten nicht nur für thiophenische, sondern auch für S-methylierte sulfidische Verbindungen, Tetraalkylammoniumionen, Sulfonate im negativen Messmodus und sogar prinzipiell zunächst ungeladene Verbindungen wie beispielsweise Pyridine. Auch die Verwendung alternative, längerkettiger Iodalkane zur Derivatisierung ändert nichts am beobachteten Trend.

Während eine derartige Massendiskriminierung in der ESI-Massenspektrometrie allgemein bekannt sind, beschränken sich die meisten Untersuchungen und Veröffentlichungen zu diesem Thema allerdings auf wässrige Lösungsmittel. Hier konnte gezeigt werden, dass sich die dort entwickelten Modelle zumindest teilweise auch auf nichtwässrige und besonders auch aprotische Lösungsmittel übertragen lassen. Wie in Kapitel 6.2.7 diskutiert, ist eine Hauptursache der beobachteten Selektivitäten vermutlich die unterschiedliche Wechselwirkung der Analytmoleküle mit dem Lösungsmittel. Sollte diese Erklärung zutreffen, wäre tatsächlich nicht die Molekülmasse sondern allein der Alkylierungsgrad und die damit verbundene Lipophilie entscheidend. Im Allgemeinen kann die These, dass eher unpolare Ionen, in diesem Falle die hoch alkylierten, höhere Ionenausbeuten besitzen, bestätigt werden. Besonders eindrucksvoll zeigt das der Vergleich unterschiedlicher Lösungsmittel, deren Wahl einen überraschend starken Effekt hatte, sich aber mit den Modellen der wässrigen Analytik gut erklären lässt. Nicht ohne Weiteres auf die in dieser Arbeit eingesetzten Lösungsmittel und Proben übertragbar ist das ebenfalls diskutierte (Teil-)Modell von FENN, das sich auf die Verdampfbarkeit der Lösungsmittel bezieht. Alle Parameter der ESI-Quelle, die diese Eigenschaft hätten beeinflussen können, wurden einzeln variiert, jedoch praktisch ohne Auswirkungen auf die Signalintensitäten. Ein unerwartetes Ergebnis lieferten die Untersuchungen an Gemischen von PASH und PANH, die zusammen der Derivatisierung unterzogen wurden. Obwohl bekannt ist, dass Stickstoffheterozyklen bereitwillig eine Methylierung eingehen, waren Massensignale der entsprechenden Ionen kaum auffindbar. Stattdessen lagen diese Verbindungen in ihrer

in wässrigen Lösungsmitteln sonst relativ typischen protonierten Form vor. Es konnte nachgewiesen werden, dass das angelagerte Proton nicht direkt aus dem verwendeten Lösungsmittel oder dem Methylierungsreagenz stammt. Ähnliche Ergebnisse wurden für gemischt heterozyklische Aromaten erhalten (Vgl. S. 82). Auch hier liegt nach Methylierung in den Massenspektren vor allem ein rein protoniertes Ion vor, während von den erwarteten Methylierungsprodukten nur Spuren erkennbar sind. Der Grund für diese Form der Ionenbildung, selbst in aprotischen Lösungsmitteln konnte hier nicht geklärt werden. Es wird vermutet, dass die unvermeidlichen, aber vergleichsweise geringen Mengen an Wasser, die im Atmosphärendruckbereich der ESI-Quelle vorhanden sind ausreichen, um eine Protonierung der Stickstoffverbindungen zu bewirken.

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Einflüsse stellen allerdings nur einen Teil des Gesamtbildes dar. Während sich viele der beobachteten Effekte mittels bekannter Modelle erklären lassen, zeigt sich ein weiteres Problem, dass bislang kaum untersucht und dessen Beitrag zur Massendiskriminierung der Thiopheniumionen bislang praktisch nicht abzuschätzen ist. Für fast alle untersuchten Verbindungen, ganz besonders die Dibenzothiophene, zeigt sich eine Fragmentierung der Ionen unter Verlust der Methylgruppe. In geringem Maße können dabei die entsprechenden $[M]^+$ -Ionen gefunden werden. Es konnte gezeigt werden, dass sich diese Fragmentierung durch Variation der in der ESI-Quelle verwendeten elektrischen Felder beeinflussen lässt. Einen besonders großen Einfluss hat dabei das diskutierte declustering potential, das bei zu hohen Werten zur beinahe vollständigen Fragmentierung und dem Verlust der erwarteten Signale führt. Von den insgesamt sechs einzeln untersuchten Ionen zeigte dabei jedes ein völlig anderes und bisher ohne erkennbare Muster verlaufendes Zerfallsprofil. Trotz des großen Einflusses dieses Parameters wird seine praktische Bedeutung nicht so hoch eingeschätzt wie die der ebenfalls untersuchten Extraktionsspannung. Ein elektrisches Feld, das die Ionencluster vor dem Eintritt in den Massenanalysator aufbrechen soll, ist nicht in jeder ESI-Quelle vorhanden. Man sollte sich nichtsdestotrotz dieses enormen Störfaktors bewusst sein. Eine Extraktionsspannung dagegen muss in der einen oder anderen Form in jeder ESI-Quelle eingesetzt werden. Damit ist ihr Einfluss potentiell bei jeder Aufnahme eines ESI-Massenspektrums vorhanden und muss entsprechend berücksichtigt werden. Im Falle der Standardverbindungen führten hohe Extraktionsspannungen zu starken Fragmentierungen vor allem der höher alkylierten Verbindungen, ein Effekt also, der den bisher beobachteten entgegengesetzt ist.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde der Einfluss der Extraktionsspannung auf reale Massenspektren von Proben fossiler Brennstoffe untersucht. Es wurde gezeigt, dass sich

mit zunehmenden elektrischen Feldstärken in der ESI-Quelle auch die Signalintensitäten der Analyten stark ändern. Im Extremfalle kann das dazu führen, dass man statt der Analyten nur noch Störsignale erfasst. Auch die relativen Signalintensitäten der Ionen untereinander ändern sich in unterschiedlicher Weise. Außer dem vermutlich bevorzugten Zerfall höher alkylierter Thiopheniumionen bei hohen Spannungen ist aber bisher keine Systematik erkennbar. Dies legt nahe die Massenspektren unterschiedlicher Proben nur dann zu vergleichen, wenn sie unter den möglichst gleichen Bedingungen aufgenommen wurden. Insbesondere die Extraktionsspannung, die zur Erzeugung des Elektrosprays benötigt wird, sollte dabei unbedingt konstant gehalten werden.

Schließlich konnte mit Hilfe der auf Dibenzothiophenen basierenden equimolaren Standardlösung ein erster Versuch unternommen werden, die zuvor beschriebenen Effekte teilweise auszugleichen. Dazu wurde eine vereinfachte Korrekturfunktion entwickelt, die sich innerhalb eines begrenzten Massenbereichs auf die Massendaten einer Realprobe erfolgreich anwenden ließ. Tatsächlich konnte auf diese Weise die bekannte Massendiskriminierung zumindest tendenziell verringert werden, so dass sich die erhaltenen Werte an die der als Referenzmethode eingesetzten GC-MS annäherten.

Zukünftige Forschungen könnten besonders im Bereich der erwähnten Korrekturrechnungen ansetzen. Hierzu wäre vor allem die Synthese einer weiten Reihe von Standardverbindungen in einem möglichst großen Massenbereich wünschenswert. Insbesondere eine Erweiterung der hier eingesetzten Standardverbindungen einer fortschreitenden Alkylierungsreihe könnte sich als hilfreich erweisen. Zusätzliche Vorteile bringen in diesem Zusammenhang sicherlich die fluorierten oder in anderer Weise speziell für die Massenspektrometrie markierten Verbindungen. Prinzipiell bieten sich dabei natürlich auch deuterierte oder ^{13}C -markierte Verbindungen an. Jedoch würden deren Isotopenmuster die ohnehin äußerst komplexen Massenspektren im Bereich der Erdölanalytik unnötig verkomplizieren.

Ein anderer Ansatz wäre der zunehmende Verzicht auf Visualisierungsmethoden wie Kendrickplots oder Pseudogramme, deren Aussagekraft so massiv von relativen Signalintensitäten abhängig ist. Wie in Kapitel 2 erwähnt, werden mittlerweile in der Forschung vermehrt Darstellungen wie „Heatmaps“ oder reine Populationsanalysen verwendet, deren Informationsgehalt allein von der Zahl der gefundenen Massensignale einer Verbindungsklasse abhängt.

8 Anhang

8.1 Geräteparameter und Chemikalien

8.1.1 GC-FID

Gaschromatograph	Hewlett Packard 5890 Series II
Autosampler	Hewlett Packard 7672
Injektor	split/splitless 1:100 (60 s)
Kapillarsäule	Agilent DB-5ms, 30 m × 0,25 mm
Trägergas	Wasserstoff 5.0, 40 cm/s (constant flow)
Temperaturprogramme	
Programm 1	Starttemperatur: 60 °C, halten für 1 Minute Heizrate: 20 °C/min Endtemperatur: 300 °C, halten für 5 Minuten Detektortemperatur: 300 °C
Programm 2	Starttemperatur: 60 °C, halten für 1 Minute Heizrate: 5 °C/min Endtemperatur: 330 °C, halten für 15 Minuten Detektortemperatur: 350 °C
Injektionsvolumen	1 µL

8.1.2 GC-AED

Gaschromatograph	Agilent 6890N
Autosampler	Gerstel MPS 2L
Atomemissionsdetektor	Agilent G2350A
Injektor	split/splitless 1:100 (60 s)
Injektortemperatur	300 °C
Transferline	300 °C
Kapillarsäule	Agilent DB-5ms, 30 m × 0,25 mm
Trägergas	Helium 6.0
Temperaturprogramm	Starttemperatur: 60 °C, halten für 1 Minute Heizrate: 20 °C/min Endtemperatur: 300 °C, halten für 5 Minuten
Injektionsvolumen	1 µL
Detektionswellenlängen	181 nm (Schwefel), 193 nm (Kohlenstoff), 690 nm (Fluor)

8.1.3 GC-MS

Gaschromatograph	Finnegan MAT GCQ
Massenspektrometer	Finnegan MAT GCQ Polaris MS
Autosampler	CTC A200S
Injektor	split/splitless 1:100 (60 s)
Injektortemperatur	300 °C
Kapillarsäule	Agilent DB-5ms, 30 m × 0,25 mm
Trärgas	Helium 6.0, 40 cm/s (constant flow)
Temperaturprogramme	
Programm 1	Starttemperatur: 60 °C, halten für 1 Minute Heizrate: 20 °C/min Endtemperatur: 300 °C, halten für 5 Minuten Detektortemperatur: 300 °C
Injektionsvolumen	1 µL-5 µL

8.1.4 ESI-MS (Triplequadrupol)

Massenspektrometer	AbSciex API 4000 LC-MS/MS, Triplequadrupol
Injektion	manuell (Spritzenpumpe)
Ionenquelle	AbSciex TurboIonSPray, Elektrospray
Messmodus	ESI, positiv u. negativ
Curtain Gas	20 a.u.
Sheath Gas	20 a.u.
Trockengas	20 a.u. (100 °C)
Extraktionsspannung	1 kV-5 kV
declustering potential	0-200 V
Injektionszeit	120 s
Massenbereich	180-260 amu

8.1.5 ESI-MS (LTQ)

Massenspektrometer	Thermo Scientific Orbitrap Elite
Injektion	manuell (Spritzenpumpe)
Ionenquelle	Thermo Scientific IonMax, Elektrospray
Messmodus	ESI, positiv
Sheath Gas	Stickstoff
Spray Voltage	1,0-4,5 kV
Kapillartemperatur	275 °C
Injektionszeit	300 s
Massenbereich	195-600 amu

8.1.6 HPLC

System	Merck Hitachi D-6000 Interface
Pumpe	L-6200A intelligent pump
Autosampler	AS200A
Detektor	L-4500 (Diodenarray)
Säulen	Knauer Vertex, stainless steel, 8 mm × 250 mm
Flussraten	2-4 mL/min
Injektionsvolumen	20-50 µL
Detektionswellenlänge	254 nm

8.1.7 NMR

Gerät	Bruker BioSpin GmbH, Avance III
Messfrequenz	400 MHz
Messtemperatur	300 K
Messmodus	¹ H, quantitativ
Zahl der Scans	16
Lösungsmittel	Acetonitril-D ₃ (99,5 atom%), Chloroform-D (99,5 atom%)

8.1.8 Verwendete Chemikalien

<i>n</i> -Decylmethylsulfid	n.a.	Laborbestand
<i>n</i> -Hexylsulfonat Monohydrat(Natriumsalz)	98%	Sigma
<i>n</i> -Octadecylmethylsulfid	97%	Laborbestand
<i>n</i> -Octylsulfonat Monohydrat (Natriumsalz)	97%	Sigma
<i>n</i> -Tetradecylmethylsulfid	n.a.	Laborbestand
1,2,3,4-Tetrahydrobenzo[<i>b</i>]naphtho[1,2- <i>d</i>]thiophen	n.a.	Laborbestand
1,2-Dichlorethan	99,91%	Fisher Scientific
2,3,5-Trimethylbenzothiophen	n.a.	Laborbestand
2,3-Dimethylbenzothiophen	n.a.	Laborbestand
2,4,6,8-Tetramethyldibenzothiophen	n.a.	Laborbestand
2-Bromdibenzothiophen	n.a.	Laborbestand
2-Eicosylbenzothiophen	n.a.	Laborbestand
2-Ethylpyridin	97%	Sigma
2-Fluordibenzothiophen	n.a.	Laborbestand
2-Iodessigsäureethylester	98%	Sigma
2-Methylbenzothiophen	n.a.	Laborbestand
2-Methylpyridin	98%	Sigma
2-Propanol	p.a.	VWR
4,6-Dimethyldibenzothiophen	97%	Sigma
4-Methyldibenzothiophen	96%	Sigma
Acetonitril	HPLC-grade	Roth
Acridin	97%	Sigma
Aluminium(III)chlorid, wasserfrei	99%	ABCR
Aluminiumoxid (neutral)	n.a.	VWR
Ammoniumchlorid	p.a.	VWR
Benzo[<i>h</i>]benzo[4,5]thieno[2,3- <i>c</i>]chinolin	n.a.	Specs
Benzothiophen	98%	Sigma
Benzyltriethylammoniumchlorid	99%	Sigma
Chinolin	99%	Acros
Cyclohexan	99,99%	Acros
DeOxoFluor	n.a.	Sigma
Dibenzothiophen	99%	Sigma
Dibenzothiophen-4-borsäure	95%	Alfa-Aesar
Dichlormethan	99,99%	Acros
Diethylether	p.a.	VWR

Dioxan	p.A.	VWR
Hexanoylchlorid	99%	Sigma
Iodmethan	99,5%	Sigma
Iodoctadecan	95%	Sigma
Iodoctan	98%	Sigma
Lithiumaluminiumhydrid	n.a.	Laborbestand
Magnesiumsulfat	p.a.	VWR
Methanol	p.a.	VWR
Naphthalin	99%	Acros
Natriumborhydrid	98%	Acros
Natriumchlorid	p.a.	VWR
Natriumhydrogencarbonat	p.a.	VWR
Natriumhydroxid	p.a.	VWR
Palladium(II)chlorid	99,99%	Acros
Phenanthren	99,5%	Sigma
Phenylsulfonat (Natriumsalz)	97%	Sigma
Phosphortribromid	99%	Sigma
Phosphortriiodid	99%	Sigma
Pyridin	99%	VWR
Seesand	reinst	Grüssing
Silber(I)nitrat	99,9%	ABCR
Silberhexafluorophosphat	99%	ABCR
Silbertetrafluoroborat	99%	ABCR
Silicagel (LiChrosorb 100, 10 µm)	n.a.	Merck
Silicagel 60	n.a.	VWR
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumiodid	99%	Fluka
Tetraethylammoniumtetrafluoroborat	99%	Sigma
Tetrahydrofuran	HPLC-grade	VWR
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium	99%	Sigma
Trimethyloxoniumtetrafluoroborat	95%	ABCR

8.2 zusätzliche Abbildungen

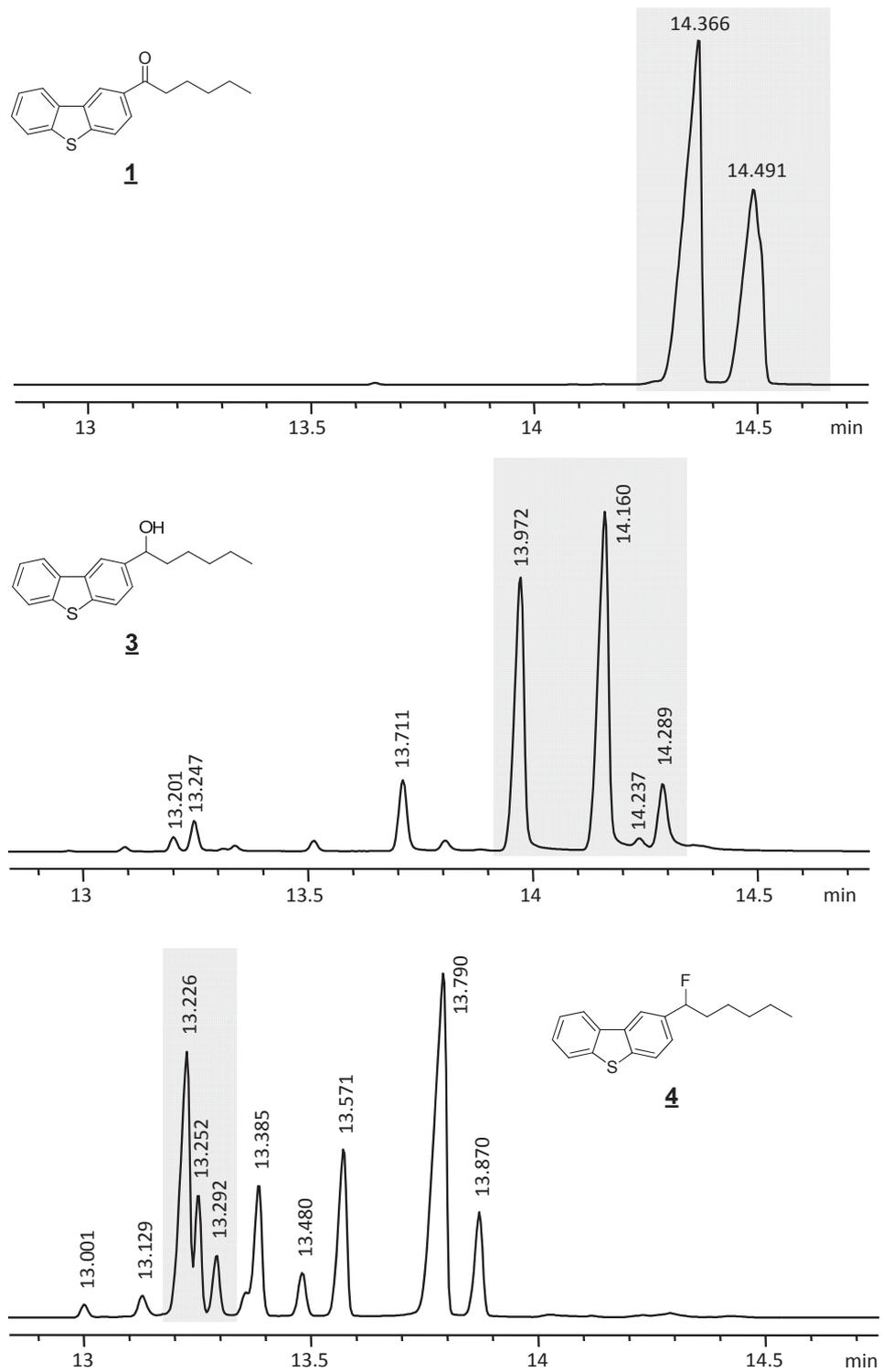


Abbildung 8.1: GC-FID-Messungen des Ketons (oben), des Alkohols durch Reduktion mittels LiAlH_4 (Mitte) und des fluorierten Endproduktes (unten). Die Signale der jeweiligen Reaktionsprodukte sind grau hinterlegt.

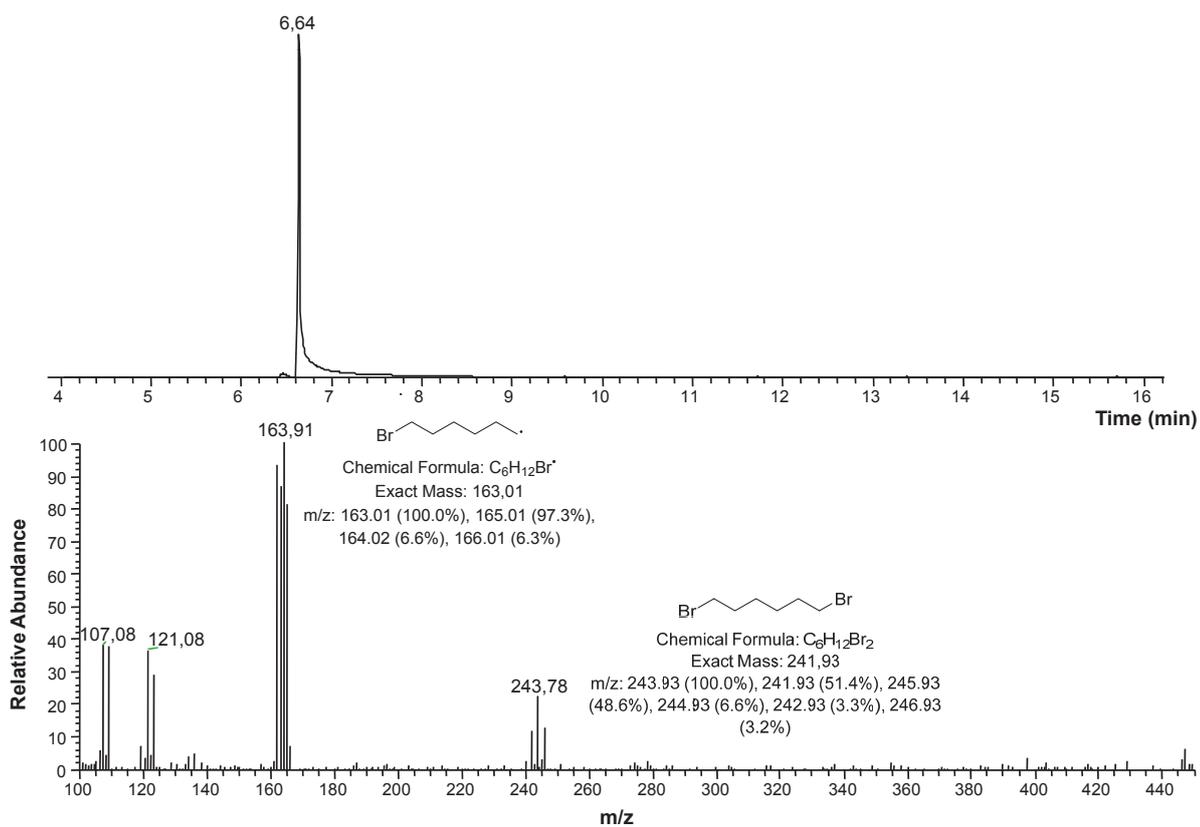


Abbildung 8.2: GC-MS-Messung von reinem 1,6-Dibromhexan als Vergleichsstandard.

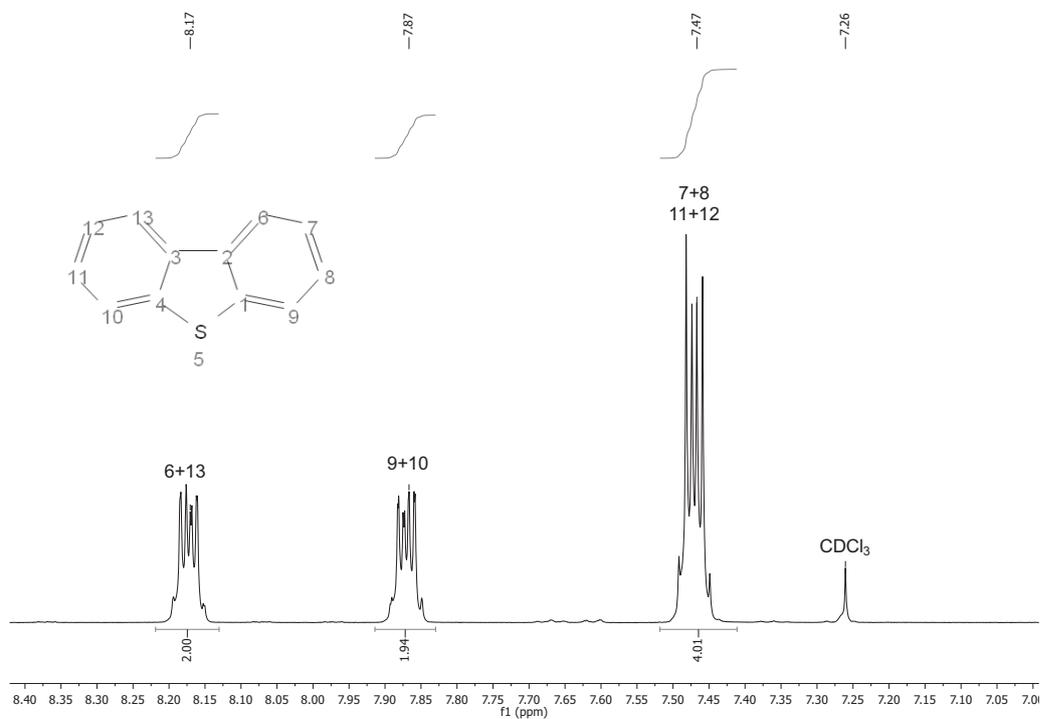


Abbildung 8.3: 1H -NMR-Spektrum von reinem Dibenzothiophen.

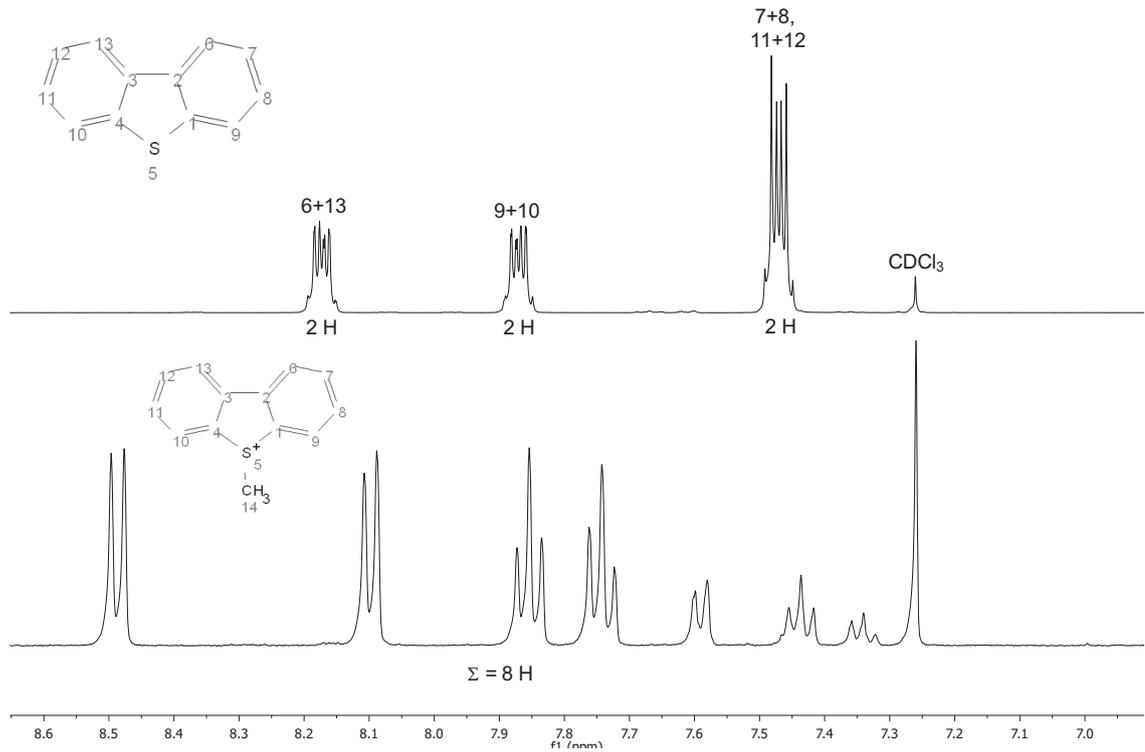


Abbildung 8.4: ¹H-NMR-Spektrum von Dibenzothiophen, vor (oben) und nach (unten) der Derivatisierung mit Iodmethan. Verschiebungsbereich der aromatischen Protonen.

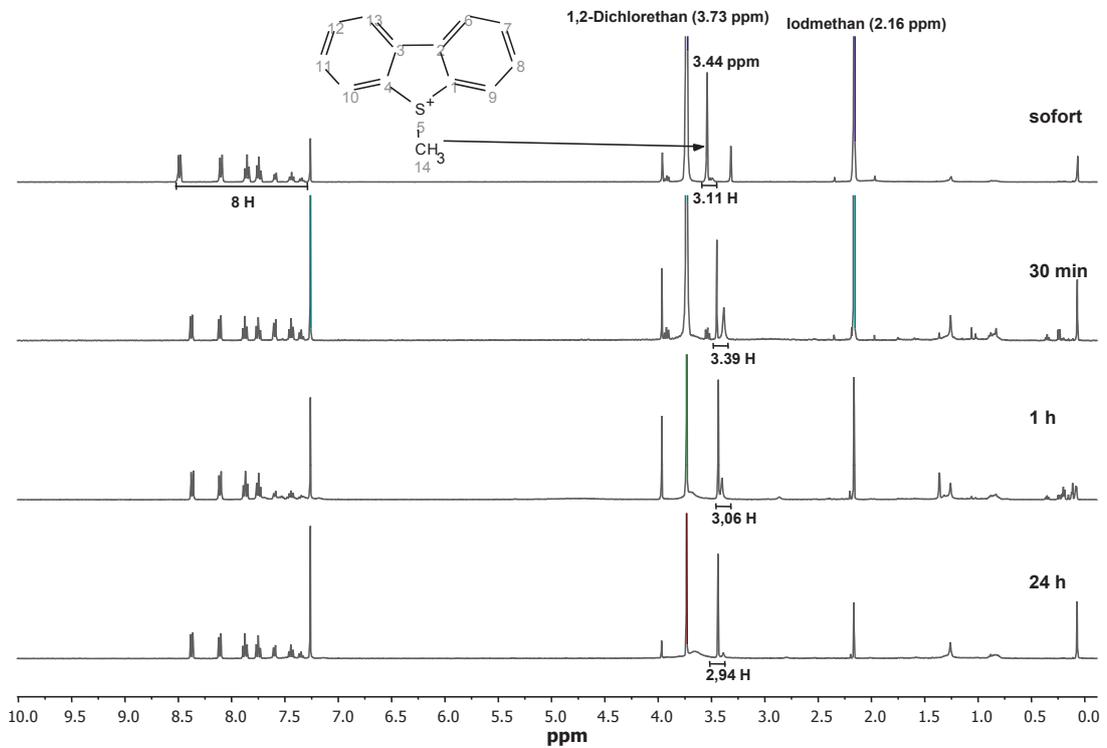


Abbildung 8.5: ¹H-NMR-Spektren der S-Methylierung von Dibenzothiophen mit Iodmethan, über einen Zeitraum von 24 h.

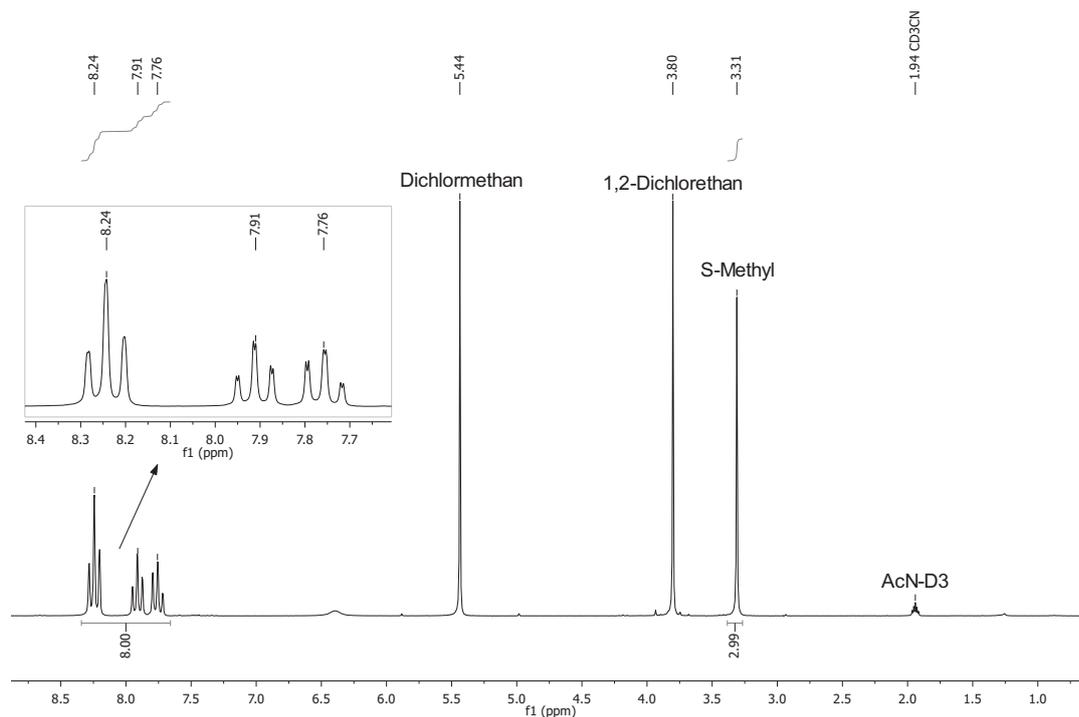


Abbildung 8.6: ^1H -NMR-Spektrum der S-methylierung von Dibenzothiophen mit Iodmethan und AgPF_6 nach einer Reaktionszeit von 1 h.

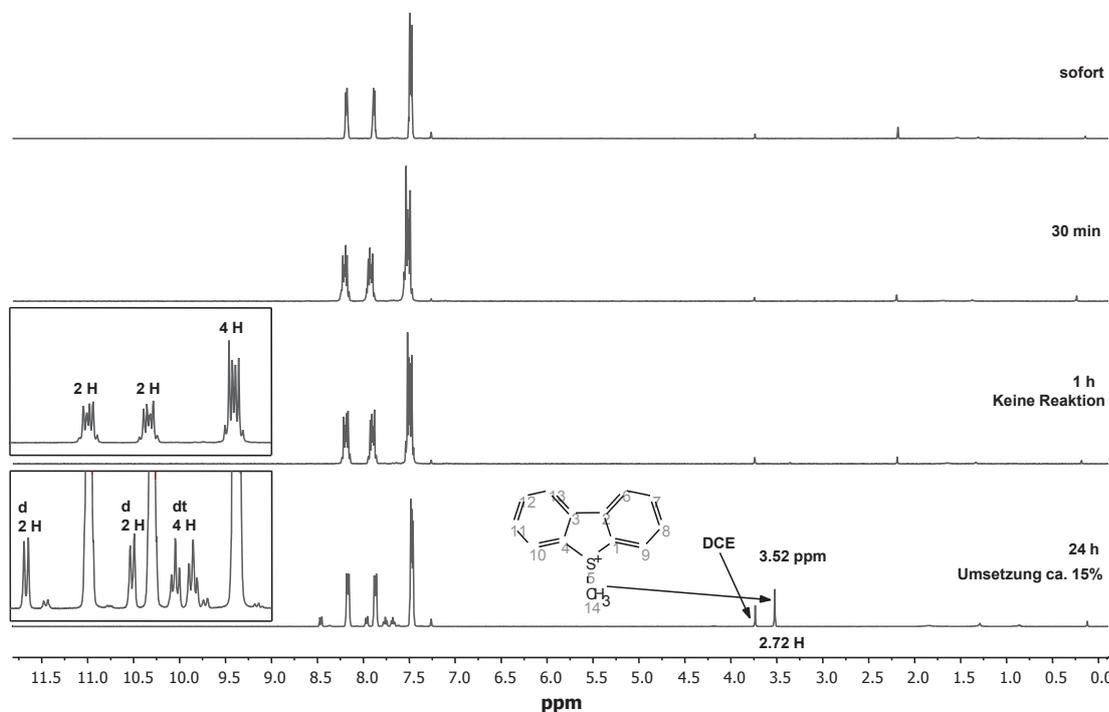


Abbildung 8.7: ^1H -NMR-Spektren der S-methylierung von Dibenzothiophen mit Trimethyloxonium, über einen Zeitraum von 24 h.

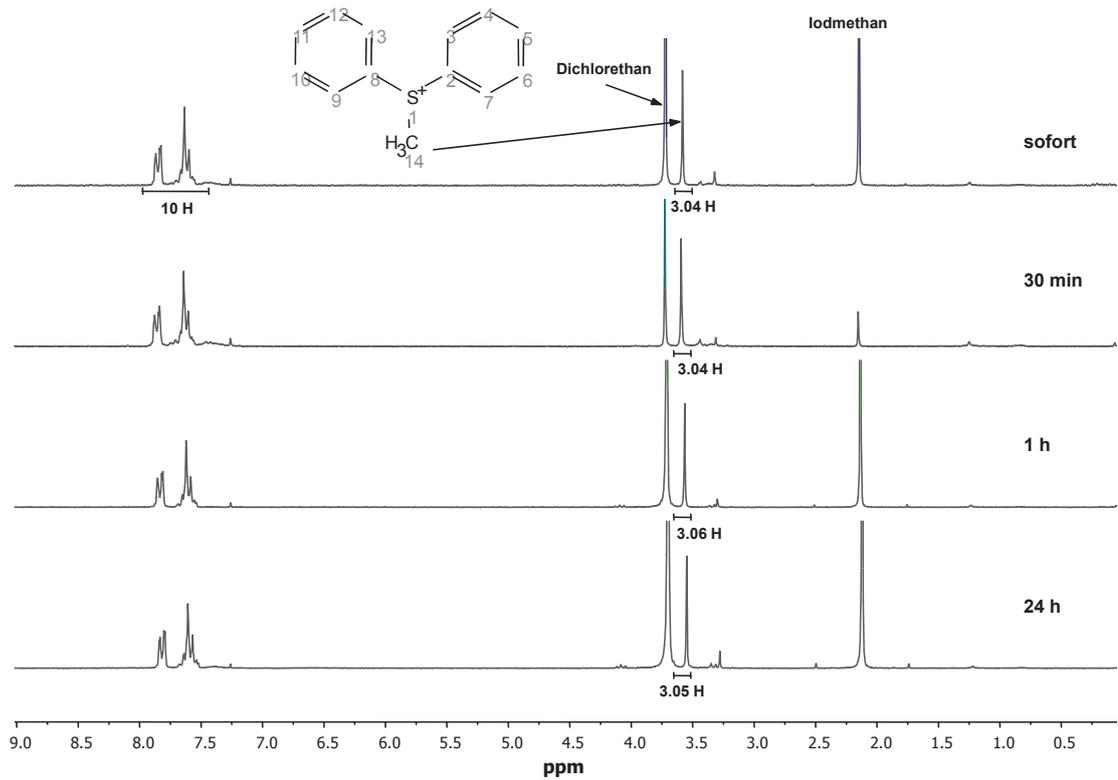


Abbildung 8.8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der S-methylierung von Diphenylsulfid mit Iodmethan, über einen Zeitraum von 24 h.

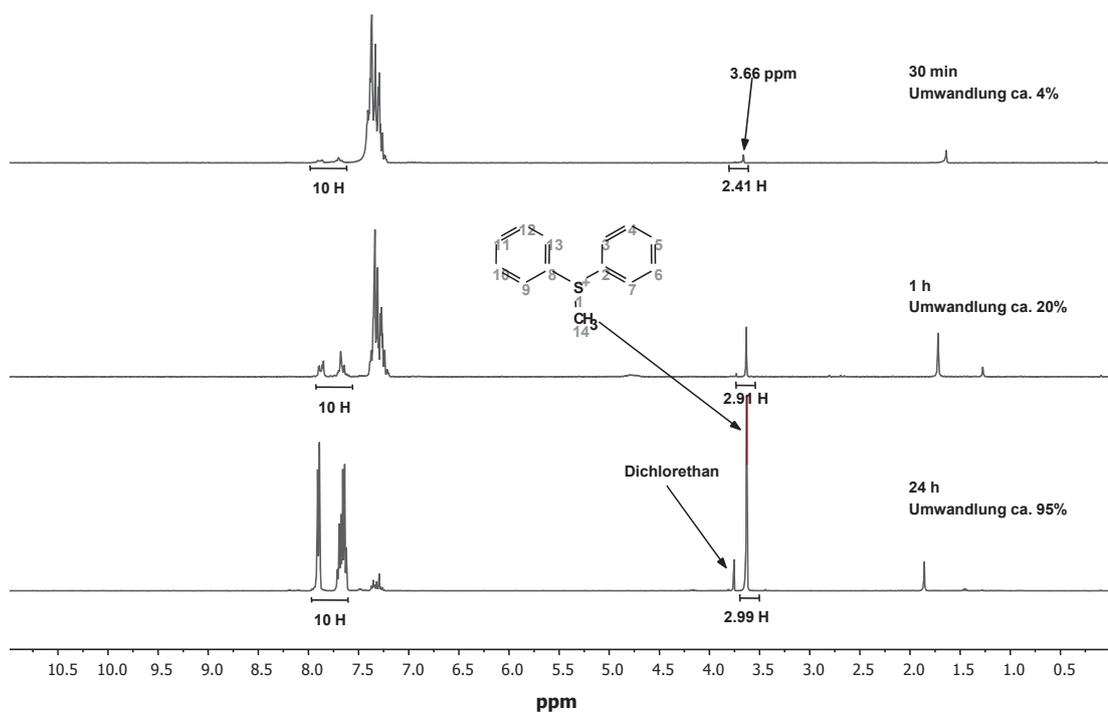


Abbildung 8.9: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der S-methylierung von Diphenylsulfid mit Trimethyloxonium, über einen Zeitraum von 24 h.

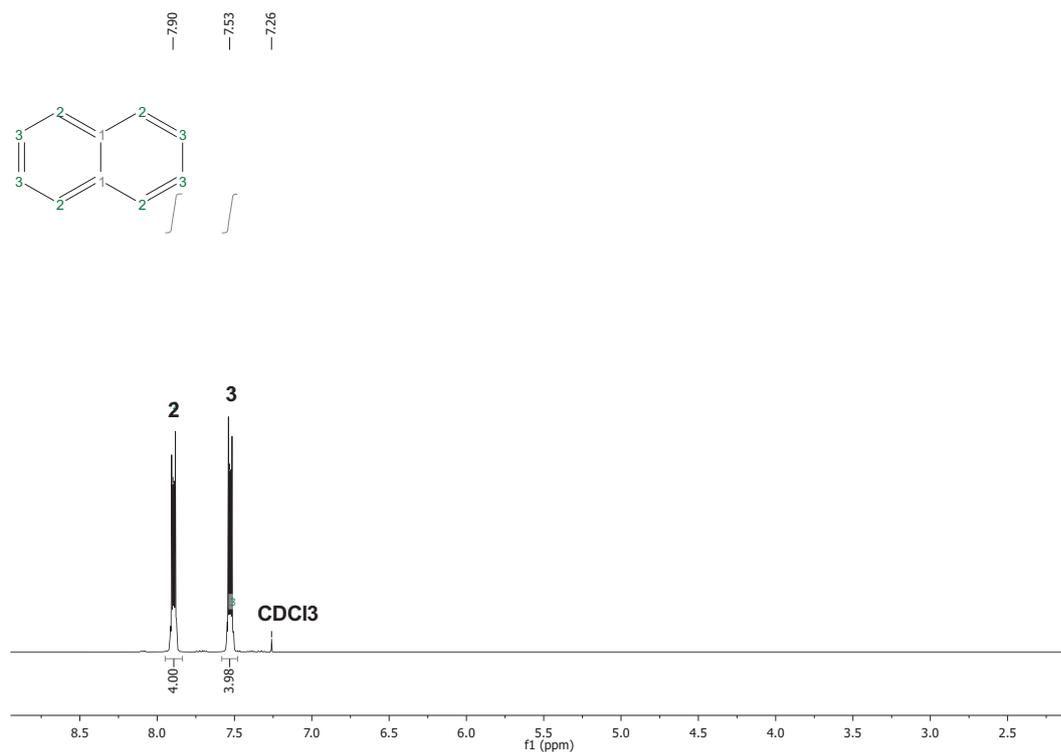


Abbildung 8.10: ¹H-NMR-Spektrum von Naphthalin.

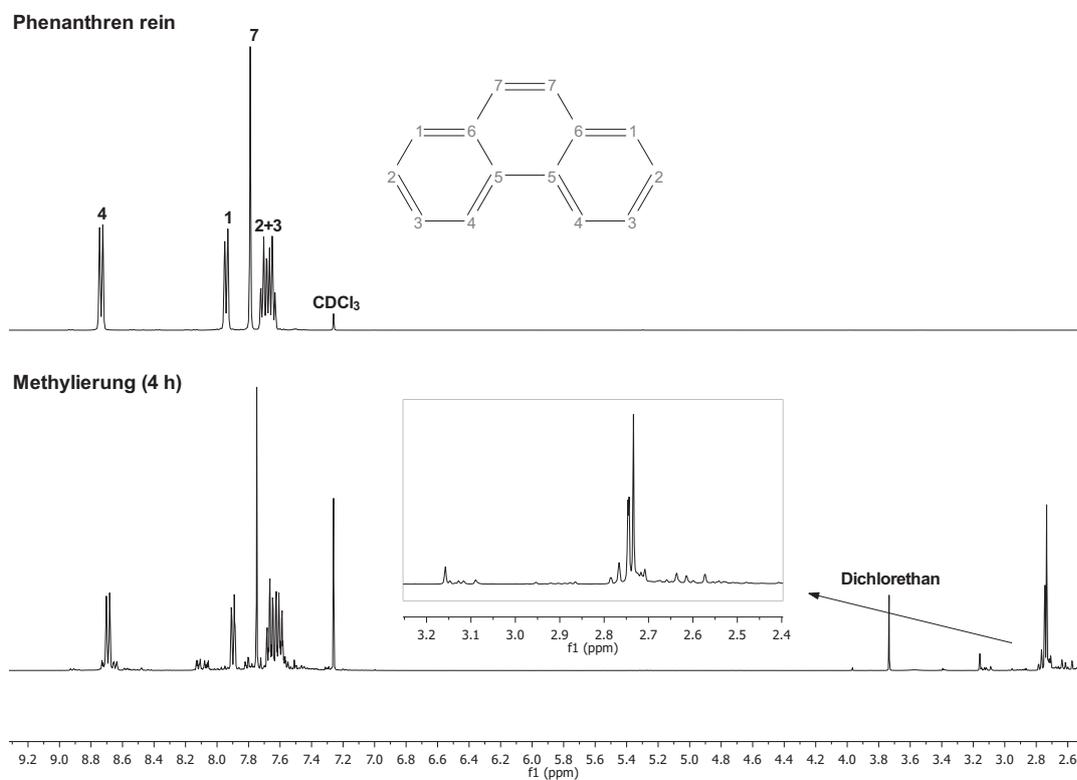


Abbildung 8.11: ¹H-NMR-Spektren von reinem Phenanthren (oben) und Umsetzung mit Iodmethan nach einer Reaktionszeit von 4 h (unten).

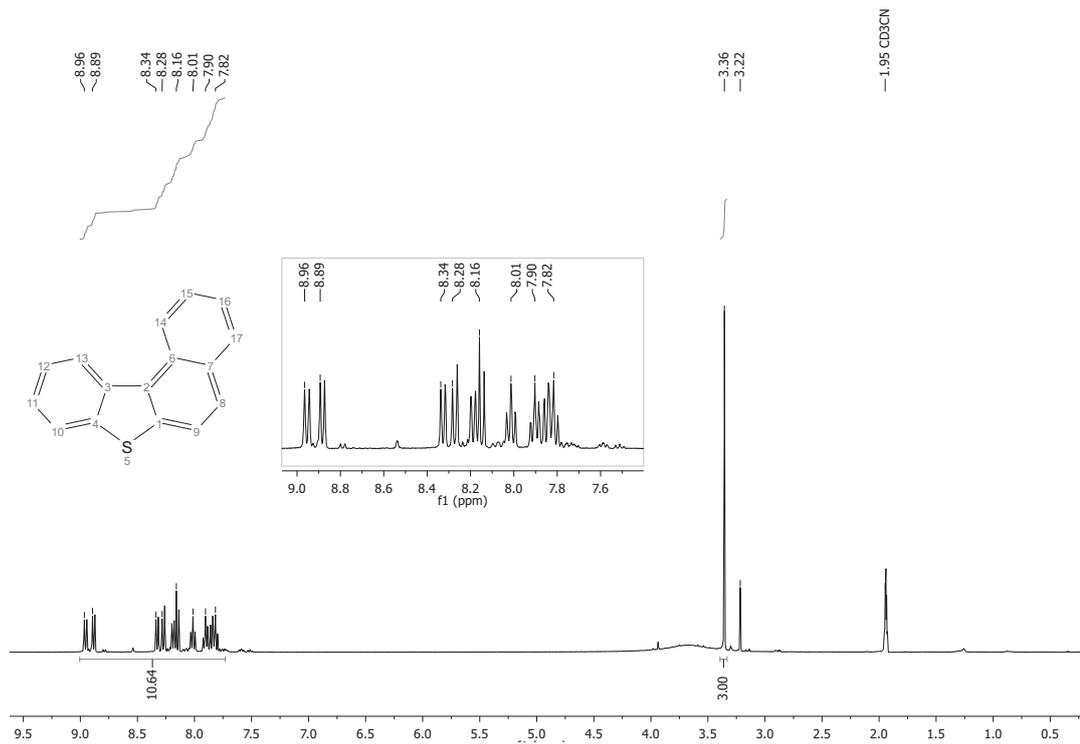


Abbildung 8.12: ^1H -NMR-Spektrum von S-methyliertem Benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen.

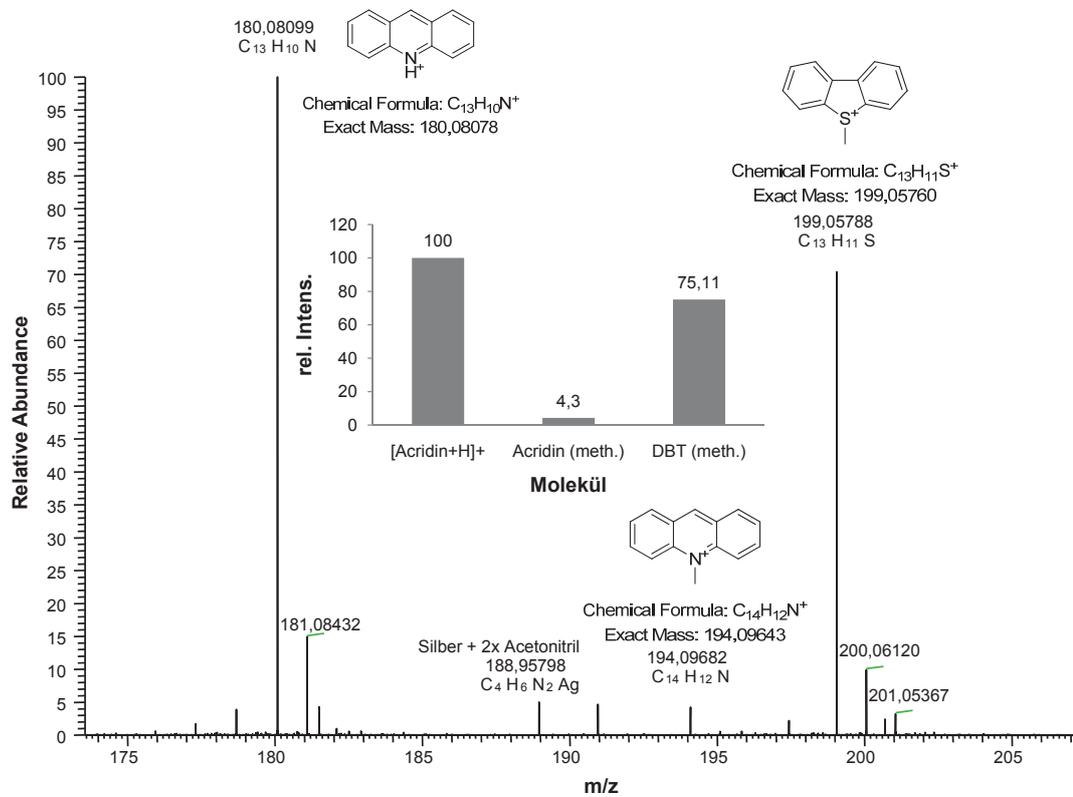


Abbildung 8.13: ESI-Massenspektrum der Methylierung eines equimolaren Gemischs von Acridin und Dibenzothiophen mit Iodmethan/AgBF₄.

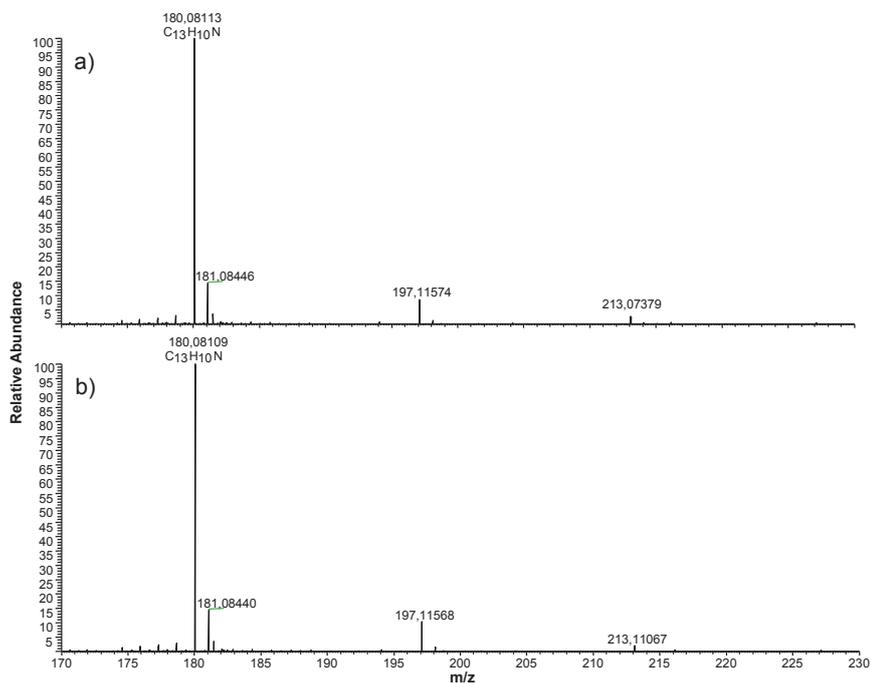


Abbildung 8.14: Massenspektren der Umsetzung von Acridin mit Iodmethan (oben) und CD_3I (unten). Lösungsmittel in beiden Fällen: Acetonitril- d_3 .

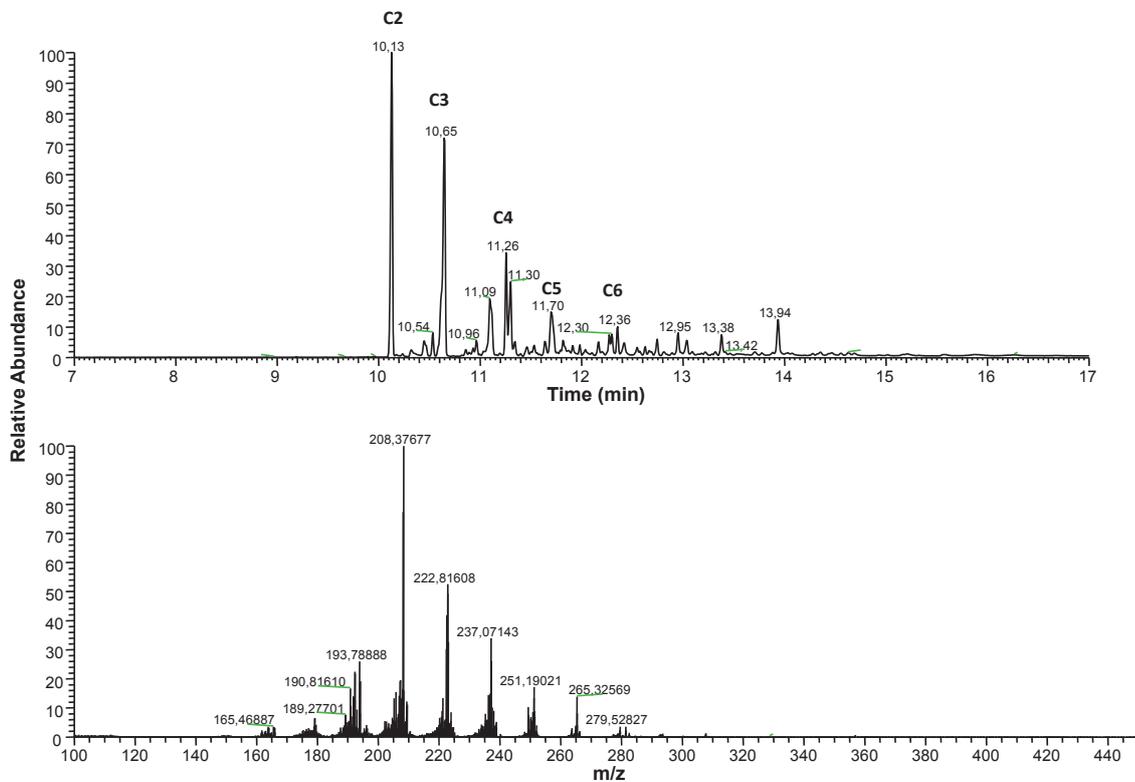


Abbildung 8.15: GC-MS-Messung von Phenanthren nach der Methylierung mit Iodmethan/ $AgBF_4$.

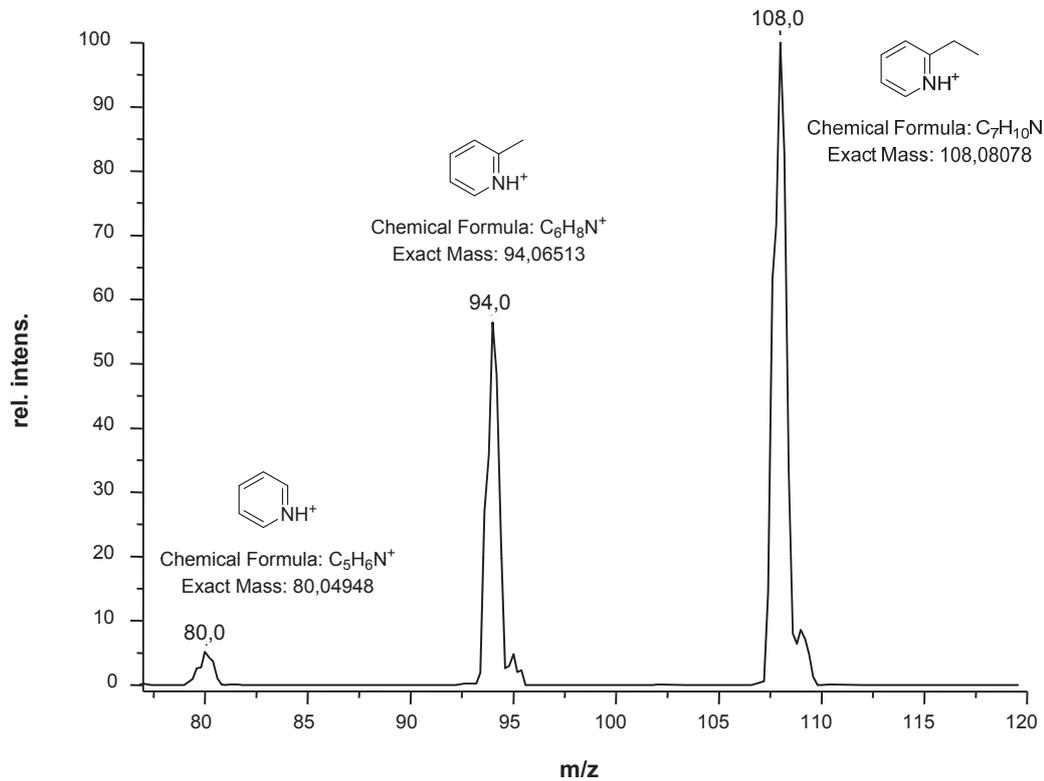


Abbildung 8.16: ESI-Massenspektrum von Pyridin, 2-Methylpyridin und 2-Ethylpyridin.

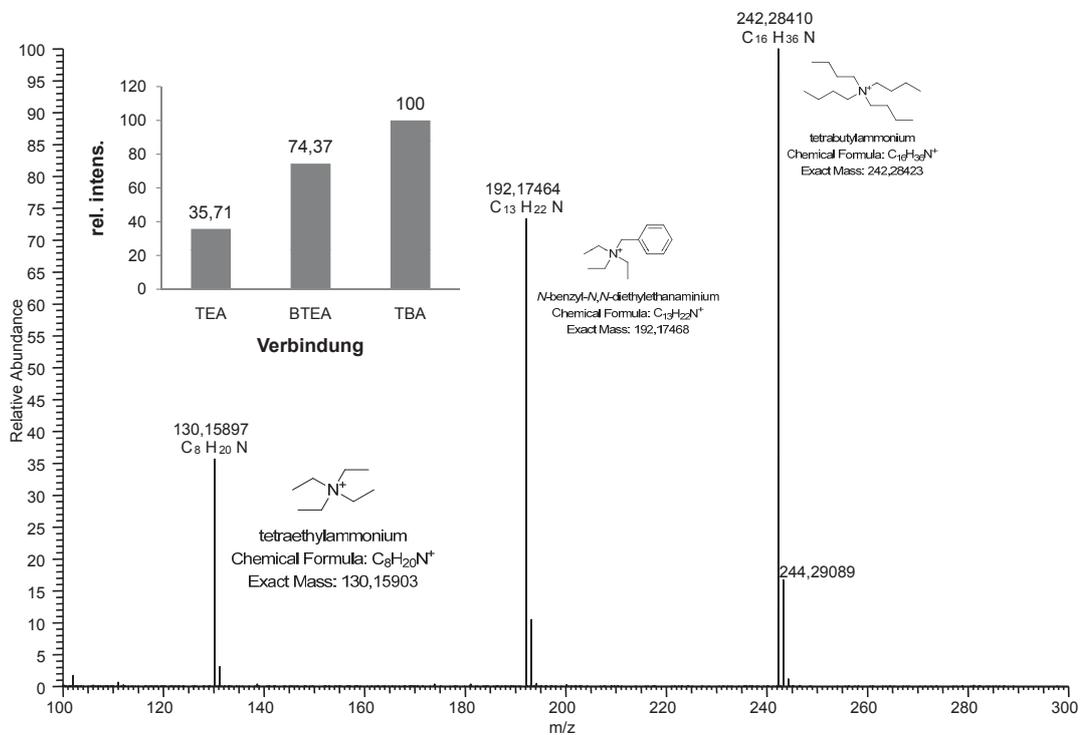


Abbildung 8.17: ESI-MS von Tetraethylammoniumtetrafluoroborat (TEA), Benzyltriethylammoniumchlorid (BTEA) und tetra-*n*-butylammoniumiodid (TBA).

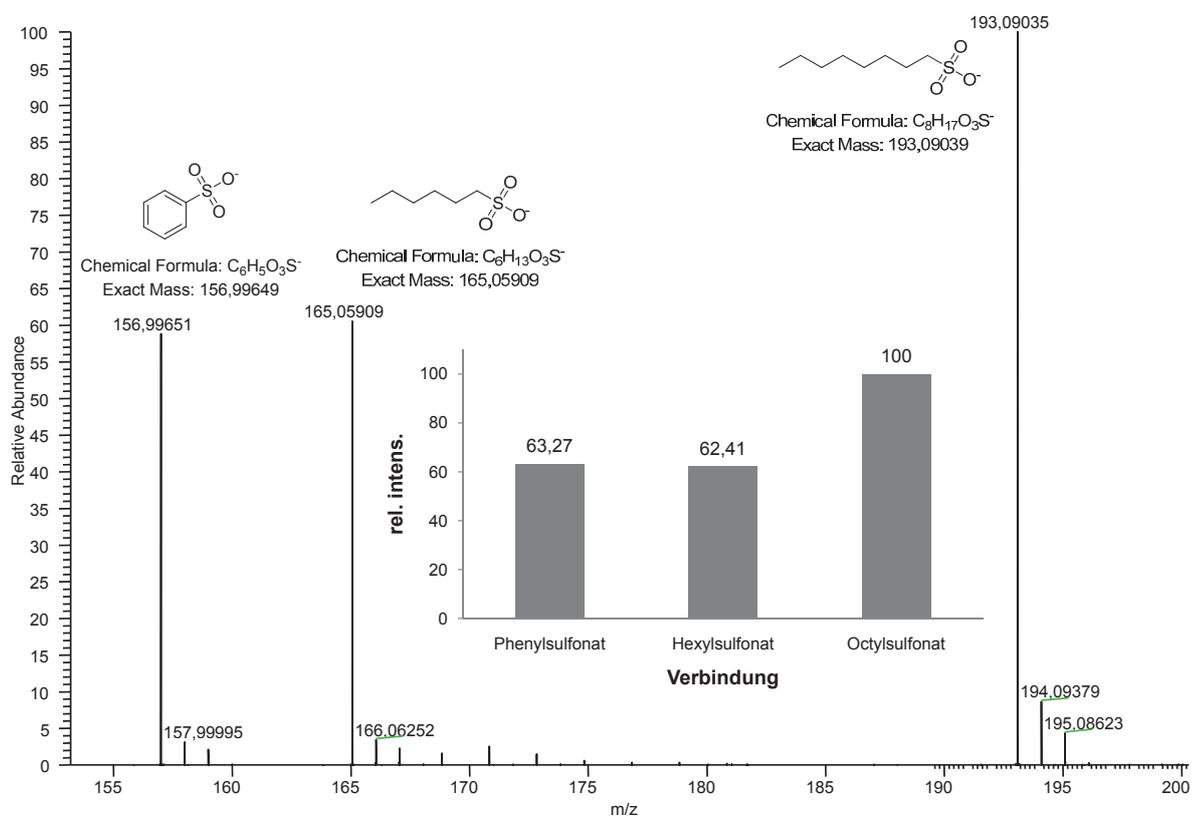


Abbildung 8.18: ESI-Massenspektrum von Phenylsulfonat, *n*-Hexylsulfonat und *n*-Octylsulfonat.

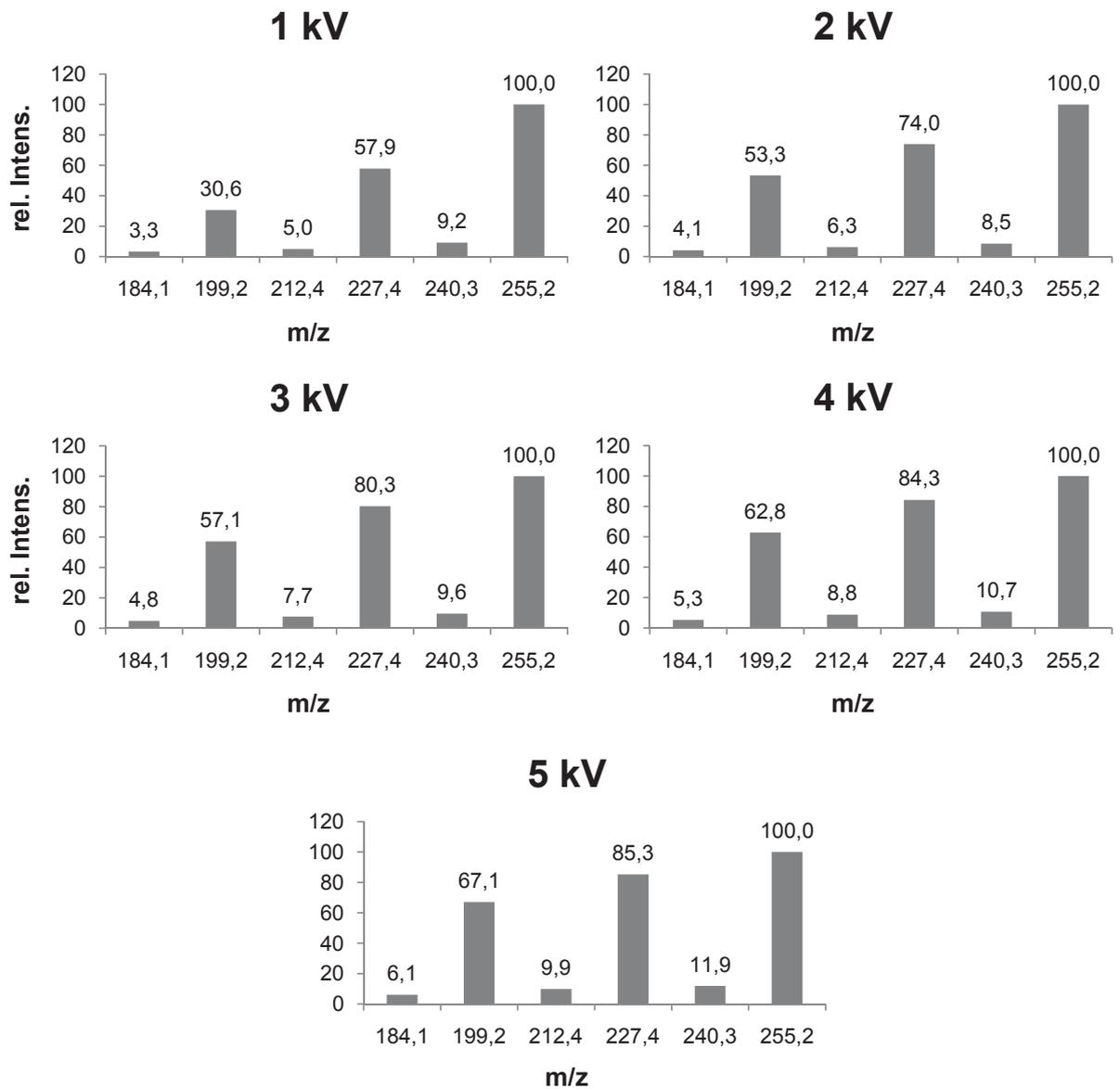


Abbildung 8.19: Übersicht der Signalintensitäten der Dibenzothiopheniumionen und ihrer Fragmentierungsprodukte bei schrittweiser Erhöhung der Extraktionsspannung.

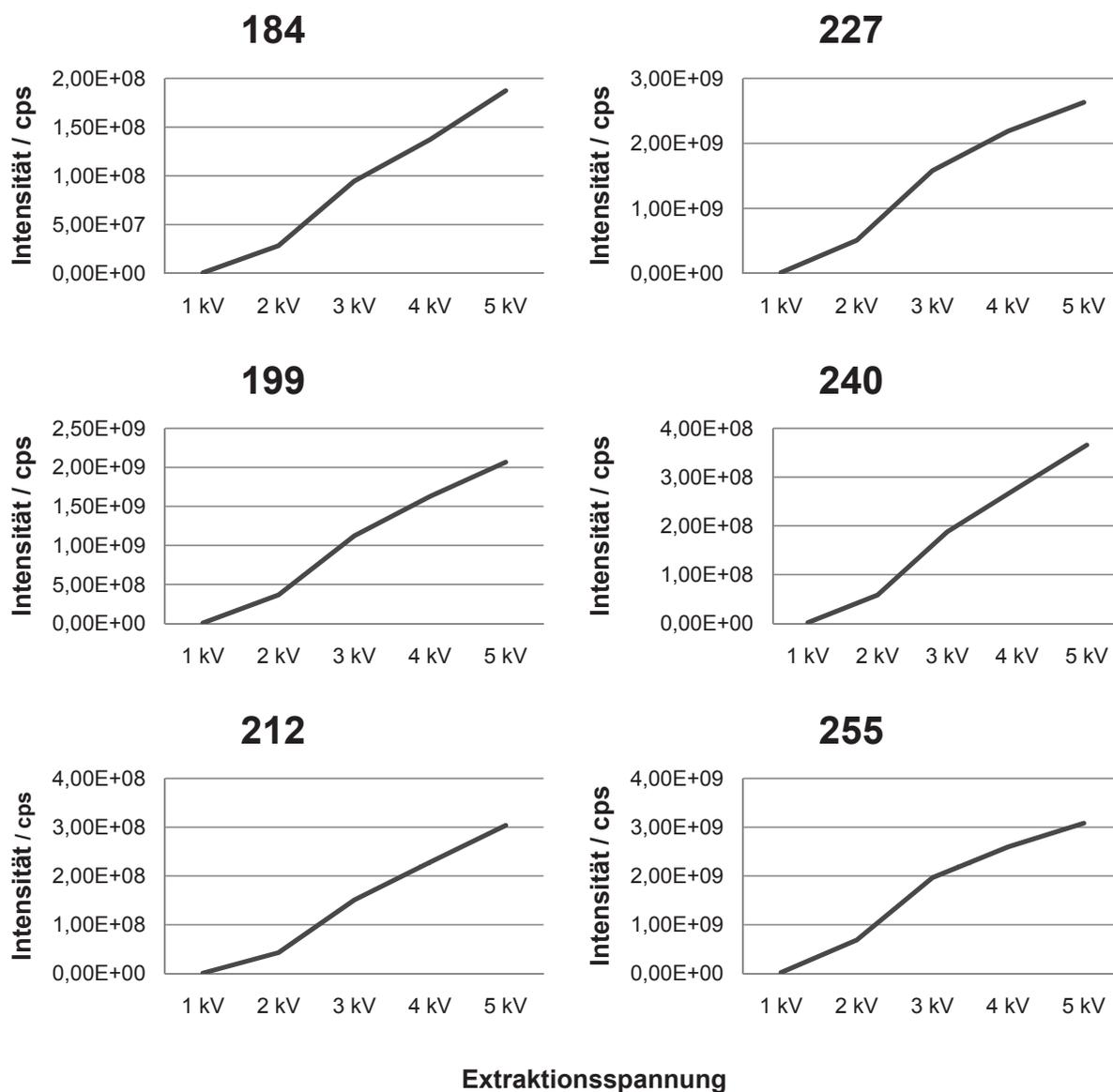


Abbildung 8.20: Übersicht der einzelnen absoluten Intensitätsverläufe der Dibenzothiopheniumionen und ihrer Fragmentierungsprodukte bei schrittweiser Erhöhung der Extraktionsspannung. Die Zahlen über dem jeweiligen Diagramm geben die Nominalmasse des entsprechenden Ions an.

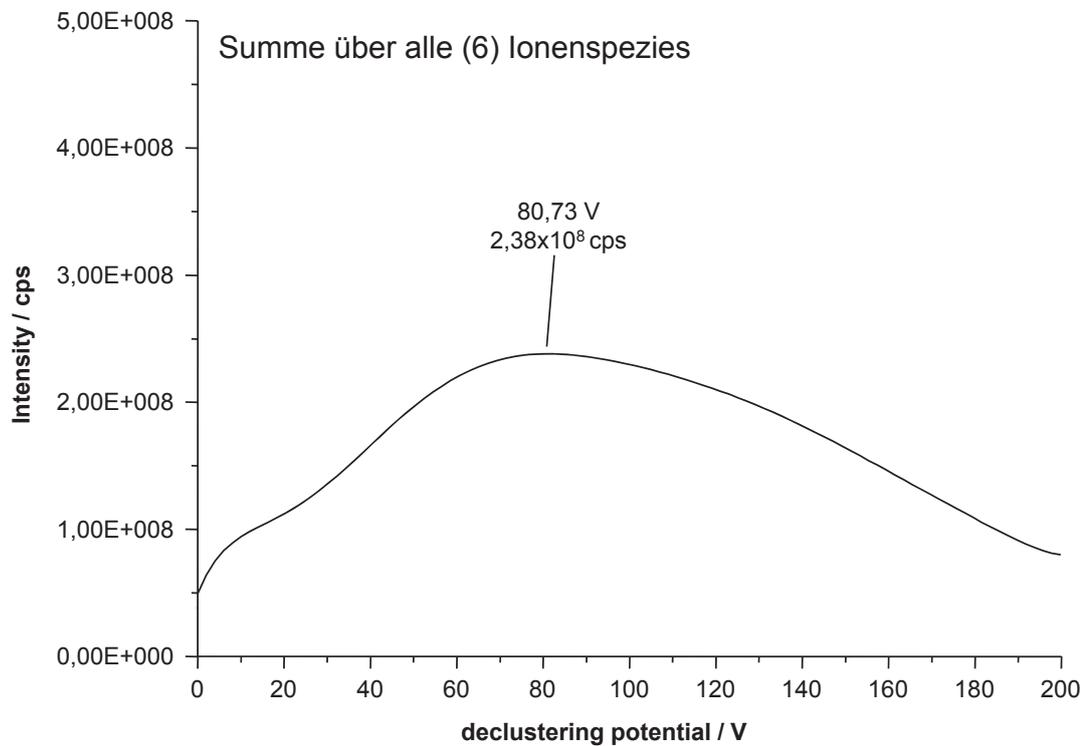


Abbildung 8.21: Verlauf des Totalionenstroms vom angelegten declustering potential für die Summe aller sechs identifizierten Ionenspezies.

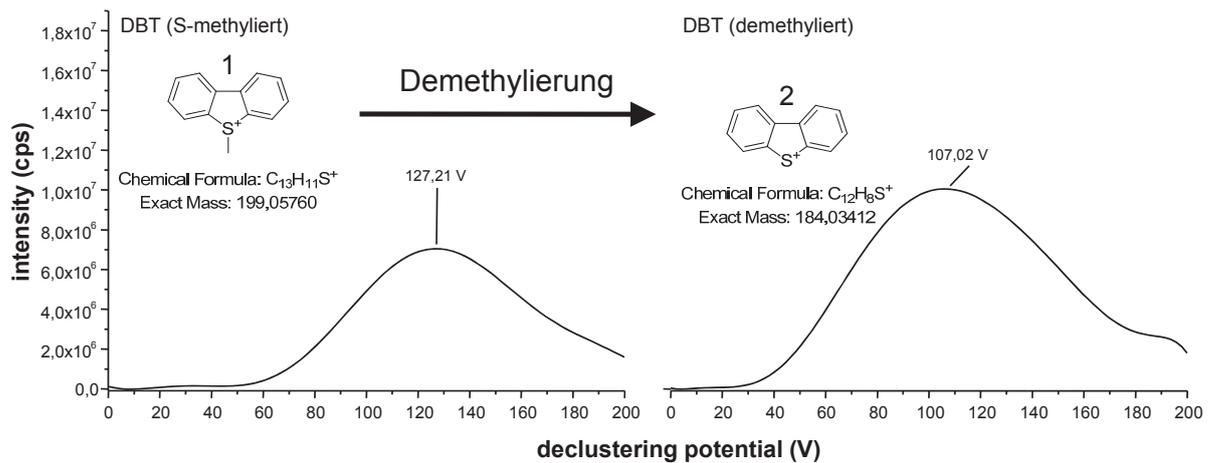


Abbildung 8.22: Abhängigkeit der Ionenausbeute vom angelegten declustering potential für S-methyliertes Dibenzothiophen und dessen Zerfallsprodukt.

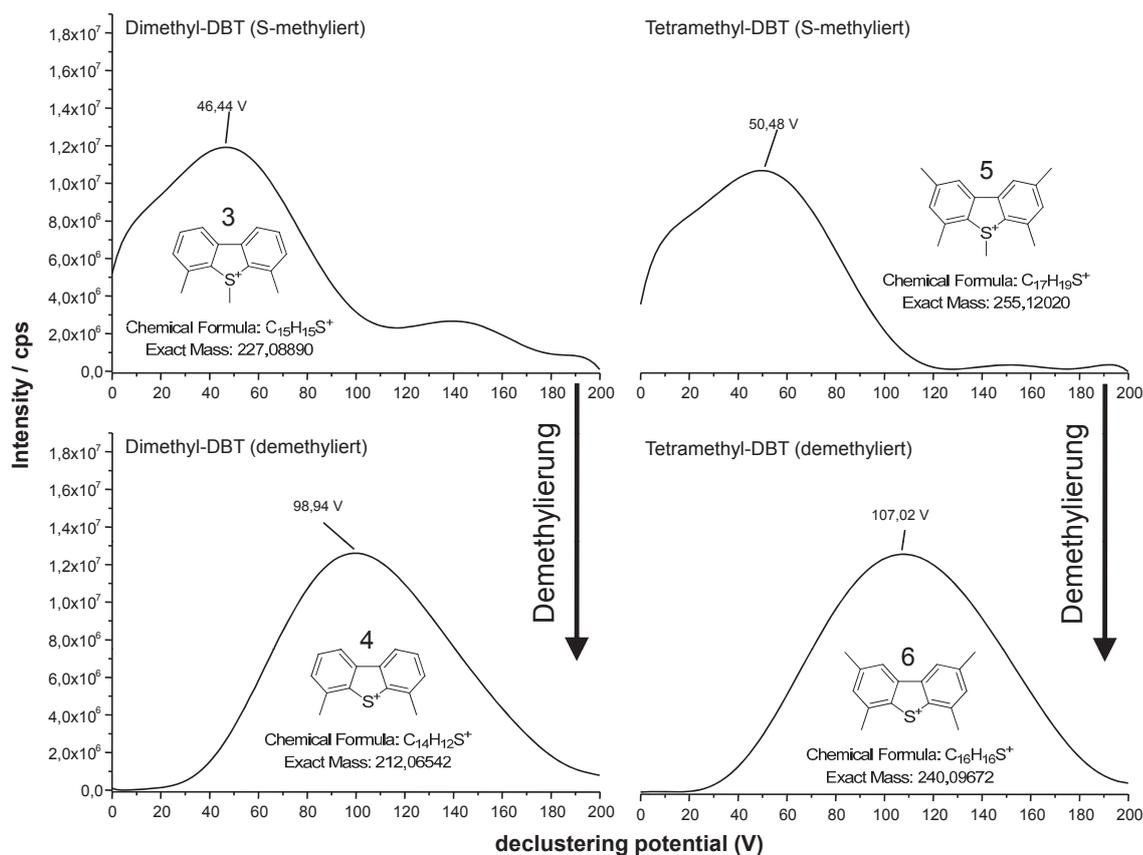


Abbildung 8.23: Abhängigkeit der Ionenausbeuten vom angelegten declustering potential für S-methylierte Dimethyl- und Tetramethyldibenzothiophene und deren Zerfallsprodukte.

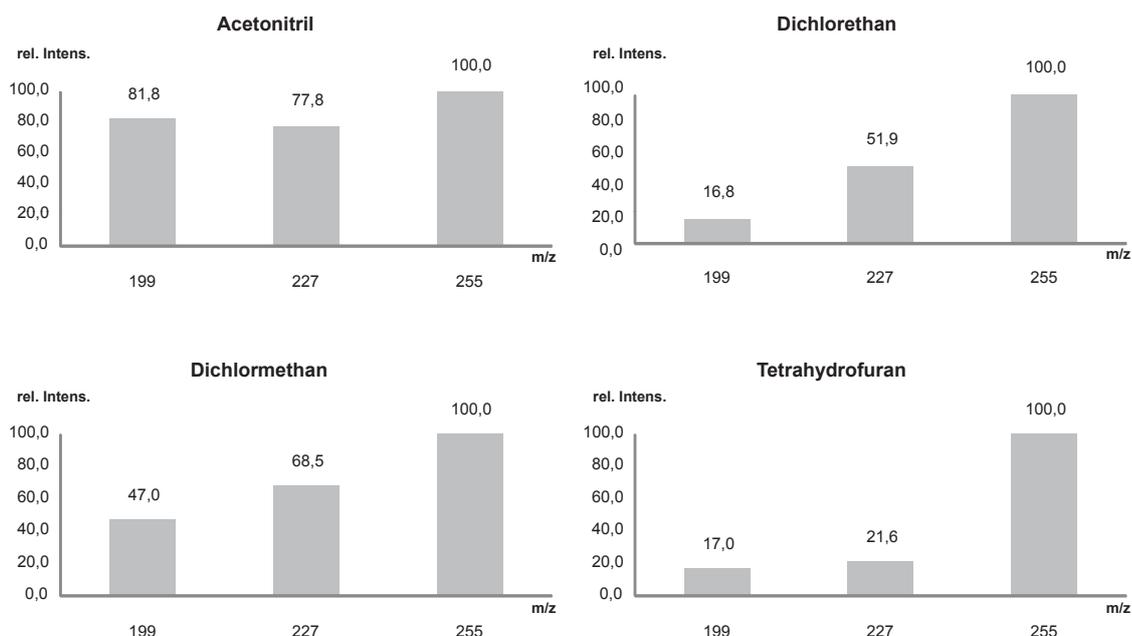


Abbildung 8.24: Abhängigkeit der Ionenausbeuten vom verwendeten Lösungsmittel.

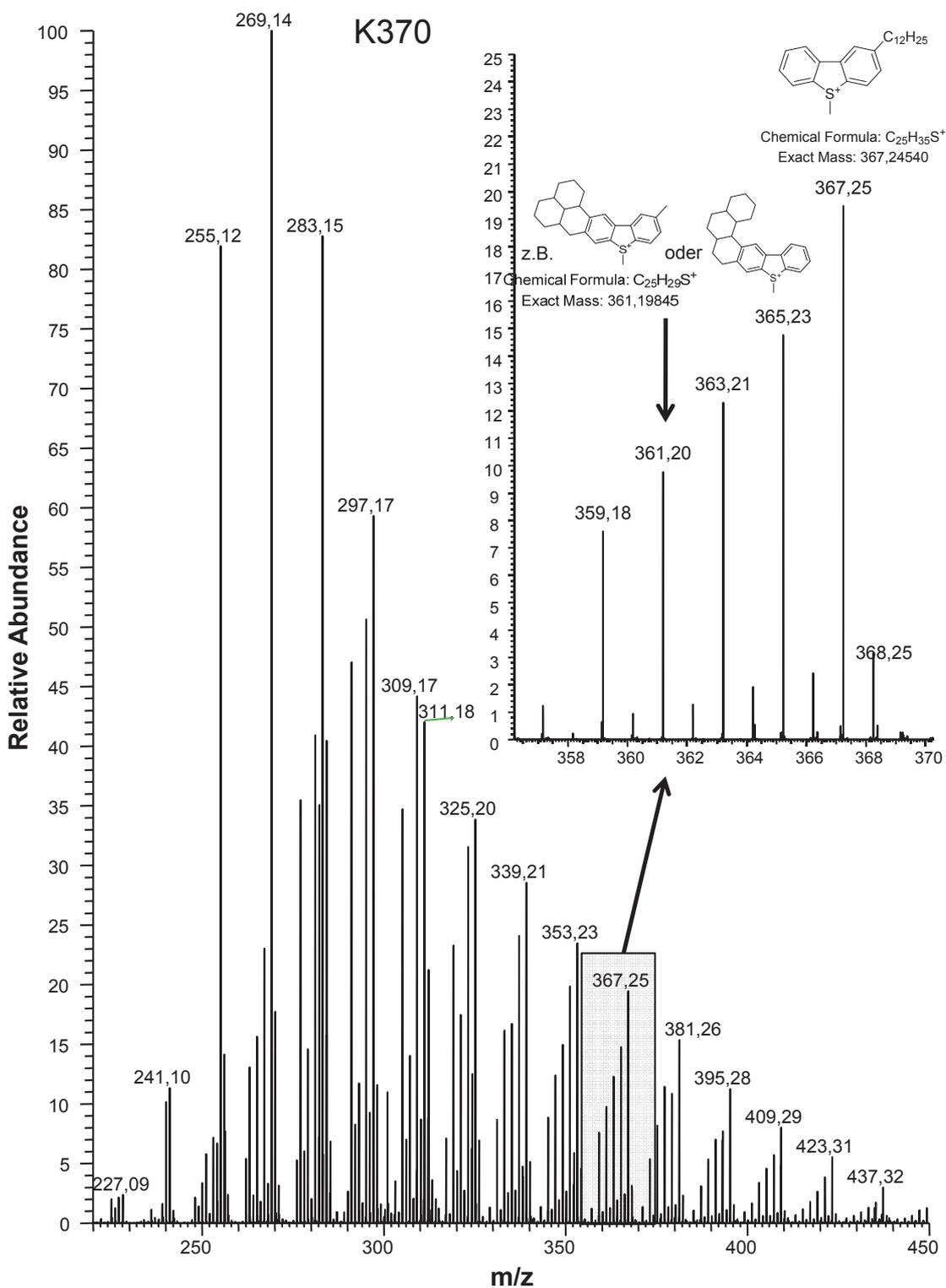


Abbildung 8.25: Vergrößerter Ausschnitt des Massenspektrums von K370 bei 2,5 kV. Die gezeigten Verbindungen stellen Strukturvorschläge zu Isomeren der Dibenzothiophene dar, die möglicherweise für die außergewöhnlichen Signalmuster verantwortlich sind.

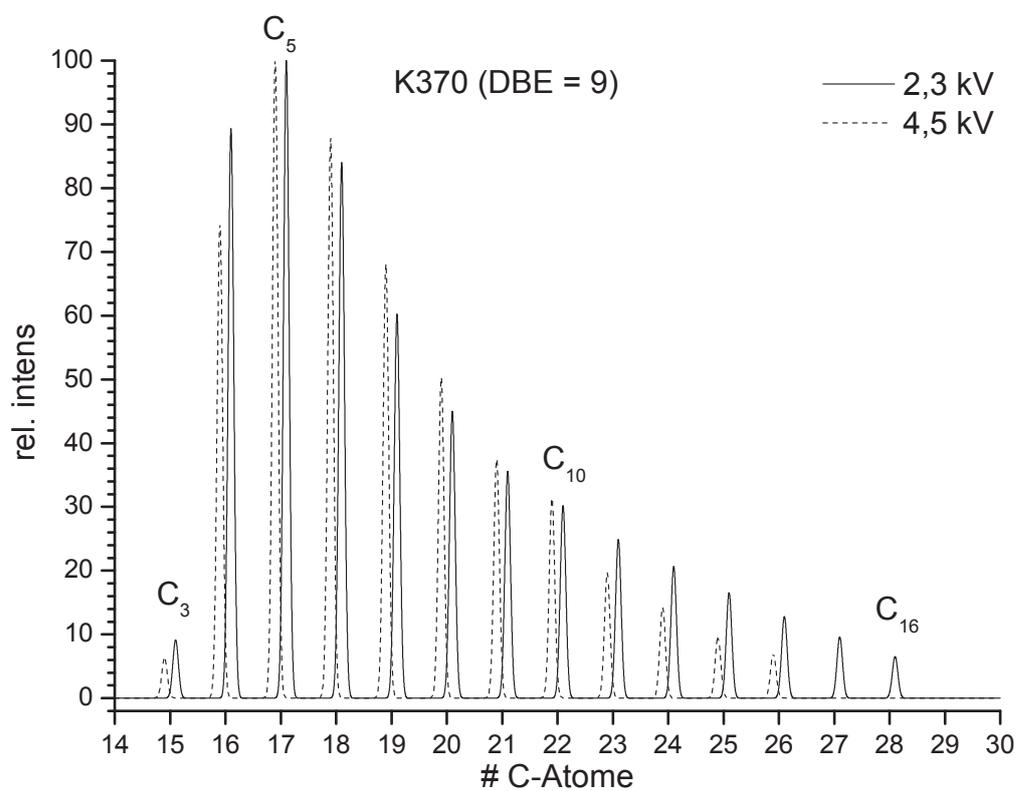


Abbildung 8.26: Vergleich der Pseudogramme des K370 bei Extraktionsspannungen von 2,3 kV bzw. 4,5 kV.

9 Experimenteller Teil

9.1 Synthese fluorierter Standardverbindungen

9.1.1 1-(dibenzo-[*b,d*]-thiophen-2-yl)hexan-1-on 2

5 g (28 mmol; 1 eq.) Dibenzothiophen 1 werden in 30 mL Dichlormethan gelöst und unter Eiskühlung mit 3,8 mL (3,7 g; 1 eq.) Hexanoylchlorid versetzt. Über einen Zeitraum von 1 h werden 10 g (78,4 mmol; 2,8 eq.) AlCl₃ zugesetzt. Das Eisbad wird entfernt und 16 h unter Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird für 1 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf 50 mL mit konz. HCl versetztes Eiswasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, 2 mal mit je 30 mL Dichlormethan ausgeschüttelt und die vereinigten org. Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt als orange-braunes Öl erhalten und mittels Säulenchromatographie auf Silicagel aufgereinigt und mittels GC-MS und GC-FID untersucht.

Ausbeute: 1,91 g; 24%

9.1.2 Reduktion von 2 mit NaBH₄

2,5 g (8,9 mmol; 1 eq.) Hexanoyldibenzothiophen 2 werden unter Rühren in 40 mL Methanol suspendiert. Es werden 340 mg (9,7 mmol; 1,1 eq.) NaBH₄ langsam zugegeben und das Abklingen der Wasserstoffentwicklung abgewartet. Die Reaktionslösung wird für einen Zeitraum von 1 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen mit 100 mL einer gesättigten, wässrigen NH₄Cl-Lösung versetzt. Nach Ende der Wasserstoffentwicklung wird die wässrige Phase 3 mal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert und die org. Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wird mittels einer Kieselgelsäule aufgereinigt und mittels GC-MS untersucht.

Ausbeute: 1,8 g; 71%

9.1.3 Reduktion von 2 mit LiAlH₄

2,0 g (7,1 mmol; 1 eq.) Hexanoyldibenzothiophen 2 werden in 10 mL abs. Diethylether gelöst und vorsichtig zu einer Lösung von 80 mg (2 mg; 0,28 eq.) LiAlH₄ in 5 mL abs. Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wird für einen Zeitraum von 1 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen mit wenigen mL Wasser versetzt, bis die Wasserstoffentwicklung aufhört. Das ausgefallene Al(OH)₃ wird durch Zugabe von 10%-iger H₂SO₄ wieder in Lösung gebracht. Die wässrige Phase wird 3 mal mit je 30 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten org. Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach

Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Aufreinigung des Rohproduktes über eine Kieselgelsäule wird das Produkt als orange-gelbes Öl erhalten und mittels GC-MS untersucht.

Ausbeute: 1,97 g; 96%

9.1.4 Umsetzung von **3** mit Deoxofluor

640 mg (2,25 mmol; 1 eq.) des aus 9.1.3 erhaltenen Alkohols **3** werden in 5 mL Dichlormethan gelöst und unter Eiskühlung vorgelegt. 1100 mg (2,5 mmol; 1,1 eq.) einer Lösung von Deoxofluor (50 gew% in Tetrahydrofuran) werden über einen Zeitraum von 5 min langsam zugetropft und das Eisbad entfernt. Nach Erreichen der Raumtemperatur wird die Lösung für 30 min refluxiert und nach dem Abkühlen in 30 mL gesättigte NaHCO₃-Lösung gegossen. Nach Ende der Gasentwicklung wird die wässrige Phase 3 mal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt als gelbe, wachsartige Masse erhalten und mittels GC-MS und GC-AED untersucht.

Ausbeute: 0,54 g; 83%

9.1.5 Synthese von **6-Bromhexan-1-ol**

2 g (17 mmol, 1 eq.) 1,6-Hexandiol werden in 100 mL Diethylether abs. gelöst und unter Argonatmosphäre und Kühlung auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt. Über ein Septum werden 530 μL (5,7 mmol; $\frac{1}{3}$ eq.) PBr₃ langsam zugetropft. Nach Abklingen der Rauchentwicklung und Ausfall eines weißen Feststoffes wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und schließlich über einen Zeitraum von 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung 2 mal mit je 20 mL H₂O und Brine gewaschen, die wässrige Phase 2 mal ausgeethert und die vereinigten org. Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Produkt wird nach Vakuumdestillation als gelbliches Öl erhalten und mittels GC-MS untersucht. Eine Ausbeute wird nicht bestimmt.

9.1.6 Synthese von **6-Iodhexan-1-ol**

500 mg (4,32 mmol; 1 eq.) 1,6-Hexandiol werden in 75 mL Diethylether abs. gelöst und unter Argonatmosphäre und Kühlung auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt. Im Argongegenstrom werden 290 mg (0,71 mmol; $\frac{1}{6}$ eq.) PI₃, gelöst in 5 mL Diethylether langsam zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Erreichen der Raumtemperatur wird die Reaktionslösung für einen Zeitraum von 3 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung 2 mal mit je 20 mL H₂O und Brine gewaschen, die wässrige Phase 2 mal ausgeethert und

die vereinigten org. Phasen über MgSO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck als gelblich-braunes Öl erhalten und mittels GC-MS untersucht. Eine Ausbeute wird nicht bestimmt.

9.1.7 Umsetzung von 6-Iodhexan-1-ol mit Deoxofluor

63 mg (0,28 mmol; 1 eq.) des nach 9.1.6 dargestellten Iodhexanols werden unter Argonatmosphäre, gelöst in 10 mL Dichlormethan bei 0 °C vorgelegt. Es werden 135 mg (0,3 mmol; 1,1 eq.) einer Lösung von Deoxofluor (50 gew% in Tetrahydrofuran) langsam über ein Septum zugegeben und nach 10 min das Eisbad entfernt. Die nun rötlich verfärbte Reaktionslösung wird über einen Zeitraum von 2 h refluxiert und nach dem Abkühlen in 50 mL gesättigte NaHCO_3 -Lösung gegossen. Nach Ende der Gasentwicklung wird die wässrige Phase 3 mal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über MgSO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck als gelbliches Öl erhalten und mittels GC-MS untersucht. Eine Ausbeute wird nicht bestimmt.

9.1.8 Umsetzung von 1,6-Dibromhexan mit Silbertetrafluoroborat

0,3 mL (2 mmol; 1 eq.) 1,6-Dibromhexan werden unter Kühlung auf -78 °C, gelöst in 20 mL Diethylether vorgelegt. Es werden 380 mg (2 mmol; 1 eq.) AgBF_4 langsam zugegeben und die Reaktionslösung unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei das Ausfallen eines gelblich-weißen Feststoffs beobachtet wird. Es wird für einen Zeitraum von 4 h unter Rückfluss erhitzt und der Feststoff über einen Blaubandfilter entfernt. Das Rohprodukt wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck als bräunliches Öl erhalten und mittels GC-MS untersucht. Eine Ausbeute wird nicht bestimmt.

9.1.9 Kreuzkupplung mit 6-Bromhexan-1-ol

200 mg (0,88 mmol; 1 eq.) Dibenzothiophen-4-borsäure **4** werden, gelöst in 10 mL Dioxan abs. unter Argonatmosphäre vorgelegt. Es werden zunächst 35 mg (26 μmol ; 0,03 eq.) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, dann 106 mg (2,6 mmol; 3 eq.) NaOH gelöst in 5 mL eines Gemischs von H_2O /Dioxan (1:1; V/V) zugegeben. Schließlich werden 160 mg (0,88 mmol; 1 eq.) 6-Bromhexan-1-ol hinzugefügt und die Reaktionslösung für einen Zeitraum von 20 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit 20 mL *n*-Hexan verdünnt, dann 2 mal mit je 10 mL H_2O und einmal mit 10 mL Brine versetzt

und die vereinigten org. Phasen über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der gelbliche, ölige Rückstand mittels GC-MS untersucht. Eine Ausbeute wird nicht bestimmt.

9.1.10 Kreuzkupplung mit 6-Iodhexan-1-ol

200 mg (0,88 mmol; 1 eq.) Dibenzothiophen-4-borsäure **4** werden, gelöst in 10 mL Dioxan abs. unter Argonatmosphäre vorgelegt. Es werden zunächst 35 mg (26 μmol ; 0,03 eq.) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, dann 106 mg (2,6 mmol; 3 eq.) NaOH gelöst in 5 mL eines Gemischs von H_2O /Dioxan (1:1; V/V) zugegeben. Schließlich werden 200 mg (0,88 mmol; 1 eq.) 6-Iodhexan-1-ol hinzugefügt und die Reaktionslösung für einen Zeitraum von 20 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit 20 mL *n*-Hexan verdünnt, dann 2 mal mit je 10 mL H_2O und einmal mit 10 mL Brine versetzt und die vereinigten org. Phasen über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der gelbliche, ölige Rückstand mittels GC-MS untersucht. Eine Ausbeute wird nicht bestimmt.

9.2 Methylierungsreaktionen

9.2.1 Methylierung mit Iodalkanen und Silbersalzen

Alle Methylierungsreaktionen mit Iodalkanen wurden, sofern nicht anders angegeben, nach folgendem allgemeinen Schema durchgeführt:

1 eq. der zu methylierenden Verbindung wird exakt eingewogen und in einer ausreichenden Menge 1,2-Dichlorethan gelöst vorgelegt. Es werden zunächst 4 Äquivalente des Iodalkans, dann 4 Äquivalente AgBF_4 (oder eines vergleichbaren Silbersalzes), ebenfalls gelöst in 1,2-Dichlorethan, unter Rühren zugegeben. Das Reaktionsgefäß wird sofort lichtundurchlässig abgedeckt und die Reaktion über einen Zeitraum von 1 h bei Raumtemperatur unter Rühren weitergeführt.

Aufarbeitung für leicht flüchtige Alkylierungsreagenzien (Iodmethan, Iodethan):

Die Reaktionsmischung wird im Stickstoffstrom bis zur Trockene eingeblasen, mit wenigen mL Dichlormethan aufgenommen und für 12 h bei 4 °C gelagert, um sicherzugehen, dass eventuelle Rückstände an Reaktanden vollständig abreagiert haben. Das bei der Reaktion ausgefallene Silberiodid wird mittels Spritzenvorsatzfilter (PTFE, Porengröße 2 μm) entfernt, das Lösungsmittel vollständig eingedampft und der Rückstand mit Acetonitril aufgenommen. Die so stabilisierten S-methylierten Verbindungen werden bei 4 °C gelagert.

Aufarbeitung für schwer flüchtige Alkylierungsreagenzien (längerkettige Iodalkane): Die Reaktionsmischung wird im Stickstoffstrom so weit wie möglich eingengt, mit Dichlormethan aufgenommen und für 12 h bei 4 °C gelagert. Die Lösung wird mittels Spritzenvorsatzfilter aufgereinigt, im Stickstoffstrom stark eingengt und auf eine mit neutralem Aluminiumoxid gefüllte Schwerkraftsäule aufgebracht. Verbliebenes Alkylierungsmittel wird mit Cyclohexan entfernt, die S-methylierte Verbindung wird mit Acetonitril eluiert, das Lösungsmittel ggf. leicht eingengt und die erhaltene Lösung bei 4 °C gelagert.

9.2.2 Methylierung mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat

Methylierungsreaktionen mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat wurden, sofern nicht anders angegeben, nach folgendem allgemeinen Schema durchgeführt:

4 eq. Trimethyloxoniumtetrafluoroborat werden unter Schutzgas in wenig 1,2-Dichloroethan suspendiert. 1 eq. der zu methylierenden Verbindung wird exakt eingewogen und, gelöst in einer ausreichenden Menge 1,2-Dichloroethan, der Suspension zugesetzt. Nach Ablauf der Reaktion wird die Reaktionslösung in einen Scheidetrichter gegeben, mit einigen mL H₂O versetzt und mehrmals kräftig durchmischt, um das verbliebene Methylierungsreagenz zu quenchen und die Reaktion zu stoppen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der mit Acetonitril aufgenommene Rückstand bei 4 °C gelagert.

9.3 Gruppentrennung Rohöle

9.3.1 Synthese von Mercaptopropanosilicagel (MPSG)

10 g Silicagel (LiChrosorb 100, 10 µm) werden in 90 mL trockenem Toluol unter Rühren suspendiert, mit 25 mL 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan versetzt und über einen Zeitraum von 24 h auf eine Temperatur von 75 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird überschüssiges Reagenz und das Lösungsmittel über einen Glasfiltertiegel (Pore 3) abgesaugt, mit je 200 mL Toluol und 200 mL Methanol gewaschen und bei 60 °C über einen Zeitraum von mind. 12 h getrocknet. Das erhaltene MPSG wird vollständig für den nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

9.3.2 Synthese von Palladiummercaptopropanosilicagel (Pd-MPSG)

Das zuvor synthetisierte MPSG wird in einer Lösung von 1,6 g Palladium(II)chlorid in 100 mL H₂O suspendiert und über einen Zeitraum von 1 h gerührt. Das erhaltene Pd-MPSG wird über einen Glasfildertiegel (Pore 3) abgesaugt, mit 200 mL H₂O gewaschen, über einen Zeitraum von mind. 12 h bei 60 °C getrocknet und kann so direkt in der HPLC als stationäre Phase eingesetzt werden.

9.3.3 Synthese von Silbermercaptopropanosilicagel (Ag-MPSG)

Das zuvor synthetisierte MPSG wird in einer Lösung von 1,7 g Silber(I)nitrat in 100 mL H₂O suspendiert und über einen Zeitraum von 1 h unter Lichtabschluss gerührt. Das erhaltene Ag-MPSG wird über einen Glasfildertiegel (Pore 3) abgesaugt, mit 200 mL H₂O gewaschen, über einen Zeitraum von mind. 12 h bei 60 °C getrocknet und kann so direkt in der HPLC als stationäre Phase eingesetzt werden.

9.3.4 Trennung auf Kieselgel/Aluminiumoxid

1 mg des Rohöls wird mit wenigen Tropfen Dichlormethan verdünnt, um die Viskosität zu verringern. Die Lösung wird auf eine Schwerkraftsäule (35 mm × 200 mm), gefüllt mit $\frac{1}{3}$ Kieselgel und $\frac{2}{3}$ Aluminiumoxid, aufgebracht und die erste Fraktion der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 600 mL Cyclohexan eluiert. Die Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe wird zunächst mit 400 mL eines Gemisches von Cyclohexan und Dichlormethan (1:1, V/V), dann mit 200 mL reinem Dichlormethan eluiert. Die erste Fraktion wird verworfen, die zweite Fraktion zunächst unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer eingengt, schließlich im Stickstoffstrom auf ein Volumen von ca. 1 mL eingeblasen.

9.3.5 Trennung auf Pd-MPSG

Die zuvor isolierte aromatischen Fraktion werden mittels präparativer HPLC auf einer mit Pd-MPSG gepackten Edelstahlsäule (8 mm × 250 mm) mittels folgender Trennparameter in PAH und PASH aufgetrennt:

Lösungsmittel

Fraktion 1 (0-10 min): Cyclohexan/Dichlormethan = 60/40 (V/V)

Fraktion 2 (10-40 min): Cyclohexan/Dichlormethan = 60/40 (V/V) + 1% *i*PrOH

Flussrate: 4 mL/min

Injektionsvolumen: 30 µL

Nach Trennung der gesamten Probe werden die gesammelten Fraktionen der PAH und PASH jeweils am Rotationsverdampfer eingengt und schließlich im Stickstoffstrom auf ein Volumen von ca. 1 mL eingeblasen.

9.3.6 Trennung auf Ag-MPSG

Die zuvor isolierte Fraktion der PASH wird mittels präparativer HPLC auf einer mit Pd-MPSG gepackten Edelstahlsäule (8 mm × 250 mm) mittels folgender Trennparameter in PAH und PASH aufgetrennt:

Lösungsmittel

Fraktion 1 (0-5 min): Cyclohexan/Dichlormethan = 80/20 (V/V)

Fraktion 2 (10-15 min): Cyclohexan/Dichlormethan = 80/20 (V/V) + 2% *i*PrOH

Fraktion 3 (20-40 min): Cyclohexan/Dichlormethan = 70/30 (V/V) + 10% *i*PrOH

Flussrate: 4 mL/min

Injektionsvolumen: 30 µL

Nach Trennung der gesamten Probe werden die gesammelten Fraktionen jeweils am Rotationsverdampfer eingengt und schließlich im Stickstoffstrom auf ein Volumen von ca. 1 mL eingeblasen. In dieser Form können die PASH-Fraktionen direkt für weitere analytische Zwecke verwendet werden.

Literatur

- [1] *Key World Energy Statistics*, **2013**
URL: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics-2013.html>, Stand: August 2013.
- [2] *Jahresbericht des Gesamtverbands Steinkohle e.V.*, **2013**,
URL: <http://www.gvst.de/site/steinkohle/steinkohle.htm>, Stand: August 2013.
- [3] *Bundesgesetzblatt Teil I* **2011**, 43, 1704-1705.
- [4] *Statistische Mitteilungen des Kraftfahrt-Bundesamtes FZ 13*, Stand: Januar **2014**.
- [5] *The new OPEC Reference Basket (ORB)*, **2014**,
URL: http://www.opec.org/opec_web/en/data_graphs/40.htm, Stand: August 2013
- [6] Government of Alberta, Canada, *Facts on Oil Sands*, Stand: November **2013**.
- [7] J. V. Headley, K.M. Peru, M. P. Barrow *Mass Spectrom. Rev.*, **2009**, 28 (1), 121-134.
- [8] J.G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, **1999**, 215-216.
- [9] *National Assessment of Oil and Gas Fact Sheet 2006-3133*, **2006**
URL: http://pubs.usgs.gov/fs/2006/3133/pdf/FS2006-3133_508.pdf, Stand: August 2014.
- [10] A. Gaspar, E. Zellermann, S. Lababidi, J. Reece, W. Schrader, *Energy & Fuels*, **2012**, 26, 3481.
- [11] N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates, *J. Catal.*, **1979**, 57 (3), 509-512.
- [12] J.H. Gary, G.E. Handwerk, *Petroleum Refining Technology and Economics*, 2nd Edition, Marcel Dekker, **1984**.
- [13] R. Shafi, G.J. Hutchings, *Catalysis Today*, **2000**, 59, 423-442.
- [14] T. Schade, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2004**.
- [15] J. G. Speight, *Petroleum Chemistry and Refining*, Taylor & Francis, **1998**.

- [16] B.P. Tissot, D.H. Welte, *Petroleum Formation and Occurrence*. 2. Auflage, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New-York, Tokyo, **1984**.
- [17] N.B. Vassoyevich, Y. I. Korchagina, N.V. Lopatin, V.V. Chernyshev, *International Geological Reviews*, **1970**, 12 (11), 1276-1296.
- [18] R. Hua, *Journal of Separation Science*, **2004**, 27 (9), 691-698.
- [19] J.S.S. Damsté, W. Irene, C. Rijpstra, J. W. de Leeuw, P.A. Schenck, *Org. Geochem.*, **1988**, 13, 593-606
- [20] C.-D. Czogalla, F. Boberg, *Sulfur Reports*, **1983**, 3, , 121-165.
- [21] B.D. Quimby, *Hewlett Packard Application Note*, **1996**, 228-363
- [22] T. Kabe, A. Ishihara, H. Tajima, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, 31 (6), 1577-1580.
- [23] K. Robinson, E.M. Skelly Frame, G. M. Frame II, *Undergraduate Instrumental Analysis*, 6th ed., Marcel Dekker: New York, **2005**.
- [24] G.S. Larsen, J. Wronka, D.P. Ridge, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes*, **1986**, 72 (1-2), 73-84.
- [25] A.G. Melbye, O.G. Brakstad, J.N. Hokstad, I.K. Gregersen, B.H. Hansen, A.M. Booth, S.J. Rowland, K.E. Tollefsen, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2009**, 28 (9), 1815-1827.
- [26] V. Taguchi, *Präsentation: High Resolution and Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry*, 15th CVG Annual Conference and Exhibition: Ontario, Canada, **2009**.
- [27] International Union of Pure and Applied Chemistry *Compendium of Chemical Terminology: Gold Book*. Version 2.2.3, Stand: Februar **1984**.
- [28] A. Raffaelli, *Advances in LC-instrumentation*, Journal of Chromatography Library, Band. 72, Elsevier, **2007**, S. 11-24.
- [29] H. Müller, F.M. Adam, S.K. Panda, H.H. Al-Jawad, A.A. Al-Hajj, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, **2012**, 23, 806-815.
- [30] S.K. Panda, J.T. Andersson, W. Schrader, *Angew. Chem.*, **2009**, 121 (10), 1820-1823.

- [31] A. Gaspar, E. Zellermann, S. Lababidi, J. Reece, W. Schrader, *Anal. Chem.*, **2012**, *84*, 5257-5276.
- [32] A. Gaspar, E. Zellermann, S. Lababidi, J. Reece, W. Schrader, *Energy & Fuels*, **2012**, *26*, 3481.
- [33] N. Hourani, J.T. Andersson, I. Möller, M. Amad, M. Witt, S Many Sarathy, *Rapid Comm. Mass. Spectrom.*, **2013**, *27 (21)*, 2432-2438.
- [34] D.B. Robb, T. R. Covey, A.P. Bruins, *ANALYTICAL CHEMISTRY*, **2000**, *72 (15)*, 3653-3659.
- [35] M. Constapel, M. Schellenträger, O.J. Schmitz, S. Gäb, K.J. Brockmann, R. Giese, Th. Benter, *Rapid Comm. Mass. Spectrom.*, **2005**, *19*, 326-336.
- [36] L.C. Short, K.A. Hanold, S.S. Cai, J.A. Syage, *Rapid Comm. Mass. Spectrom.*, **2007**, *21*, 1561-1566.
- [37] L. Dayon, A. Hainard, V. Licker, N. Turck, K. Kuhn, D.F. Hochstrasser, P.R. Burkhard, J.C. Sanchez, *Anal. Chem.*, **2008**, *80 (8)*, 2921-2931
- [38] Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1582, National Institute Of Standards and Technology (NIST), **2012**.
- [39] B. Schmidt, J.T. Andersson, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 3476.
- [40] A. Gole, *Dissertation, Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2013**.
- [41] M. Nocun, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2012**.
- [42] T. Schade, B. Roberz, J.T. Andersson, *Polycyclic Aromatic Compounds*, **2002**, *22 (3-4)*, 311-320.
- [43] M. Nocun, J. T. Andersson, *Journal Chromatography A*, **2012**, *1219*, 47-53.
- [44] M. Mann, R. C. Hendrickson, A. Pandey, *Annual Review of Biochemistry*, **2001**, *70*, 437-473.
- [45] S.K. Panda, J.T. Andersson, W. Schrader, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, *389 (5)*, 1329-1339.
- [46] H. Müller, J.T. Andersson, W. Schrader, *Anal. Chem.*, **2005**, *77 (8)*, 2536-2543.

- [47] A. Cappiello, *Advances in LC-MS instrumentation*, Journal of Chromatography Library: Volume 72, Elsevier, **2007**, Kapitel 1.
- [48] G. Taylor, *Proc. R. Soc. Lond. Ser: A*, **1964**, 280, 283.
- [49] R.B. Cole, *J. Mass. Spectrom.*, **2000**, 35, 763-772.
- [50] B.A. Thomson, J.V. Iribarne, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71, 4451-4463.
- [51] K. Cammann, *Instrumentelle Analytische Chemie*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg, Berlin, **2000**, Kapitel 5.
- [52] D.A.Skoog, J.J. Leary *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, 4. Auflage, Springer Verlag: Heidelberg, Berlin, **1996**, Kapitel 5.
- [53] Thermo Fisher Scientific, *Orbitrap Elite Hardware Manual*, Revision A - 1288170, Stand: Juni **2011**, Kapitel 1.
- [54] K.H. Kingdon, *Phys. Rev.*, **1923**, 21 (4), 408.
- [55] A. Makarov, *Analytical Chemistry*, **2000**, 72 (6), 1156-1162.
- [56] A. Makarov, E. Denisov, O. Lange, *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.*, **2009**, 20 (8), 1391-1396.
- [57] E. Kendrick, *Anal. Chem.*, **1963**, 35 (15), 2146-2154.
- [58] C.S. Hsu, *Energy Fuels*, **2010**, 24, 4097-4098.
- [59] S. K. Panda, W. Schrader, A. al-Hajji, J. T. Andersson, *Energy Fuels*, **2007**, 21 (2), 1071-1077.
- [60] A. Japes, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2008**.
- [61] T. H. Jepsen, M. Larsen, M. Jorgensen, K.A. Solanko, A. D. Bond, A. Kadziola, M. Bronsted Nielsen, *European Journal of Organic Chemistry*, **2011**, 1, 53-57.
- [62] J. Buddrus, *Grundlagen der organischen Chemie*, 4. Ausgabe, Walter de Gruyter: Berlin, **2011**, Seite 391.
- [63] A. Burger, W. B. Wartman, R. E. Lutz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1983**, 60, 2628.
- [64] Boberg et al., *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **1993**, 97, 113-121.

- [65] F. Boberg, W. Bruns, D. Mußhoff, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **1992**, 1-4, 13-31.
- [66] T. Schade, J.T. Andersson, *J. Chrom. A.*, **2006**, 1117 (2), 206-213.
- [67] A. E. Finholt, A. C. Bond Jr., H. I. Schlesinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1947**, 69 (5), 1199-1203.
- [68] Robert F. Nystrom, Weldon G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69 (5), 1197-1199.
- [69] W. R. Dolbier Jr., *Journal of Fluorine Chemistry*, **2005**, 125 (2), 157-163.
- [70] R. P. Singh, J. M. Shreeve, *Synthesis*, **2002**, 17, 2561-2578.
- [71] G.S. Lal, G.P. Pez, R.J. Pesaresi, F. M. Prozonic, H. Cheng, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 7048-7054.
- [72] J. Cochran, *Chem. Eng. News*, **1979**, 57(12), 4.
- [73] J.H. Kirchhoff, M. R. Netherton, I.D. Hills, G.C. Fu, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 13662-13663.
- [74] N. Miyaura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Satoh, A. Suzuiki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 314-321.
- [75] H. G. O. Becker, *Organikum*, 19. Ausgabe, Barth, Dt. Verlag der Wissenschaften: Heidelberg, **1993**, Seite 201.
- [76] R. Hittich, H. Mach, K. Griefbaum, *Chemische Berichte*, **1983**, 116 (8), 2738-2747.
- [77] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, R. Faure, M. Vrinat, *Tetrahedron*, **1996**, 52 (11), 3953-3960.
- [78] F. A. Valenzuela, *J. Chem. Ed.*, **1998**, 75 (12), 1590.
- [79] R. M. Acheson, D. R. Harrison, *J. Chem. Soc. C*, **1970**, 13, 1764-1784.
- [80] D. A. Smith, K. N. Houk, *Tetrahedron Letters*, **1991**, 32 (12), 1549-1552.
- [81] T. M. Annesley, *Clinical Chemistry*, **2003**, 49 (7), 1041-1044.
- [82] C. A. Krone, D.G. Burrows, D.W. Brown, P.A. Robisch, A.J. Friedman, Donald C. Malins, *Environ. Sci. Technol.*, **1986**, 20 (11), 1144-1150.

-
- [83] K. C. Nicolaou et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10082-10084.
- [84] A. Gaspar, E. Zellermann, S. Lababidi, J. Reece, W. Schrader, *Energy Fuels*, **2012**, *26* (6), 3481-3487.
- [85] J.B. Fenn, *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.*, **1993**, *4* (17), 524.
- [86] Purcell, R.P. Rodgers, C.L. Hendrickson, *J. Amer. Soc. Mass. Spectrom.*, **2007**, *18*, 1265-1273.
- [87] J. Spenner, *Diplomarbeit*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2011**.
- [88] Konermann, E. Ahadi, A.D. Rodriguez, S. Vahidi, *Anal. Chem.*, **2013**, *85* (1), 2-9.
- [89] G. S. Frysinger, R. B. Gaines, *J. High Resol. Chromatogr.*, **1999**, *22* (5), 251-255.
- [90] S. A. Wise, D.L. Poster, J.R. Kucklick, J.M. Keller, S.S. Vanderpol, L.C. Sander, M.M. Schantz, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, *386* (4), 1153-1190.

