

Analytische Chemie

Dissertationsthema

Untersuchungen schwer entschwefelbarer Verbindungen aus Erdöl
und seinen Fraktionen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

in der NRW Graduate School of Chemistry

im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Ansgar Japes

aus *Siegen*

- 2008 -

Dekanin/Dekan:

Prof. Dr. F. Ekkehardt Hahn

Erste Gutachterin/
Erster Gutachter:

Prof. Dr. Jan Andersson

Zweite Gutachterin/
Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. Uwe Karst

Tag der mündlichen Prüfung(en):

01.10.2008

Tag der Promotion:

01.10.2008

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung.....	1
2 Aufgabenstellung.....	3
3 Stand der Forschung.....	4
3.1 Allgemeines.....	4
a Entstehung von Erdöl.....	4
b Schwefel als problematisches Element in Treibstoffen.....	7
c Hydroentschwefelung.....	9
3.2 Analytische Methoden zur Untersuchung von Schwefel in Erdölen.....	13
a Chromatographische Verfahren.....	14
b Spektrometrische Techniken.....	16
4 Molekular geprägte Polymere.....	21
4.1 Allgemeines.....	21
a Darstellung geprägter Polymere.....	22
b 4,6-Disubstituierte Dibenzothiophene.....	23
c Schwefelselektive Wechselwirkung.....	24
d Wechselwirkung mit dem aromatischen Gerüst.....	25
4.2 Polymerisation.....	27
a Polymerisationsversuche.....	29
4.3 Monomersynthese.....	31
a p-Vinyldithiobenzoesäure.....	31
b 2,4,5,7-Tetranitrofluorenon.....	34
c 2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenyliden-p-vinylanilin.....	36
d 2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenyliden-p-ethylanilin.....	36
e 2,4,5,7-Tetranitrofluorenyliden-p-bromethylanilin.....	37
f Synthese von 2,4,5,7-Tetranitrofluorenyliden-p-vinylanilin.....	38
5 Massenspektrometrische Untersuchungen.....	40
5.1 Analyse von Verbindungen mit zwei Schwefelatomen.....	42
a Hintergrund.....	42
b Synthese der Modellverbindungen.....	45
c Untersuchung mittels ESI-TOF-MS.....	51
5.2 Schlussfolgerung.....	58

6 Erweiterung der Ligandenaustauschchromatographie.....	59
6.1 Hintergrund.....	59
6.2 Herstellung des funktionalisierten Kieselgels.....	60
6.3 Elutionstest.....	60
7 Analytik von Rohölen.....	68
7.1 Probenvorbereitung.....	68
7.2 Datenauswertung.....	69
7.3 Proben.....	73
a Arabian Heavy.....	73
b Ägyptisches Rohöl.....	77
8 Anwendung der Methode auf Diesel- und Heizölproben.....	82
8.1 Probenaufarbeitung.....	82
8.2 Auswertung.....	83
a Kohlenwasserstoff- und PASH-Fraktion.....	83
b Sulfidfraktion.....	86
c Quantitative Abschätzung der gefundenen Werte.....	92
d Verhalten stickstoffhaltiger Verbindungen auf der stationären Phase.....	96
e Blindwerte und Wiederverwendbarkeit.....	97
9 Zusammenfassung.....	100
10 Summary.....	102
11 Anhang	104
11.1 Kendrickauswertung.....	104
a Vorgehensweise.....	104
b Beispiel.....	105
11.2 NMR-Spektrenauswertung.....	108
a Tetramethylammonium-p-vinyldithiobenzoat.....	108
b 2,4,5,7-Tetranitrofluoren-9-on.....	108
c 2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidene-p-ethylanilin.....	108
d 2-[3-Chlorpropano]-benzothiophen.....	109
e 2-[3-(Methylsulfanyl)propano]-benzothiophen.....	109
f Dihydrothiopyranobenzothiophen.....	109
11.3 Verwendete Geräte und Geräteparameter.....	110
a Gaschromatographie.....	110
b Massenspektrometrie (neben GC/MS).....	111
11.4 Abkürzungen.....	111
11.5 Chemicals.....	112
12 Literaturverzeichnis.....	115
13 Lebenslauf.....	126
14 Danksagung.....	128

1 Einleitung

Die Aufarbeitung und Entschwefelung von Erdölprodukten hat sich im Laufe der Zeit zu einem der wichtigsten energiebezogenen Industriefelder entwickelt. Aufgrund der derzeit noch stark dominierenden Bedeutung von Erdöl als Energieträger in Kombination mit steigenden Ansprüchen an Qualität und ökologischer Verträglichkeit, muss auch die Aufbereitung neuen Maßstäben gerecht werden.

Besonders deutlich wird dieser Prozess im Bereich der Automobilkraftstoffe. Die Qualität der Treibstoffe Benzin und Diesel hat in den letzten Jahren stetig zugenommen. Hiermit folgten die Mineralölkonzerne den durch Staaten oder Staatengemeinschaften vorgegebenen Richtlinien. Es wurden Grenzwerte geschaffen, um die Umweltverträglichkeit zu erhöhen. So wurde bereits Mitte der 70er Jahre in der Richtlinie 75/716/EWGⁱ die Reduktion des maximalen Schwefelgehaltes in flüssigen Brennstoffen beschlossen. Der zulässige Höchstgehalt von 0,3 % Schwefel in Gasölⁱ wurde im Laufe der Zeit immer stärker reduziert. Derzeit besteht ein Grenzwert von maximal 50 ppm Schwefel für Otto- und Diesekraftstoffe^{3,ii}.

Zur Einhaltung dieser Grenzwerte musste die Aufarbeitung von Treibstoffe im Laufe der Zeit immer stärker optimiert werden, um die geforderten Maßgaben zu erfüllen. Für einige Verbindungen verlaufen aber auch die verbesserten Entschwefelungsverfahren immer noch sehr langsam, wodurch sie selbst in tiefentschwefelten Destillaten vorhanden sind. Somit lassen sich diese Verfahren nicht beliebig verbessern, sondern müssen im Fall besonders strikter Grenzwerte durch geeignete zusätzliche Methoden ergänzt werden. Für das effektive Design der additiven Verfahren sind detaillierte Kenntnisse über die entschwefelungsresistenten Verbindungen

ⁱ Gasöl ist ein Begriff für aus Erdöl gewonnenen Kraft- und Brennstoffe innerhalb eines bestimmten Siedebereiches. Die genaue Definition geht aus der Richtlinie 93/12/EWG hervor².

ⁱⁱ In Deutschland erfolgt derzeit eine erhöhte Besteuerung für Treibstoffe über 10 ppm. Ab dem 1. Januar 2009 gilt der Grenzwert von 10 ppm innerhalb aller Länder der EU.

in den Kraftstoffen unerlässlich. Neben den schwer entschwefelbaren polycyclischen aromatischen Schwefelheterocyclen ließen sich in jüngerer Vergangenheit auch verschiedene sulfidische Verbindungen ausmachen, die sich effektiv dem Entschwefelungsprozess entzogen.

Aufgrund der geringen Konzentrationen bei sehr komplexer Matrix stellt dies eine besonders hohe Anforderung an die analytischen Methoden dar.

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine Methode zur Isolation entschwefelungsresistenter Verbindungen aus Erdölen und seinen Destillaten entwickelt werden. Für eine selektive Abtrennung der 4,6-dialkylierten Dibenzothiophene, einer der bekannten rekalkitranen Verbindungsgruppen, werden Strategien für die Darstellung einer stationären Phase, basierend auf einem neuartigen Trennverfahren mit molekular geprägten Polymeren erörtert. Eine solche Isolierung ermöglicht eine detaillierte Untersuchung der unterschiedlichen Substituenten und kann Hinweise auf die im Rohöle vorkommenden Substanzen liefern.

Der zweite Teil der Arbeit soll die Analyse von Verbindungen mit mehreren Schwefelatomen näher beleuchten. Hierfür werden Referenzverbindungen synthetisiert und für verschiedene Fragestellungen hinsichtlich chromatographischen und spektrometrischen Verhaltens untersucht. Im Rahmen dieses Abschnittes wird vermehrt auf die Abtrennung der aliphatischen Schwefelverbindungen eingegangen. Für ein gängiges Verfahren für die Analyse aromatischer Schwefelheterocyclen soll eine Anpassung erfolgen, um diese Methode auch aliphatischen Verbindungen zugänglich zu machen. Das entwickelte Verfahren soll anhand verschiedener Gasöle und Rohöle getestet werden. Die Analyse der gewonnenen Fraktionen soll die Informationen über das Vorkommen der Verbindungsklasse in diesen Probenmatrices erhöhen.

3 Stand der Forschung

3.1 Allgemeines

Obwohl heute intensiv nach erneuerbaren und alternativen Energiequellen gesucht wird, stellt Erdöl in Form seiner Raffinerieprodukte wie Heizöl, Benzin oder Diesel mit einem Anteil von 34 % (2007) am Primärenergieverbrauch den wichtigsten Energieträger in Deutschland dar⁴. So wird Gasöl als Dieseltreibstoff im Automobilverkehr eingesetzt und als Heizöl auch für den privaten Gebrauch angeboten. Der jährliche Dieselverbrauch in Deutschland liegt momentan bei etwa 30 Millionen Tonnen mit steigender Tendenz.

Aufgrund ökologischer und ökonomischer Kriterien ist eine umfangreiche Aufarbeitung ausgehend vom Erdöl erforderlich. Die Komplexität des Rohproduktes macht eine Fraktionierung in verschiedene Klassen und die Abtrennung bestimmter Verbindungen unabdingbar, um es sinnvoll nutzen zu können. Besonders erweist sich Schwefel in Erdölprodukten als problematisch, da es in vielfacher Hinsicht schädliche Effekte hervorruft. Schwefel ist nach Kohlenstoff und Wasserstoff in den meisten Fällen das am häufigsten vorkommende Element in Rohölen. Die Konzentration des Schwefels kann je nach Herkunft des Öls stark variieren, wobei typische Werte zwischen 0,05 und 5 Gewichtsprozent liegen, teilweise sogar darüber hinausgehen, wie bei dem in Utah vorkommenden Roze Oil mit einem Schwefelgehalt von 14 Gewichtsprozent⁵.

a Entstehung von Erdöl

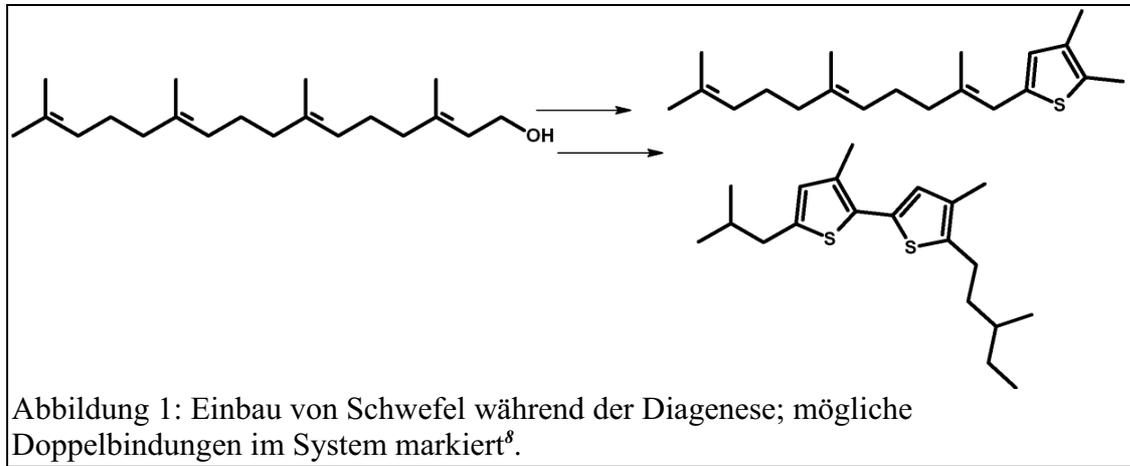
Den Ausgangsstoff für die Entstehung von Erdöl bilden pflanzliche und tierische Mikroorganismen, wie z.B. Bakterien, Algen oder Plankton, die nach dem Absterben auf den Meeresboden sinken und dort über Millionen von Jahren unter Druck und erhöhten Temperaturen umgewandelt werden. Dabei findet eine komplizierte Reihe geologischer

Prozesse statt: Nach dem Absinken und Überschichten der organischen Materie tritt die Diagenese, die Gesteinsbildung, auf. Unter steigendem Druck erfolgt die Kondensation der Verbindungen. Das Resultat ist eine Verdichtung und Entwässerung. Im Laufe der Diagenese wird aus den organischen Bestandteilen Kerogen gebildet. Hierbei handelt es sich um ein Geopolymer ohne definierte Zusammensetzung, das unter bestimmten Kriterien als Ausgangsverbindung für Erdöl und Erdgas betrachtet werden kann. Am Ende der Diagenese bildet das Kerogen einen Großteil des organischen Materials in dem Gestein. Lediglich geringe Menge organischer Verbindungen sind in Form von Bitumen, dem in Schwefelkohlenstoff lösliche Teil, vorhanden.

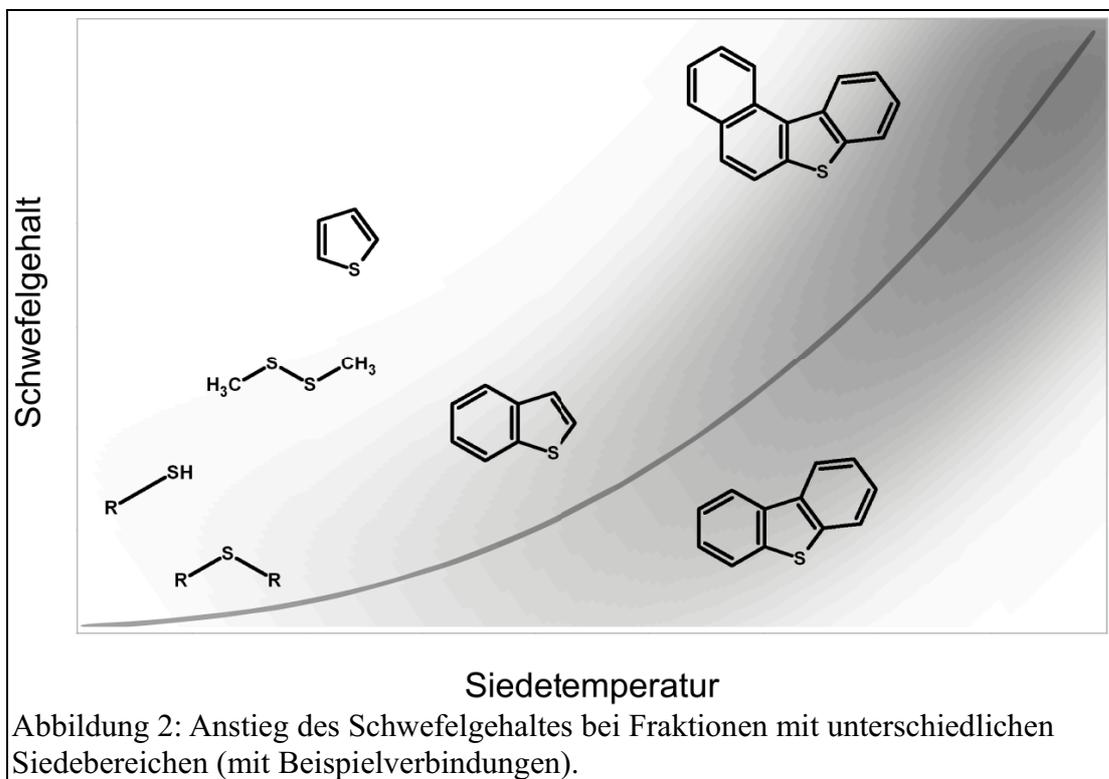
Nachfolgend an die Diagenese schließt sich mit der Katagenese neben der Reifung des Kerogens und einer zunehmenden Aromatisierung die Abspaltung weiterer Anteile von Bitumen an. Dieser in erster Linie durch thermische Prozesse stattfindende Vorgang kann als ausschlaggebend für die Ölentstehung betrachtet werden. Zähflüssiges Bitumen kann aufgrund seiner geringen Dichte langsam in den Gesteinsschichten aufsteigen, bis es auf undurchlässiges Grenzgestein stößt. Eine andere Möglichkeit ist die weitere Alterung des Materials in tieferliegenden Gesteinsschichten. Da hier steigende Drücke wie auch Temperaturen vorherrschen, erfahren Kerogen und Bitumen einen fortlaufenden Reifungsprozess. Die Ab- und Aufspaltung kleinerer Bestandteile und die zunehmende Aromatisierung des Kerogens führen über die Bildung von Erdgas und sogenannten Pyrobitumens letztendlich zu der vollständigen Differenzierung in Methan und Graphit. Diesen letzten Vorgang bezeichnet man als Metagenese.

Mit biologischen Vorläuferverbindungen lässt sich aufgrund der schwefelhaltigen Biomoleküle wie beispielsweise den Aminosäuren Cystein und Methionin eine gewisse Menge an Schwefel im Erdöl erklären. Das reale Vorkommen ist jedoch sehr viel höher als es sich durch diese Quelle allein erklären lässt. Als weiterer möglicher Ursprung werden Sulfationen aus dem Meerwasser vermutet, die von Mikroorganismen (beispielsweise *Desulfovibrio*, *Desulfobacter*) unter anaeroben Bedingungen zunächst in H_2S und schließlich zu elementarem Schwefel und Polysulfiden umgewandelt werden^{6,7}. Diese reduzierten Schwefelspezies sind in der Lage, mit Doppelbindungen in beispielsweise Isopren- oder Terpenspezies zu reagieren (Abbildung 1). Über die Zwischenstufe der Thiole und Sulfide können dann im Zuge der Diagenese und

Katagenese aromatische Schwefelverbindungen wie Thiophene oder Benzothiophene entstehen.



Organoschwefelverbindungen kommen in allen Fraktionen der Rohöldestillation vor, wobei die Strukturen, in denen Schwefel gebunden ist, stark mit dem Siedebereich des Öls variieren (Abbildung 2).



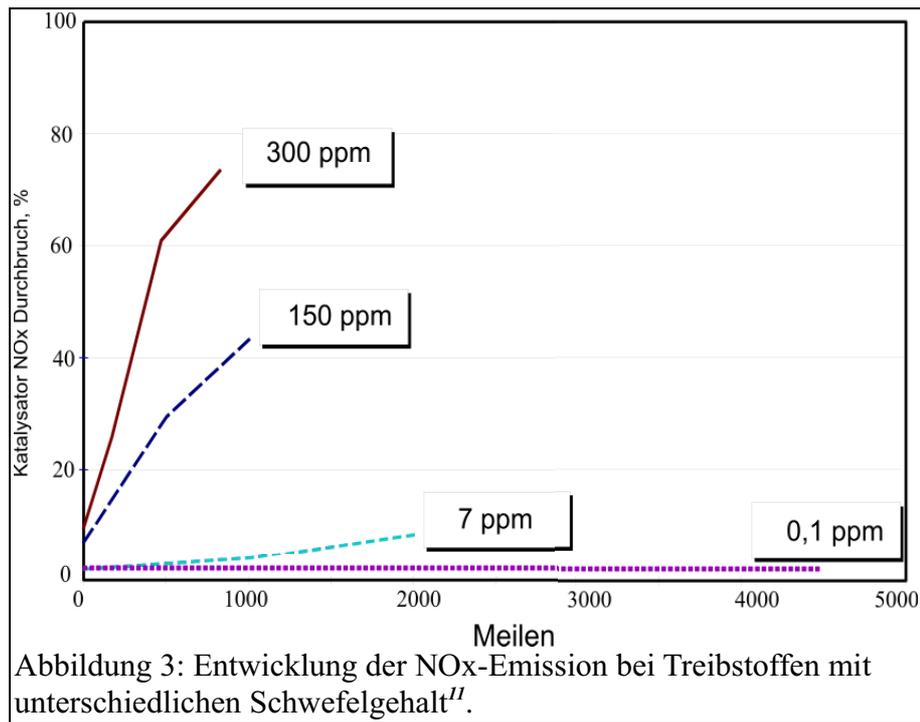
So findet man in den niedersiedenden Fraktionen (Siedebereich bis 100 °C) zunächst nur Thiole, Sulfide, Disulfide und Thiophene mit ein oder zwei Methylgruppen. In den Fraktionen mit einem Siedebereich von ca. 175 - 270 °C lassen sich zunehmend Verbindungen mit höherem Molekulargewicht nachweisen, wie Polysulfide, Alkylbenzenthiole und kondensierte Thiophene (Benzothiophene, Thienothiophene und Thienopyridine). In den hochsiedenden Fraktionen (über 250 °C) findet man neben substituierten Thiophenen und Benzothiophene auch größere aromatische Systeme wie alkylierte Dibenzothiophene oder Naphthothiophene.

b Schwefel als problematisches Element in Treibstoffen

Angesichts der enormen Bedeutung von Rohöl als Energielieferant bleibt die Entschwefelung von Erdölfraktionen eine der wichtigsten Herausforderungen für die Industrie. Die aufwendigen Entschwefelungsmaßnahmen in den Raffinerien führten dazu, dass in Deutschland der Beitrag des Dieselmotorenabgases zum sogenannten „sauren Regen“, also dem SO₂-Eintrag in die Atmosphäre, heute nicht mehr als Problem gesehen wird. Statt dessen wird der Einfluss des Schwefels bezüglich der als „Partikel“ definierten Abgasbestandteile als neue Problematik erachtet⁹:

Durch die vermehrte Tröpfchenbildung bei schwefelreichen Treibstoffen beeinflusst ihr Schwefelgehalt die Entstehung von Rußpartikeln und Feinstaub. Schwefeldioxid aus dem Verbrennungsprozess wird zu SO₃, bzw. Sulfat oxidiert und führt durch die Anlagerung von Wasser zu einer heterogenen Nukleation: Die Tröpfchenbildung führt zu einer Agglomeration der Partikel, was zu einem verstärkten Feinstaubausstoß führen kann¹⁰. Während diese Agglomeration in Motoren einen negativen Effekt hat, kann sie in der Atmosphäre in gewissem Maß dem Treibhauseffekt entgegenwirken: Einerseits reflektieren Sulfatpartikel in Form von Aerosolen einen Teil des Sonnenlichts, zusätzlich führt die Tröpfchenbildung verstärkt zur Entstehung von Wolken, die ebenfalls einen abschirmenden Effekt besitzen.

Ein weiterer wichtiger Grund für die Reduktion des Schwefelgehaltes in Kraftstoffen ist die steigende Komplexität angewandter Katalysatoren und somit auch ihre Anfälligkeit gegenüber Vergiftungen.



Schon geringe Schwefelgehalte in Treibstoffen sorgen für eine rapide Abnahme der Katalysatorleistung (Abbildung 3). Dadurch beeinflusst Schwefel auch sehr stark den Stickoxidausstoß und erzeugt verstärkt Kosten, die für die Wartung und Reparatur des Katalysators anfallen.

Die gesetzlichen Grenzwerte bezüglich des Gesamtschwefelgehaltes sind in der Vergangenheit schrittweise reduziert worden, um den Ausstoß der Verbrennungsprodukte von Schwefelverbindungen zu verringern. Der momentane Grenzwert in der Europäischen Union liegt bei 50 ppm. Nur Kraftstoffe, die einen Schwefelgehalt unterhalb dieses Wertes haben, können nach einer gesetzlich festgelegten Definition als „schwefelarm“ bezeichnet werden¹².

In Deutschland werden Kraftstoffe mit einem Schwefelgehalt von über 10 ppmⁱⁱⁱ seit 2003 mit 1,7 ct/L zusätzlich besteuert. Ab 01. Januar 2009 wird europaweit der Grenzwert auf 10 ppm festgelegt².

Aufgrund der Vielfältigkeit der Strukturen weisen die vorkommenden Schwefelverbindungen ein recht unterschiedliches Verhalten gegenüber Entschwefelungstechniken

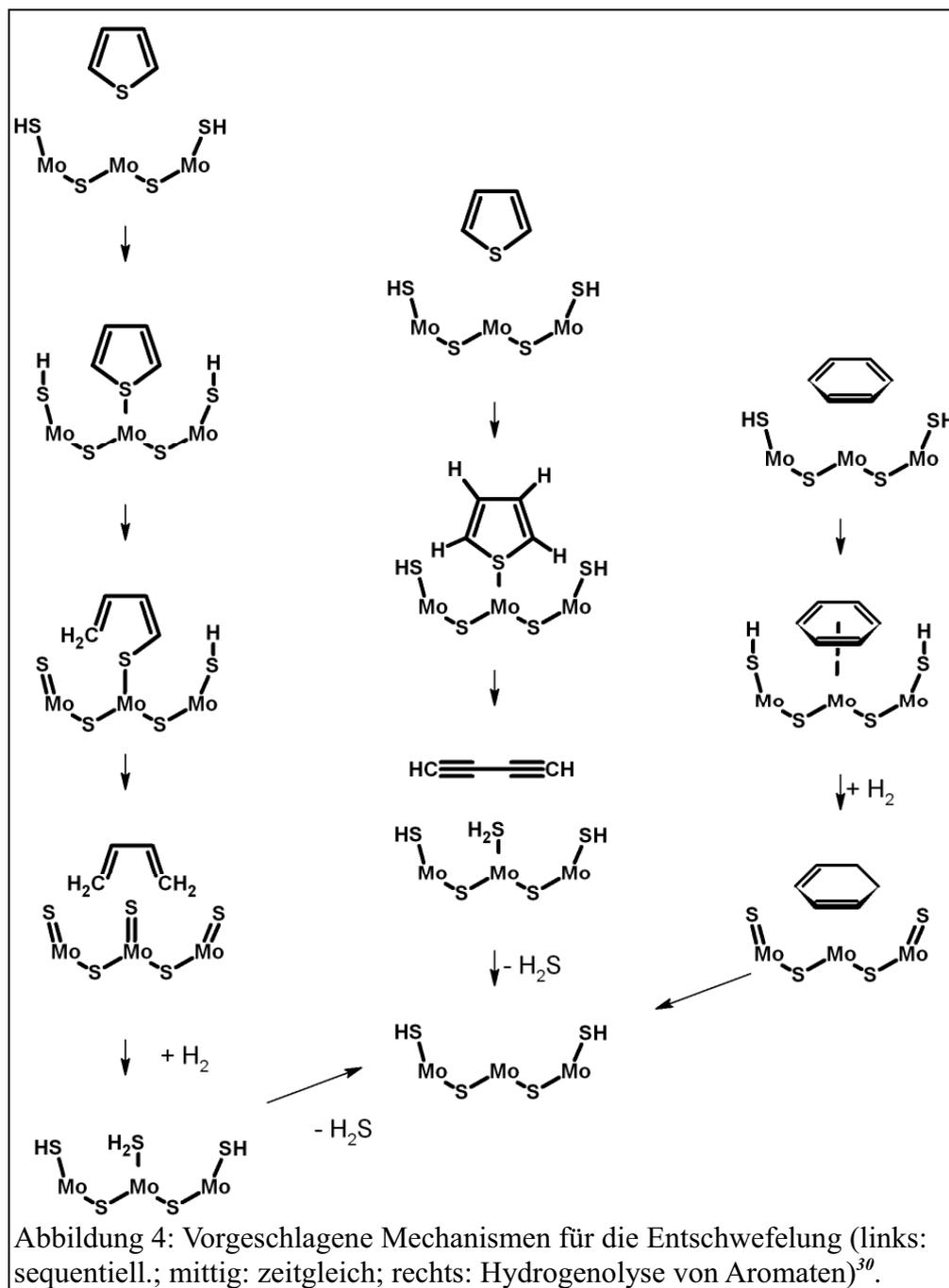
ⁱⁱⁱ Per Definition werden Treibstoffe mit einem Schwefelgehalt unter 10 ppm als „schwefelfrei“ bezeichnet.¹²

auf. Während die niedrigsiedenden Verbindungen sich meist sehr wirksam durch Hydroentschwefelung (vgl. unten) entfernen lassen, sinkt die Effizienz dieses Verfahrens mit steigendem Siedebereich der Fraktionen. Da der Fokus dieser Arbeit auf Verbindungen liegt, die sich gegenüber dem herkömmlichen industriellen Entschwefelungsverfahren als resistent erwiesen, wird an dieser Stelle der Prozess der Hydroentschwefelung kurz umrissen.

c Hydroentschwefelung

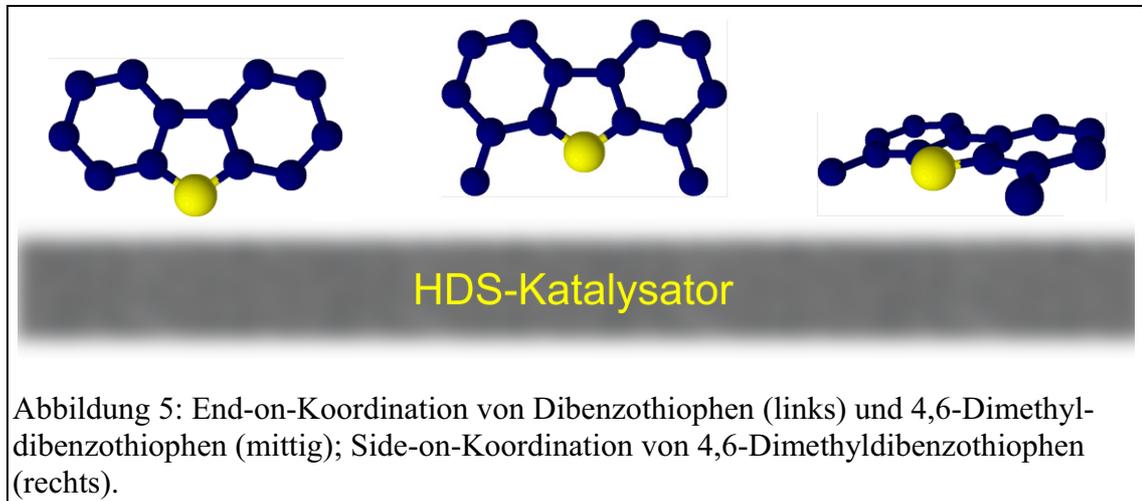
Das von der Industrie in großem Maßstab praktizierte Verfahren zur Entschwefelung von Erdölprodukten ist die katalytische Hydroentschwefelung (*catalytic hydrodesulphurisation*, HDS). Trotz umfangreicher Studien ist die genaue Funktionsweise des Prozesses noch nicht vollständig geklärt¹³⁻²⁷. Das Verfahren generell basiert auf der Fähigkeit bestimmter Übergangsmetalle, Schwefel bei erhöhtem Wasserstoffdruck zu hydrieren und als H₂S zu entfernen. Zur Zeit wird in erster Linie mit Molybdänoxid beschichtetes Aluminiumoxid benutzt, welches mit geringen Mengen Cobalt- oder Nickeloxid imprägniert ist. Diese oxidische Katalysatorvorstufe wird anschließend durch Sulfidierung mit H₂S/H₂ aktiviert. Es wird angenommen, dass es sich bei der aktiven Katalysatorspezies um Verbindungen der Form Co(Ni)MoS handelt, die sich aus Schichten von Schwefel und Co(Ni)Mo zusammensetzen²⁸.

Die grundlegenden Reaktionen, die bei der Entschwefelung durchlaufen werden, sind stark von den Bedingungen (H₂-Druck, Temperatur, Katalysatorbeschaffenheit), sowie von der Zusammensetzung des eingesetzten Rohmaterials abhängig. So hat neben dem Schwefelgehalt besonders der Aromatenanteil des sogenannten Feedstocks einen sehr großen Einfluss auf die Reaktionsführung²⁹. Generell werden drei Reaktionspfade im Bezug auf die Entschwefelung diskutiert.



Die Reaktionen in Abbildung 4 laufen für die verschiedenen Verbindungsklassen in unterschiedlichem Maße ab. Es besteht zusätzlich ein starker Einfluss durch die verschiedenen Alkylierungsmuster, da die Zugänglichkeit des Schwefelatoms hierdurch unter Umständen stark eingeschränkt sein kann. Dies wirkt sich auf die Art der Annäherung an den Katalysator und somit auf den prädestinierten Reaktionspfad aus. Im Fall des 4,6-Dimethyldibenzothiophens ist der Schwefel aufgrund der sterischen Abschirmung kaum in der Lage, eine koordinative Bindung zu der Katalysatoroberfläche

auszubilden. Daher dominiert hier eine Bindung über das π -System des Aromaten: Man beobachtet eine Side-On-Adsorption (π -Komplex-Bildung) im Gegensatz zur End-on-Adsorption (σ -Komplex-Bildung) über den Schwefel (vgl. Abbildung 5).

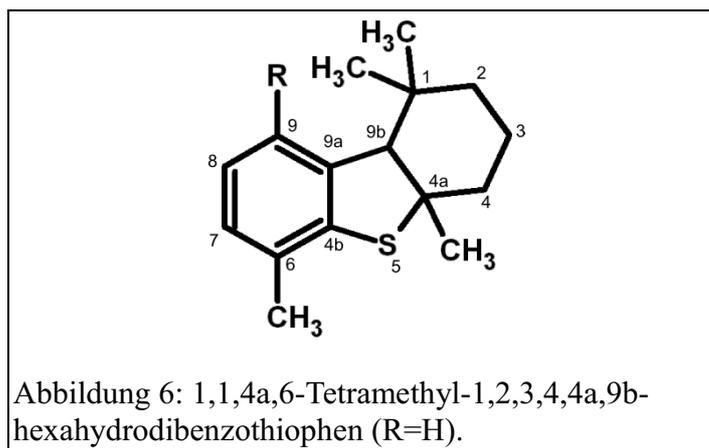


Somit erfolgt hier nicht die direkte Entschwefelung, sondern zunächst eine Hydrierung eines aromatischen Rings. Nachfolgend kann sich dann die Entschwefelung anschließen. Aufgrund dieses „Umwegs“ ist der Prozess bei sterisch gehinderten Dibenzothiophenen sehr viel langsamer als für die Grundverbindung.

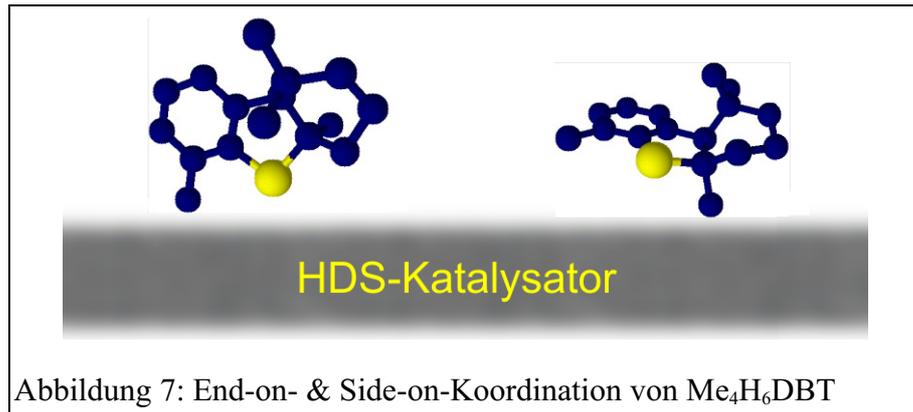
Neben der HDS gibt es verschiedene andere derzeit noch experimentelle Entschwefelungsverfahren, die an dieser Stelle kurz Erwähnung finden sollen. Das verbreitetste alternative Verfahren ist die Bioentschwefelung, die die Fähigkeit einiger Bakterienstämme zu Nutze macht, essentiellen Schwefel aus Erdölen zu gewinnen. Ein breites Spektrum an verschiedenen Bakterien wird hierfür verwendet (*Rhodococcus sp.*³¹⁻³⁵, *Corynebacterium sp.*³⁶, *Bacillus subtilis*³⁷). Der Entschwefelungsweg unterscheidet sich gravierend bei verschiedenen Bakterien und ist oft nur schwer nachzuvollziehen. Man kann aber ähnlich wie bei der HDS die Unterscheidung zwischen schwefelselektiven und nichtschwefelselektiven Abbau treffen³⁸. Ein weiteres experimentelles Verfahren nutzt ionische Flüssigkeiten für die Extraktion der schwefelhaltigen Komponenten. Auch hier liegen uneinheitliche Mechanismen vor. Während bei manchen ionischen Flüssigkeiten eine oxidative Extraktion erfolgt³⁹, wird auch von Extraktionen ohne chemische Modifikationen berichtet⁴⁰. Neben den ionischen

Flüssigkeiten und den biologischen Entschwefelungsverfahren werden auch weitere adsorptive Verfahren erprobt, die ähnlich wie die HDS durch die Nutzung von Übergangsmetallkatalysatoren eine Schwefelreduktion in Treibstoffen erzielt⁴¹. Alle genannten alternativen Verfahren befinden sich noch in Erprobungsphasen, jedoch scheinen sie sinnvolle Ergänzungen zu der herkömmlichen HDS zu liefern.

Lange Zeit wurden die polycyclischen Schwefelaromaten (*polycyclic aromatic sulphur heterocycle*, PASH) als letzte entschwefelungsresistente Verbindungen betrachtet. Charrié-Duhaut et al. waren jedoch in der Lage, eine weitere Verbindungsklasse aufzudecken, die sich gegenüber der HDS als außerordentlich widerstandsfähig erweist⁴². Es handelt sich hierbei um die Klasse der hexahydrierten Dibenzothiophene. Die laut Charrie-Duhaut et al. dominierende Verbindung 1,1,4,6-Tetramethyl-1,2,3,4,4a,9b-hexahydrodibenzothiophen (Me₄H₆DBT) ist in Abbildung 6 dargestellt. Zusätzlich wurden Methyl- (R=CH₃) und Ethyl- (R=C₂H₅)-derivate dieser Klasse entdeckt



In Verbindungen dieser Art ist der Schwefel sterisch ebenfalls sehr stark abgeschirmt, wodurch die End-on-Koordination nicht möglich ist. Aufgrund der gesättigten Ringe ist auch die Side-on-Koordination nicht gut zu realisieren. Daher verläuft eine Entschwefelung bei diesen Verbindungen sehr langsam.



Aufgrund des sulfidischen Charakters dieser Verbindungsklasse, lässt es sich nicht mit der üblichen Vorgehensweise isolieren, was ein neues Analysenverfahren erforderlich macht. Penassa konnte zeigen, dass sich diese Spezies auf einer mit Silber beschichteten Kieselgelphase isolieren lassen, während das übliche Verfahren unter Nutzung einer palladiumimprägnierten stationären Phasen (vgl. Kapitel 3.2) keinen Erfolg brachte⁴³.

3.2 Analytische Methoden zur Untersuchung von Schwefel in Erdölen

Um die Qualität und Zusammensetzung von Erdölen und ihren Produkten zu testen und zu erforschen, finden unterschiedliche Methoden Anwendung, angefangen bei makroskopischen Eigenschaften wie Dichte und Viskosität über Elementarzusammensetzung bis hin zu den Konzentrationen einzelner Analyten oder Analytklassen. Abhängig von der Fragestellung und der zu untersuchenden Fraktion bieten sich bestimmte Verfahren an. Auf die generelle, makroskopische Untersuchung an Ölen wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen. Ebenso ist die Betrachtung der leichten Fraktionen (Flüssiggase, Leichtbenzin) in diesem Zusammenhang nicht von Interesse. Es sollen die Verfahren genauer beleuchtet werden, die sich mit Fraktionen über 200 °C wie Gasölen (Heizöl, Diesel) befassen.

Da Schwefelverbindungen im Allgemeinen lediglich einen geringen Anteil an der Gesamtmenge der Ölfractionen haben, ist eine Untersuchung einzelner Substanzen direkt aus dem Ausgangsmaterial recht schwierig. Zwar existieren schwefelselektive Detektionsmethoden für die Gaschromatographie (Chemilumineszenzdetektor, Atomemissionsdetektor (AED)), jedoch zeigt sich besonders bei geringen

Schwefelgehalten teilweise eine unzureichende Selektivität gegenüber den um ein Vielfaches höher konzentrierten Kohlenwasserstoffen. Im Fall des Chemilumineszenzdetektors wird die Messung außerdem durch ein stark strukturabhängiges Ansprechverhalten erschwert.

Eine eindrucksvolle Methode zur Analyse von Schwefelverbindungen in Erdölprodukten zeigen Heilmann et al.⁴⁴. Hier wird die Anwendung der GC-ICP-MS für die Analyse aromatischer Schwefelverbindungen in Diesel demonstriert. Eine Quantifizierung erfolgt durch Isotopenverdünnungsanalyse. Durch Vergleich der Intensitäten der unterschiedlichen Schwefelisotope in den Analytsignalen lässt sich bei detaillierter Kenntnis der natürlichen Isotopenverteilung und einer ³⁴S-markierten, strukturell ähnlichen Verbindung auf die einzelnen Konzentrationen schließen. Aufgrund der hohen Atommassendifferenz zwischen Kohlenstoff und Schwefel ist hier zunächst keine Interferenz bei großem Überschuss an Kohlenstoff zu erwarten. Eine solche spektrale Interferenz tritt selbst bei hoher Last nicht auf, jedoch zeigen Heilmann et al., dass die Signalstabilität bei Koelution mit einem Überschuss an Matrixbestandteilen stark schwankt und eine genaue Quantifizierung erschwert wird.

Auch wenn für einige Fragestellungen die direkte Analyse generell möglich ist, empfiehlt sich doch eine vorherige Abtrennung der nicht gewünschten Matrixbestandteile, um Störungen der Analyse zu vermeiden. Hierzu haben sich flüssigchromatographische Verfahren bewährt, die einer spektrometrischen Analyse vorgeschaltet werden.

a Chromatographische Verfahren

Ligandenaustauschchromatographie

Unter dem Begriff der Ligandenaustauschchromatographie (*ligand exchange chromatography*, LEC) versteht man einen flüssigchromatographischen Prozess, bei dem Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und den zu trennenden Molekülen auftreten, wobei es zur Komplexbildung mit einem Zentralteilchen kommt. Im Gegensatz zu anderen chromatographischen Techniken (Adsorption oder Ionenaustausch) finden die Wechselwirkungen also nicht an der Oberfläche der stationären Phase statt, sondern in

der Koordinationssphäre des Zentralions. Bei komplexen Matrices ist man mit LEC beispielsweise in der Lage, heteroatomhaltige Verbindungen oder olefinische und aromatische Systeme selektiv zurückzuhalten und zu isolieren.

Für die Abtrennung der Schwefelverbindungen aus Erdölfraktionen gibt es unterschiedliche Ansatzpunkte für die LEC, die in erster Linie auf wechselnden Zentralionen basieren. In der Literatur wurde der Effekt diverser Metalle auf die Trennung von Sulfiden und PASH getestet und es zeigte sich, dass besonders Palladium gut nutzbare Eigenschaften besitzt⁴⁵⁻⁵⁶.^{iv} Bei geeigneter Laufmittelwahl ist man damit in der Lage, PAHs von PASHs zu trennen, da letztere durch Komplexbildung stärker retardiert werden. Durch Zusatz eines konkurrierenden Liganden zu der mobilen Phase können die zurückgehaltenen Verbindungen eluiert werden. Allerdings ergab sich bislang das Problem, dass stärker komplexierte Strukturen bei den genutzten Bedingungen irreversibel gebunden werden^{41,54,57}. Dies trifft auf die aliphatischen Sulfide zu, deren elektronische Struktur von der aromatisch eingebetteter Schwefelatome abweicht. Aus diesem Grund wurden zusätzliche Bemühungen angestellt, diese Verbindungen zu isolieren und somit einer erweiterten Analyse zugänglich zu machen. Erfolge konnten hier mithilfe LEC-Phasen mit immobilisiertem Silber erzielt werden. Penassa konnte zeigen, dass bei geeigneter Vorbereitung der stationären Phase eine Fraktionierung in aromatische und sulfidische Schwefelverbindungen möglich ist⁴³.

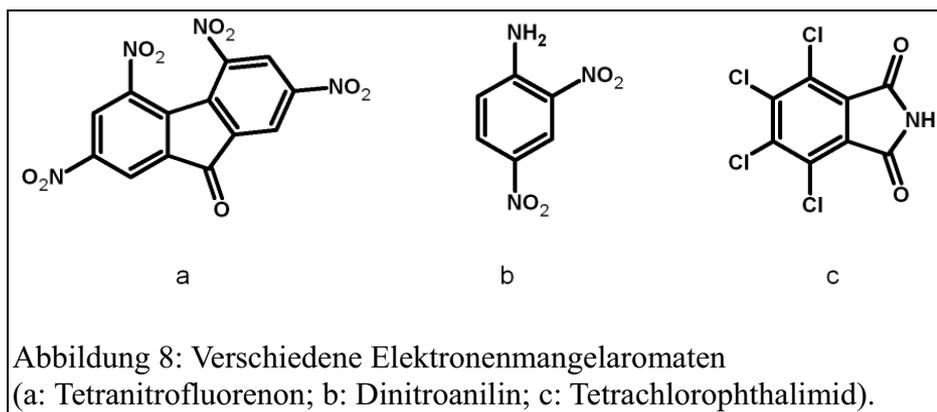
Wechselwirkung mit aromatischen Systemen

Neben der Selektivität für Heteroatome sprechen viele LEC-Phasen auf die Anzahl der π -Elektronen an. So lassen sich die Verbindungen anhand der Größe ihres aromatischen Systems fraktionieren. Sripada konnte dies ebenfalls mit einer silberimprägnierten Phase realisieren. Während die Phase bei Penassa jedoch thermisch aktiviert wurde, nutzte Sripada sie nach einfachen Waschen mit Lösungsmittel⁵⁸. Hier zeigt sich deutlich der Einfluss, den die Vorbereitung und Aufarbeitung der stationären Phase besitzen. Abhängig von diesen Schritten können die Phasen vielseitig genutzt werden und somit diversen Fragestellungen gerecht werden.

^{iv} Natürlich ist die Trennung immer abhängig von der Interaktion mit stationärer und mobiler Phase. Die Kombination aller unterschiedlichen Phasen wäre jedoch ein sehr zeitaufwendiges Verfahren und kann im Allgemeinen nicht durchgeführt werden.

Neben der Trennung mit silberimprägnierten Phasen lassen sich Trennungen nach Aromatengröße auch noch durch weitere stationäre Phasen bewerkstelligen. Diese Trennung sind Bestandteil wichtiger aktueller Forschungen und sollen hier nur kurz vorgestellt werden.

Die Fraktionierung nach der Anzahl der π -Elektronen ist ein Bereich, der unabhängig von der Schwefelpräsenz ist. Somit lassen sich auch die PAHs mit diesem Verfahren auftrennen. Als stationäre Phasen bieten sich hierfür einerseits Elektronenmangelaromaten an, die aufgrund von Charge-Transfer-Wechselwirkungen mit den Analyten die größeren Systeme stärker zurückhalten. Als Funktionalitäten in der stationären Phase bieten sich hier unter anderem polynitrierte oder halogenierte Aromaten wie Tetranitrofluorenon, Dinitroanilin oder Tetrachlorophthalimid an (vgl. Abbildung 8)⁵⁹⁻⁶⁴.



Ebenfalls nach Aromatengröße trennen auch Cyclodextrinphasen, wobei hierbei der grundlegende Mechanismus noch nicht weiter geklärt ist.^{63,65} Es wurden auch Versuche unternommen, Aminopropanokieselgel für die Trennung anhand der Anzahl an π -Elektronen zu nutzen, jedoch zeigte sich hier nur ein geringer Trenneffekt^{62,63}.

b Spektrometrische Techniken

Zusätzlich zu der physikalischen Ab- und Auftrennung der Schwefelverbindungen lassen sich anhand der spektrometrischen Eigenschaften der Moleküle Rückschlüsse auf ihre Struktur ziehen.

Während manche spektroskopische Technik wie zum Beispiel der Atomemissionsdetektor nur die Anwesenheit von Schwefel in einem Molekül anzeigt und weitere Informationen nur durch die vorgeschaltete Chromatographie zugänglich sind, eröffnen massenspektrometrische Verfahren weitere Möglichkeiten. Besonders die hochauflösende Massenspektrometrie erweist sich bei komplizierten Proben als sehr vielseitiges Werkzeug.

Aufgrund ihrer extrem hohen Genauigkeit hat sich die Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometrie (FT-ICR-MS) seit einigen Jahren als Methode der Wahl hervorgehoben⁶⁶⁻⁷⁰. Der physikalische Hintergrund dieser Analysenmethode soll im Folgenden kurz beleuchtet werden.

Bei FT-ICR-MS handelt es sich um einen Analysator nach dem Prinzip einer Ionenfalle. Die Bewegung der Ionen wird durch elektromagnetische Felder lokal begrenzt. Die Massenbestimmung bei FT-ICR-MS erfolgt ähnlich wie bei Ionenfallen durch die Sammlung und anschließende Messung verschiedener Ionen. Anders als bei Ionenfallen geschieht die Massenbestimmung jedoch nicht durch die selektive Sammlung einzelner Ionen mit gleichem Masse-Ladungs-Quotienten, sondern durch Resonanzanregung aller vorhandener Ionen. Diese werden zunächst durch ein starkes Magnetfeld gemäß der Lorentzkraft auf eine stabile Kreisbahn gelenkt (Gl. 1).

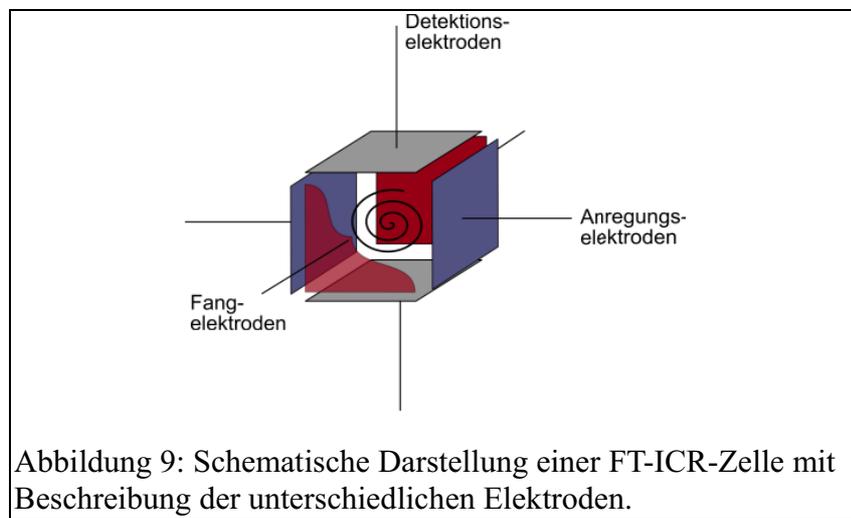
$$\frac{m \cdot v^2}{r} = q \cdot v \cdot B \quad \begin{array}{l} m: \text{Masse}; v: \text{Geschwindigkeit}; r: \text{Radius}; \\ q: \text{Ladung}; B: \text{magnetische Feldstärke} \end{array} \quad (\text{Gl. 1})$$

$$\Rightarrow \omega_c = \frac{v}{r} = \frac{q \cdot B}{m} \quad (\text{Gl. 2})$$

Man erkennt eine direkte Abhängigkeit der Cyclotronfrequenz ω_c in Gl. 2 von der genutzten magnetischen Feldstärke und dem Masse-Ladungs-Verhältnis.^v Durch Anlegung eines räumlich homogenen, sinusförmigen elektrischen Feldes erfolgt eine Anregung der in Resonanz befindlichen Ionen. Sie werden in einen höheren Orbit

^v Die sogenannte Cyclotrongleichung und der einfache Zusammenhang zwischen Frequenz und Masse-Ladung sind ein Grund für die Präzision der FT-ICR-MS. Im Gegensatz zu anderen massenspektrometrischen Verfahren hat die Translationsgeschwindigkeit der Ionen keinen Einfluss auf die Genauigkeit des Messergebnisses.

gebracht und erzeugen durch Induktion beim Passieren der Detektorplatten ein Signal (Abbildung 9).



Im Gegensatz zu Vervielfachern (*Multiplier*), die bei anderen Massenanalysatoren zur Detektion verwendet werden, erfolgt bei FT-ICR-Messungen eine zerstörungsfreie Detektion. Somit ist die mehrfache Messung der Ionen zur Signalverstärkung möglich.

Durch die kombinierte Anregung einer Vielzahl von Ionen durch die gleichzeitige Einstrahlung vieler Frequenzen lässt sich alle angeregten Verbindungen gleichzeitig messen. Die Fourier-Transformation erlaubt die Umwandlung des aufgezeichneten Signals (Zeitdomäne) in die Überlagerung der verschiedenen Frequenzen, aus denen sich direkt die Massen berechnen lassen. Da die Messung von Frequenzen mit einer sehr hohen Präzision möglich ist, erklärt sich so die Leistungsfähigkeit dieser Messmethode.

Aufgrund der außerordentlich hohen Genauigkeit und Auflösung ist man mit dem FT-ICR-MS in der Lage, Summenformeln für vollständig unbekannt Substanzen zu ermitteln. Dies ist jedoch nur nach einer fragmentierungsfreien Ionisierung wirklich sinnvoll, wie es bei Elektrospray Ionisation (ESI) der Fall ist. ESI ist durchaus für große Moleküle bis hin zu biologischen Makromolekülen geeignet, weist jedoch kein ausreichendes Ionisierungsverhalten gegenüber wenig polaren Molekülen auf. Aus diesem Grund müssen die PASHs zusätzlich durch chemische Umsetzung oder Anlagerung von Metallen derivatisiert werden, um eine befriedigende Detektion nach der Elektrospray-Zerstäubung zu ermöglichen oder nachfolgend durch weitere Methoden wie

Photoionisation ionisiert werden. Eine Umwandlung der PASHs mit Methyljodid und Silbertetrafluoroborat zu Thiopheniumionen erwies sich als mögliches Verfahren, was zusätzlich den Vorteil der Suppression schwefelfreier PAHs mit sich bringt, da hier kein Ladungsübertrag erfolgt^{71,72}. Für die Auswertung der komplizierten Massenspektren werden für gewöhnlich statistische Verfahren und die Transformation in die Kendrick-Massenskala angewandt^{68,73-75}. Anhand dieser Verfahren werden die erhaltenen Spektren deutlich übersichtlicher und erlauben schnellere und einfachere Auswertungen hinsichtlich bestimmter Fragestellungen. Zur Verdeutlichung der Komplexität eines hochaufgelösten Massenspektrums, sowie der Steigerung der Übersichtlichkeit sind in Abbildung 10 ein Massenspektrum sowie der korrespondierende Kendrickplot dargestellt. Der Kendrickplot ist um die Dimension des Massendefekts erweitert, welcher zur Berechnung des Doppelbindungsäquivalentes (*double bond equivalent*, DBE) genutzt werden kann. Der Massendefekt beschreibt die Abweichung zwischen exakter und nomineller Masse. Da sich die Masse eines Wasserstoffatoms ($m_H = 1,00794$ amu) sehr stark auf den Massendefekt auswirkt, ist eine Korrelation beider Werte möglich. Eine detaillierte Beispielrechnung kann dem Anhang entnommen werden.

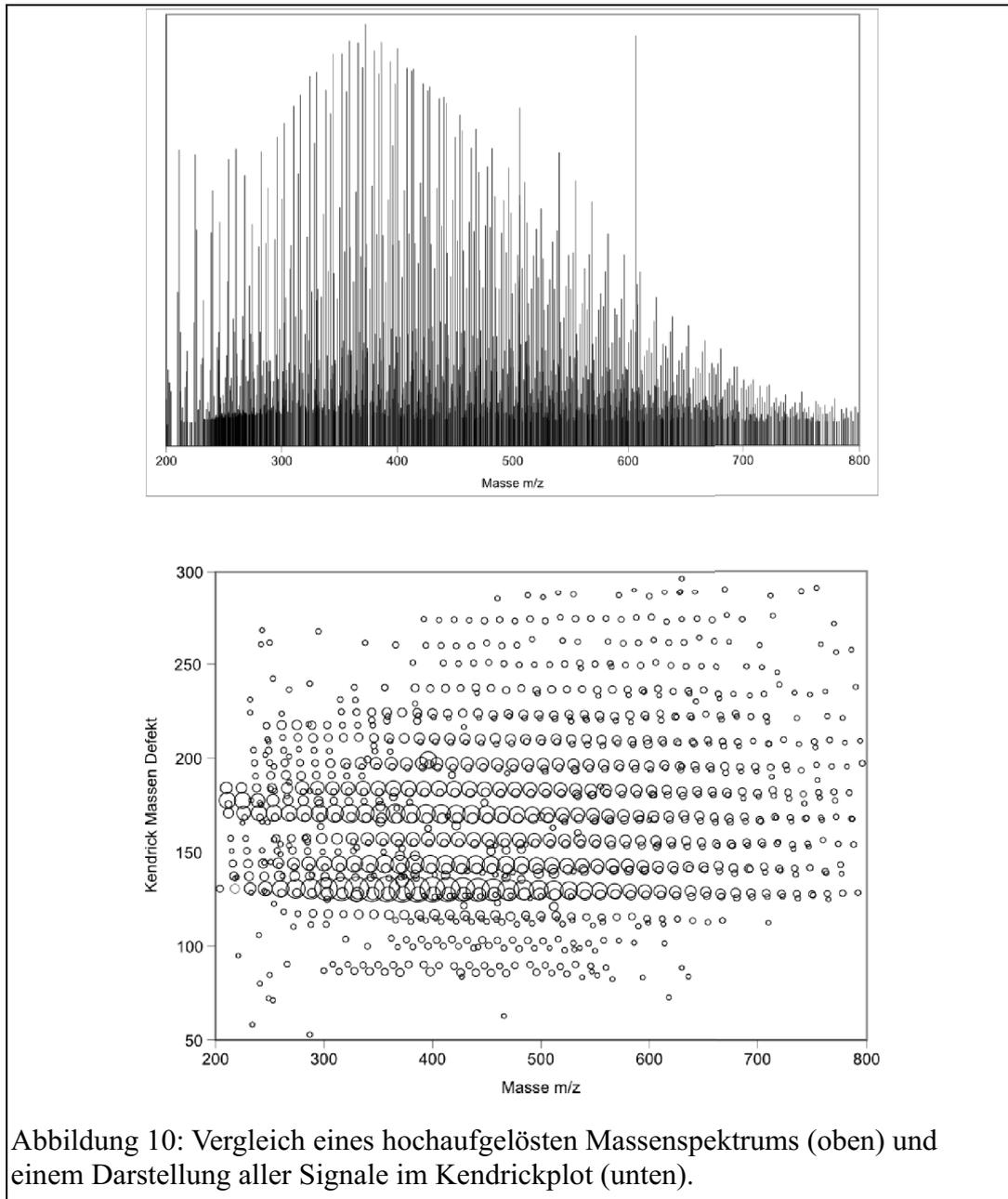


Abbildung 10: Vergleich eines hochaufgelösten Massenspektrums (oben) und einer Darstellung aller Signale im Kendrickplot (unten).

4 Molekular geprägte Polymere

4.1 Allgemeines

Seit einigen Jahren hat sich das molekulare Prägen als effektives Verfahren zur molekularen Formerkennung entwickelt. Durch diese Methode ist man in der Lage, ein Abbild struktureller Merkmale von Verbindungen auf eine stationäre Phase zu übertragen. Molekulares Prägen beschreibt so die Darstellung dieser molekularer Strukturen in Anwesenheit eines Templates, das als „Kopier“-Vorlage dient. Die entstandene Matrize wird allgemein als molekular geprägtes Polymer (*molecularly imprinted polymer*, MIP) bezeichnet.

MIPs finden in vielen Bereichen der Chemie Anwendung⁷⁶. Besonders verbreitet sind sie im Bereich der analytischen Chemie, im Speziellen der Chromatographie. Als Werkzeug der Targetanalyse wurden verschiedene MIPs synthetisiert, um die Probenaufarbeitung aus komplexen Matrizes zu beschleunigen und zu vereinfachen. So zeigen Caro et al. die Anwendung von molekular geprägten Phasen in SPE-Kartuschen zur Extraktion von Ciproflaxacin^{vi} aus Urin⁷⁷. Aufgrund der effektiven Abtrennung der Matrix ist so nach einfachen Aufreinigungsschritten direkt die Bestimmung dieser Substanz möglich. Aufgrund einer immer vorhandenen Kreuzreaktivität ist zusätzlich die Bestimmung strukturverwandter Verbindungen, sowie einiger Metabolite möglich. Auch die Trennung von Enantiomeren wird durch die Nutzung molekular geprägter Polymere ermöglicht. Shim et al. beschreiben die Nutzung zur enantiomerenselektiven Auftrennung einer racemischen Mischung von Aminosäuren⁷⁸.

Neben dem Nutzen als direkt zugeschniderte Trennphasen für Flüssigchromatographie⁷⁷⁻⁹⁰, welche definierte Trennungen verschiedener Analyten bis hin zur effektiven Enantiomerenisolierung zulassen, werden MIPs auch in der Synthese

^{vi} Ein Antibiotikum, das unter dem Namen Ciprobay® von Bayer vertrieben wird.

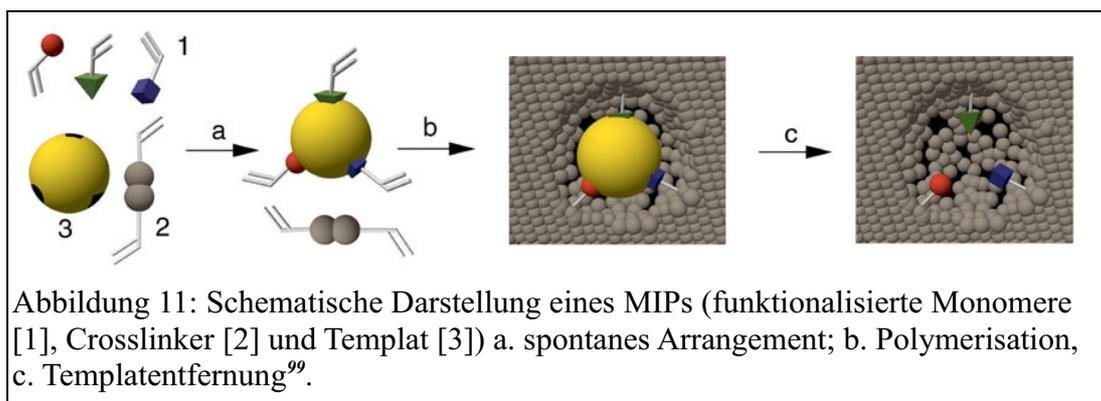
verwandt⁹¹⁻⁹³. Es lässt sich sowohl die klassische Templatsynthese durchführen wie auch beispielsweise der regioselektive Einbau von Schutzgruppen⁷⁸. Ebenso ist es möglich, katalytische Zentren in das Polymer einzubetten, was zu sogenannten *Mimic Enzymes* fuhrt⁹². Cheng et al. zeigen die Synthese eines Polymers mit peroxidaseartigen Eigenschaften⁹³.

Mit zusätzlich eingebrachten Funktionalitäten können MIPs als chemische oder optische Sensoren fungieren^{94,95}. Ein Beispiel hierfür ist bei Sergeyeva et al. zu finden. Hier wird eine molekular geprägte Membran mit einem konduktometrischen Sensor gekoppelt und erzeugt somit eine schnelle Analysemöglichkeit für Atrazin⁹⁶.

Auch außerhalb der Chemie finden sich Anwendungsbereiche für diese Technik. Als Beispiel hierfür wird nur die kontrollierte Einbringung von beispielsweise Pharmazeutika in den Organismus erwahnt⁹⁷, was einen bedeutenden Bereich in der medizinischen Forschung ausmacht. Bures et al. nutzen MIPs, um Proteine in biologische Systeme einzubringen⁹⁸. Hiermit lassen sich Freisetzungsort und Dosierung steuern.

a Darstellung geprägter Polymere

Für die Herstellung molekular geprägter Polymere orientiert man sich stark an der Struktur und den funktionellen Gruppen des gewünschten Zielmoleküls. Somit kann das molekulare Prägen als eine Technik der Targetanalyse betrachtet werden.



In Abbildung 11 ist der Vorgang einer MIP-Synthese schematisch dargestellt. Die zur Darstellung des funktionalisierten Polymers erforderlichen Monomere müssen über Strukturmerkmale verfügen, die der Zielverbindung elektronisch und sterisch

komplementär sind. Im freien Zustand bildet sich zwischen den Monomeren und dem Templat das Arrangement, das zu der energetisch günstigsten Konformation führt. Im zweiten Schritt der Synthese wird diese Konformation durch Polymerisation ausgefroren. Hierbei dienen Crosslinker als Grundmaterial für die Polymerisation. Sie verhindern eine zu große Nähe der funktionellen Positionen und werden anhand der Templatstruktur ausgewählt. Optimalerweise besitzen Templat und Crosslinker vergleichbare Polarität. Im Gegensatz zu den funktionalisierten Monomeren verfügen Crosslinker im Allgemeinen über mehrere polymerisierbare Gruppen, so dass eine effektive Verknüpfung der entstehenden Oligomereinheiten erfolgen kann.

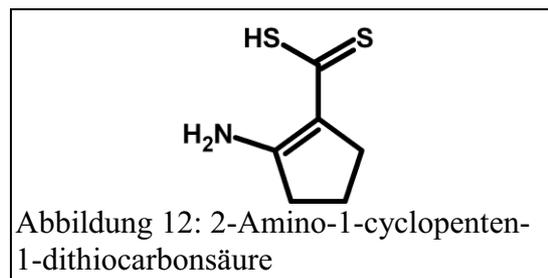
Für die anschließende Aktivierung des Polymers muss das Templat herausgelöst werden. Man erhält eine Phase, die die Merkmale des Templates vollständig erfasst und somit als zugeschnittene Trennphase für diesen Verbindungstyp gesehen werden kann. Aufgrund der hohen Affinität des Templates zu dem Polymer ist seine Entfernung meist nicht quantitativ und es kann zu Kontamination und Auswaschung bei späterer Nutzung kommen. Um dies zu verhindern, entspricht das Templat nicht der eigentlichen Zielverbindung, sondern ist ein strukturell ähnliches Molekül, was sich jedoch von der Zielverbindung unterscheiden lassen muss. Beispiele für mögliche Template sind deuterierte Analoga oder anders markierte Derivate.

b 4,6-Disubstituierte Dibenzothiophene

In dieser Arbeit sollen zugeschnittene stationäre Phasen für die Untersuchung 4,6-disubstituierter Dibenzothiophene hergestellt werden. Man geht im Allgemeinen von einfachen Alkan- oder Cycloalkansubstituenten aus, welche keine strukturellen Merkmale bieten, die sich für Wechselwirkungen für die Polymersynthese eignen. Des Weiteren soll das Polymer in der Lage sein, verschiedene 4,6-disubstituierte DBTs zurückzuhalten. Daher können als Strukturmerkmale für die Monomerauswahl nur die Charakteristika des Dibenzothiophengerüsts aufgegriffen werden. Hierbei lassen sich nur zwei Strukturmerkmale für funktionalisierte Polymere einsetzen. Die beiden Funktionalitäten sind im Schwefel und der Anwesenheit eines aromatischen Gerüsts zu sehen. Man sollte durch gute Wahl an geeigneten Monomeren eine ausreichende Interaktion zwischen Zielmolekül und Polymer erreichen können.

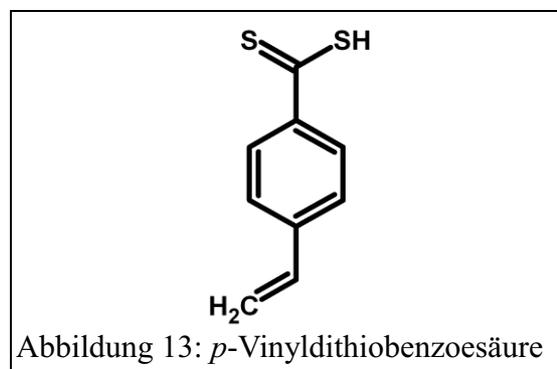
c Schwefelselektive Wechselwirkung

Für die Interaktion mit dem Schwefelatom kann man auf die Erfahrungen, die im Rahmen der Ligandenaustauschchromatographie gemacht wurden zurückgreifen. Hierbei zeigten sich gute Wechselwirkungen zwischen aromatischen Schwefel und komplexierenden Palladiumionen. In der klassischen LEC wird die Immobilisierung der Palladiumionen zum Beispiel durch 2-Amino-1-cyclopenten-1-dithiocarbonsäure (ACDA) bewirkt (Abbildung 12)¹⁰⁰⁻¹⁰⁷.



Um dies für die Polymersynthese ausnutzen zu können, benötigt man jedoch einen Liganden, der sich durch Polymerisation immobilisieren lässt. Nachdem der Mechanismus der Immobilisierung lange Zeit nicht vollständig aufgeklärt war und eine Beteiligung des Stickstoffatoms angenommen wurde, zeigten neuere Untersuchungen, dass die Dithiocarbonsäurefunktion ausschlaggebend für dieses Verhalten ist¹⁰⁷. Aus diesem Grund wurde darauf verzichtet, eine polymerisierfähige Variante des ACDA zu synthetisieren und eine einfachere Grundstruktur gewählt.

Aufgrund aller nötigen Funktionalitäten wurde *p*-Vinylthiobenzoessäure (Abbildung 13) als geeignetes Monomer ausgewählt.

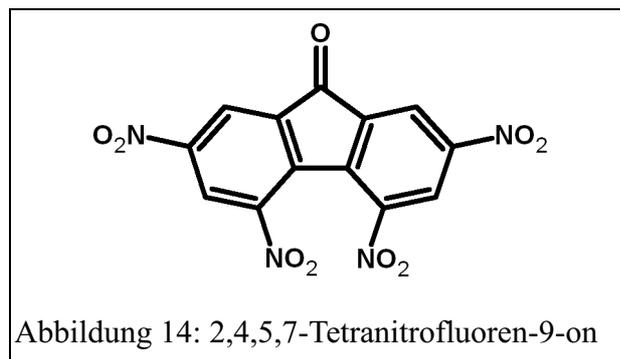


Die dithionierte Saufunktion soll eine stabile Koordination mit dem Palladium erreichen, während die Vinylgruppe der Polymerisation dienen soll.

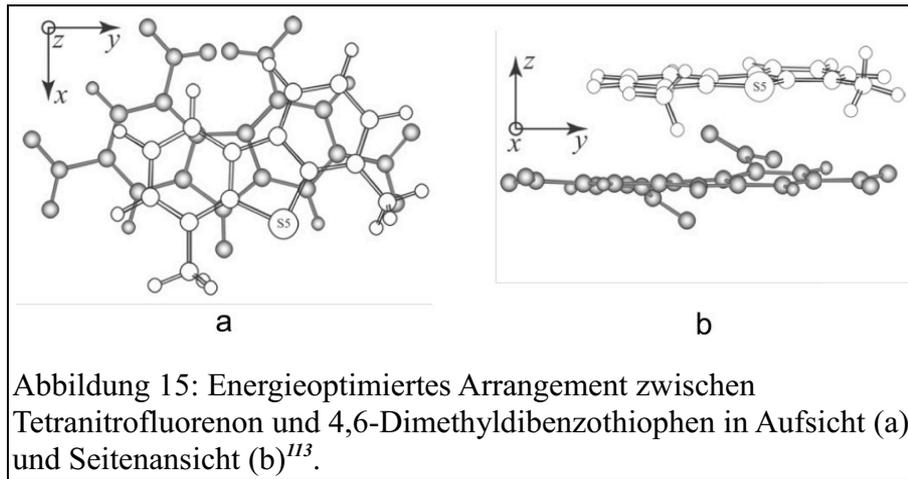
d Wechselwirkung mit dem aromatischen Gerüst

Um mit dem aromatischen Gerüst der Zielverbindungen wechselwirken zu können, empfehlen sich Elektronenmangelaromaten als komplementäres Gegenstück. In der Literatur finden sich verschiedene Erfahrungen mit dieser Verbindungsklasse, doch lassen sich bei der Auswahl durch Betrachtung der Zielverbindung gewisse Präferenzen erkennen^{59-61,108-111}.

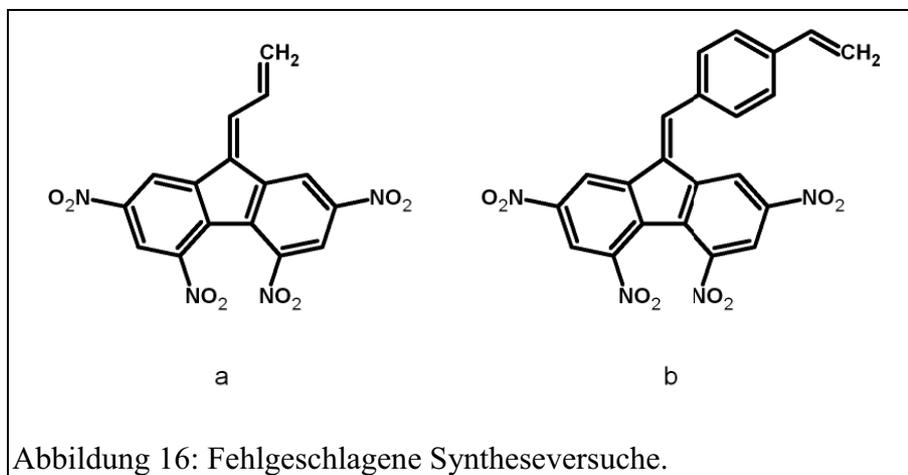
Für einen dreikernigen Aromaten wie DBT empfiehlt sich ein Elektronenmangelaromat mit einer vergleichbaren Struktur. Eine Verbindung, die diese Voraussetzung erfüllt, ist das in Abbildung 14 dargestellte 2,4,5,7-Tetranitrofluoren-9-on, welche äußerst starke Komplexe mit DBT bilden kann.



Felix et al. nutzten unter anderem diese Verbindung für die Herstellung klassischer HPLC-Phasen, besonders zur Trennung unterschiedlicher Aromatengroen¹¹². Milenkovic et al. waren in der Lage, mithilfe unlöslicher Komplexe mit Tetranitrofluorenon polycyclische aromatische Schwefelheterocyclen aus einer Matrix abzutrennen¹¹³. Es gelang ihnen weiterhin, die Ausrichtung der Verbindungen zueinander, sowie die Stabilität des resultierenden Komplexes mittels Dichtefunktionaltheorie zu zeigen (Abbildung 15).

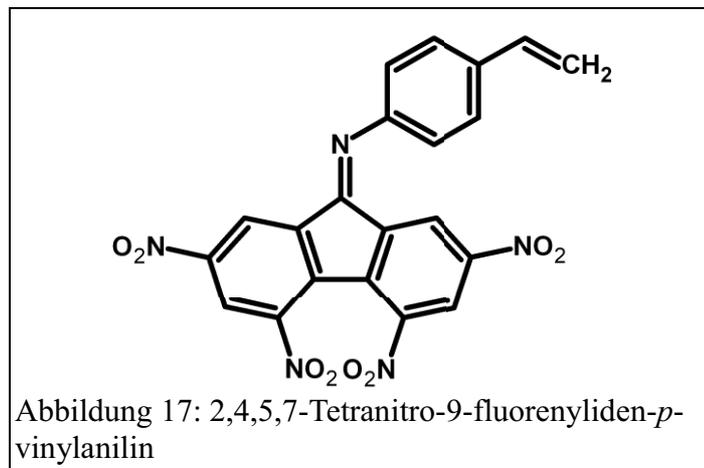


Um diese Verbindungsklasse für die Polymerisation zu nutzen, muss auch hier eine polymerisierbare Funktion eingeführt werden. Aus diesem Grund wurde ein Derivat dieser Verbindung mit einer zusätzlichen Vinylgruppe als Monomer in Erwägung gezogen. Hierbei ist es naheliegend, das aromatische Gerüst in seiner Form unangetastet zu lassen und die Derivatisierung an der 9-Position des Fluorenons vorzunehmen. Versuche, eine Verknüpfung ausschließlich über Kohlenstoffbrücken zu erreichen, schlugen fehl (Abbildung 16).



Daher wurde ein Derivat gewählt, bei dem der Sauerstoff des Fluorenons mit einem Stickstoff ausgetauscht wurde und die Möglichkeit eröffnete, weitere Gruppen einzubringen. Um die sterische Hinderung mit dem Fluorengerüst zu minimieren, wurde eine Spacergruppe in Form eines aromatischen Ringes eingeführt. Die Einbindung in ein Polymer soll hierbei über eine Vinylfunktionalität in der Paraposition sichergestellt

werden. Somit ergibt sich als gewünschte Zielverbindung das in Abbildung 17 gezeigte 2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenyliden-*p*-vinylanilin.



4.2 Polymerisation

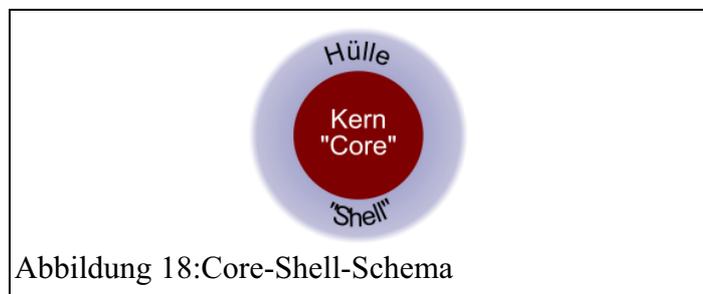
Da die Partikelgröße und- form der stationären Phase eine große Rolle spielt, ist eine gezielte, kontrollierte Polymerisation in hohem Maß wünschenswert. Es empfiehlt sich daher, nicht die für Polymere übliche Vorgehensweise der Blockpolymerisation zu wählen, da hier nach Zerkleinern und Mahlen ungleichmäßige Partikelformen entstehen und selbst nach Filtration eine verhältnismäßig breite Größenverteilung erhalten wird.

Im Gegensatz zu dieser Polymerisation in Lösung, bei der alle Komponenten in einem homogenen System vorliegen, nutzt man bei der Emulsionspolymerisation bewusst aus, dass sich die Monomere nicht in dem verwendeten Lösungsmittel lösen. Es bildet sich eine Emulsion in Form kleiner Tröpfchen, was zu größtenteils sphärischen Partikeln führt, die eine geringere Größenvarianz aufweisen als Polymere, die gemahlen wurden¹¹⁴.

Eine alternative Vorgehensweise besteht in der sogenannten Ausfällungspolymerisation (*precipitation polymerisation*)¹¹⁵⁻¹¹⁸. Das Verfahren beruht auf Löslichkeitsunterschiede der Partikel in bestimmten Lösungsmitteln (*theta solvent*). Monomere und Oligomere sind vollständig in dem Lösungsmittel löslich, ab einer bestimmten Größe fallen die Polymere allerdings aus und sind somit nicht in der Lage, weiter zu wachsen. Man erzeugt daher so ein monodisperses Material aus sphärischen Partikeln.

Nachteil bei allen diesen Techniken mit Blick auf die MIP-Technik ist der Umstand, dass sich sowohl Crosslinker als auch funktionelle Monomere gleichmäßig in der Substanz verteilen und es so zu einer relativ großen Aufenthaltsdichte der „funktionellen“ Stellen innerhalb des nicht zugänglichen Materials führt. Aus diesem Grund bietet sich für das molekulare Prägen eine Technik an, die man als Weiterführung der Ausfällungspolymerisation betrachten kann.

Die *Core-Shell*-Polymerisation ist eine Technik, die zur Synthese sphärischer Copolymere genutzt werden kann (Abbildung 18)¹¹⁹⁻¹²⁵. Core-Shell-MIPs setzen sich aus einem nichtfunktionellen dichten Kern und einer funktionellen Hülle mit geringerer Dichte zusammen.



Auf diese Weise wird die Anzahl an nicht zugänglichen funktionellen Stellen minimiert. Realisieren lässt sich diese Technik durch eine kontrollierte Ausfällung des Kernmaterials in einem bestimmten Lösungsmittel und anschließendes Wiederauflösen und erneute Polymerisation in einem zweiten.

Für die Anwendung dieser Methoden wurden zunächst die unterschiedlichen Polymerisationstechniken ohne Zugabe der funktionellen Monomere durchgeführt und verglichen. Dies geschah ausschließlich mit dem geplanten Crosslinker, sowie Dibenzothiophen als Templat. Als Radikalstarter wurden Azobisisobutyronitril sowie Dibenzoylperoxid benutzt, wobei die Wahl des Starters keinen merklichen Einfluss auf das Ergebnis hatte. Die hier erzielten Ergebnisse sollten bei erfolgreicher Synthese der Monomere für die Darstellung der Polymere zum Einsatz kommen. Eine weitere Auswertung der resultierenden Polymere, z. B. die Untersuchung des effektiven Retentionsverhaltens, wurde nicht vorgenommen.

a Polymerisationsversuche

Block: In einem 4,5 mL-Glasvial werden 800 μ L Divinylbenzen mit 2 mL Dichlormethan vermischt und mit 20 mg Dibenzothiophen versetzt. Zu der Lösung werden wenige Milligramm Radikalstarter gegeben und für 18 h bei 60 $^{\circ}$ C temperiert. Das Vial wird zerschlagen und der entstandene Feststoff fein gemahlen und gewaschen. Selbst nach ausgiebigem Mahlvorgang sind deutlich Inhomogenitäten bei dem Polymer zu erkennen.

Emulsionspolymerisation: In einem 100 mL Rundkolben werden 2,5 g Polyvinylalkohol in 60 mL Wasser unter Hitzezufuhr gelöst. Unter starken Rühren wird eine Lösung von 2,5 mL Divinylbenzen, 50 mg Dibenzothiophen und einigen Milligramm Radikalstarter in 6 mL Dichlormethan zugetropft und die entstehende Suspension bei 60 $^{\circ}$ C 24 h unter Rückfluss gerührt. Das entstandene Polymer kann abfiltriert und gewaschen werden. Allerdings stellt sich heraus, dass die Partikelgröße bei dieser Vorgehensweise sehr klein ist, so dass sich die weitere Nutzung problematisch werden kann.

Ausfällungspolymerisation: Für die Ausfällungspolymerisation werden verschiedene Losungsmittelmischungen auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Acetonitril und Toluol werden in verschiedenen Volumenverhältnissen gemischt und 4 mL dieser Lösungen mit 200 μ L Divinylbenzen versetzt. Zusätzlich werden wenige Milligramm Azobisisobutyronitril zugegeben und die Mischungen 24 h bei 70 $^{\circ}$ C vorsichtig geschüttelt.

Tabelle 1 zeigt die Resultate dieser Versuchsreihe.

Tabelle 1: Losungsmittelmischungen für Ausfällungspolymerisation

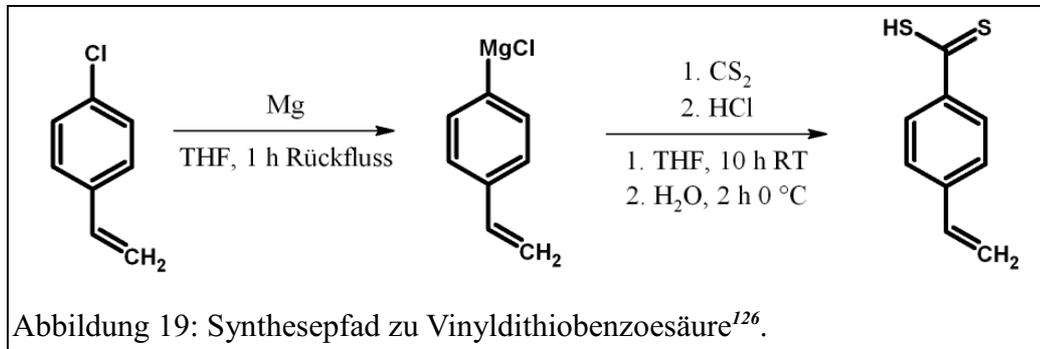
	Acetonitril	Toluen	Ergebnis
A	3,5 mL	0,5 mL	zwei Phasen
B	3 mL	1 mL	sehr feiner Nd.
C	2 mL	2 mL	Block
D	1 mL	3 mL	Block
E	0,5 mL	3,5 mL	Block

Bei der Polymerisation mit einer Mischung von 3,5 mL Acetonitril und 0,5 mL Toluen zeigt sich, dass das entstandene Produkt schon als Oligomer, bzw. sehr kleines Polymer nicht mehr von dem Lösungsmittel unterstützt wird und so zwei Phasen entstehen. Eine effektive Polymerisation kann hier nicht stattfinden. Im Fall der 3:1-Mischung der Lösungsmittel bildet sich ein extrem feiner Niederschlag, der nur unter erschwerten Bedingungen filtriert werden kann. Bei den entstandenen Polymerblöcken aus Versuchsreihen C-E war eine zusätzliche Zerkleinerung notwendig. Bei einer 1:1-Mischung zerfiel der Block direkt in kleine Kügelchen. Bei höheren Toluenanteile war die Löslichkeit der Polymere deutlich erhöhet, so dass intensives Mörsern nötig wurde. Die Resultate hier ähnelten dem erhaltenen Produkt der Bulk-Polymerisation.

Im Rahmen der hier untersuchten Verfahren lässt sich sagen, dass die Ausfällungspolymerisation mit einer 1:1 Mischung von Toluen und Acetonitril scheinbar die erfolgsversprechendste Methode für die Darstellung der Core-Shell-Kerne darstellt. Aufgrund vermehrter Schwierigkeiten bei der Monomersynthese erfolgte der Abbruch der Thematik. Daher kamen keine funktionalisierten Polymere zum Einsatz und die Darstellung einer umgebenden Schale wurde nicht mehr vorgenommen.

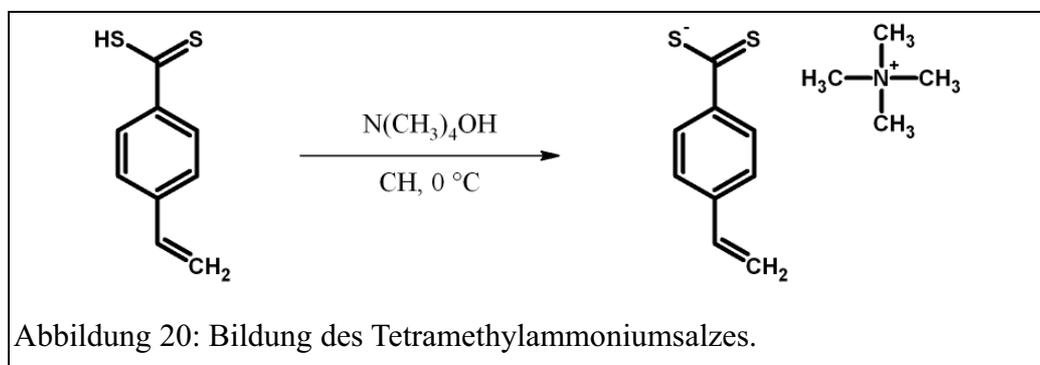
4.3 Monomersynthese

a *p*-Vinylthiobenzoehure



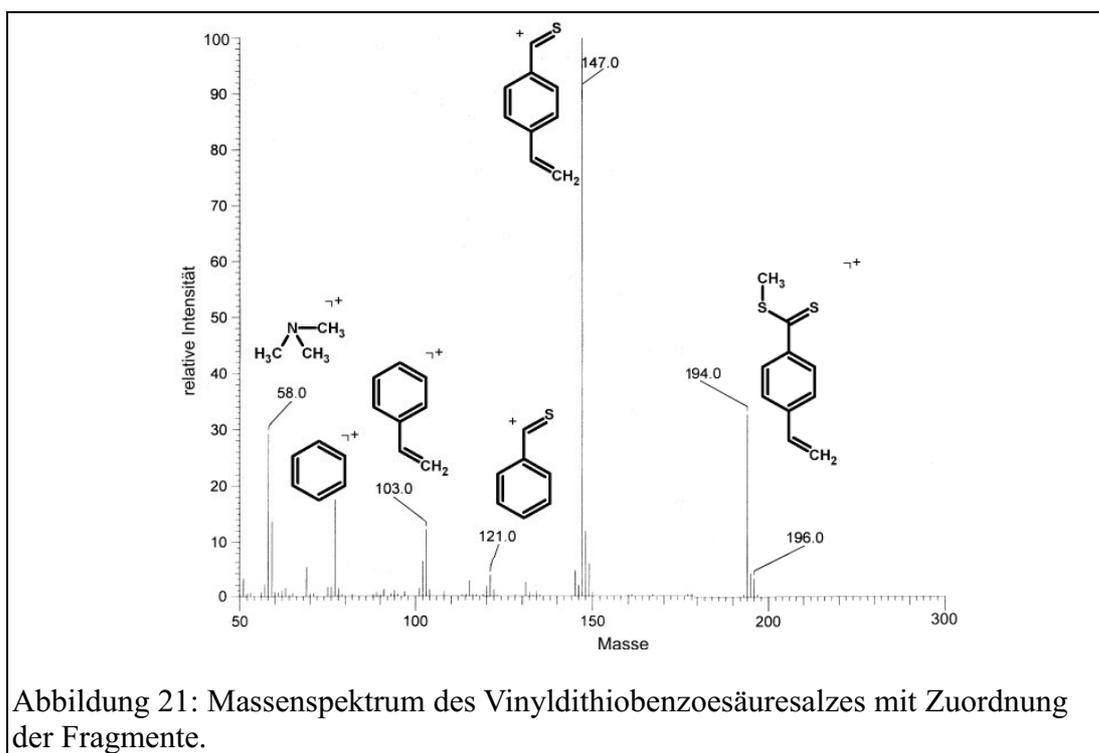
In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 0,6 g (25 mmol) aktivierte Magnesiumspäne unter Schutzgasatmosphäre mit 30 mL getrockneten Tetrahydrofuran (THF) und 2,8 g (20 mmol) *p*-Chlorstyren versetzt. Die Mischung wird gerührt und erhitzt, bis das Lösungsmittel ohne weitere Hitzezufuhr refluxiert. Die entstandene grünblaue Lösung wird eine Stunde refluxiert und dann auf 10 °C abgekühlt. Es werden langsam 1,52 g (20 mmol) CS₂ in 50 mL trockenen THF zugetropft und die entstandene weinrote Lösung 10 h bei Raumtemperatur gerührt.

Unter Kühlung im Aceton/Trockeneis-Bad werden 10 mL Salzsäure (20 %) und 50 mL Cyclohexan schnell zugegeben und gerührt. Die organische Phase wird zügig abdekantiert, zweimal mit Salzsäure gewaschen und mit Magnesiumchlorid getrocknet. Hierbei ist auf eine kontinuierliche Kühlkette zu achten, da die freie Säure sehr schnell polymerisieren kann.



Um das Produkt zu stabilisieren, wird die freie Säure in das Tetramethylammoniumderivat überführt. Dazu wird zu der erhaltenen Cyclohexanlsung eine Lösung von 2,7 g (30 mmol) Tetramethylammoniumhydroxid gegeben. Die Mischung wird eine Stunde gerührt und die roten Kristalle abgesaugt.

Die Ausbeute an synthetisierter Verbindung beträgt 3,87 g (15 mmol, 76 %). Die Untersuchung des Reaktionsproduktes erfolgt mittels NMR und Schubstangenmassenspektrometrie.



Das Massenspektrum (Abbildung 21) zeigt nicht die eigentlichen im Salz vorhandenen Ionen. Durch die Ionisation erfolgt eine Veresterung des Dithiobenzoesaures, welches weiterfragmentieren kann.

Um die Affinität zu und die Komplexbildung mit Palladium zu testen, wird das Salz der Vinylthiobenzoesaure mit einer Lösung von Palladiumacetat ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) in Aceton versetzt. Der entstandene grüne Niederschlag wird massenspektrometrisch untersucht.

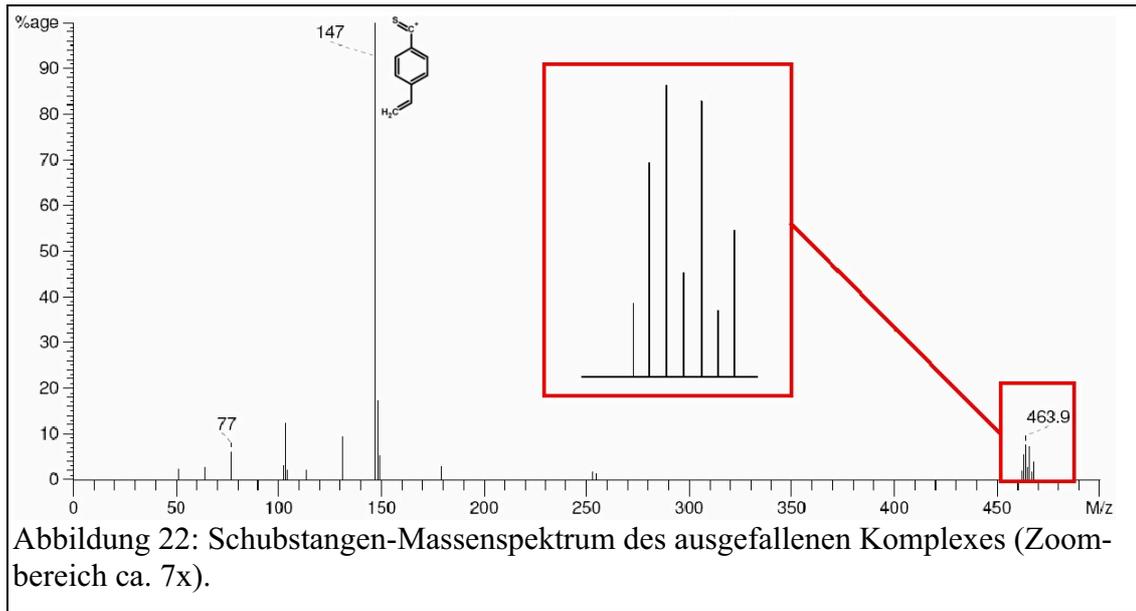


Abbildung 22: Schubstangen-Massenspektrum des ausgefallenen Komplexes (Zoombereich ca. 7x).

Anhand der Massenspektren lässt sich der Schluss ziehen, dass das Palladium mit zwei Liganden der Dithioverbindung komplexiert wird. Furlani et al. zeigten hierbei eine quadratisch-planare Anordnung der Dithioliganden um das Palladiumion¹²⁷. Sowohl die Masse von 463,9 amu als auch das Isotopenpattern (vgl. Abbildung 23) entsprechen exakt der erwarteten Summenformel $C_{18}H_{14}S_4Pd$.

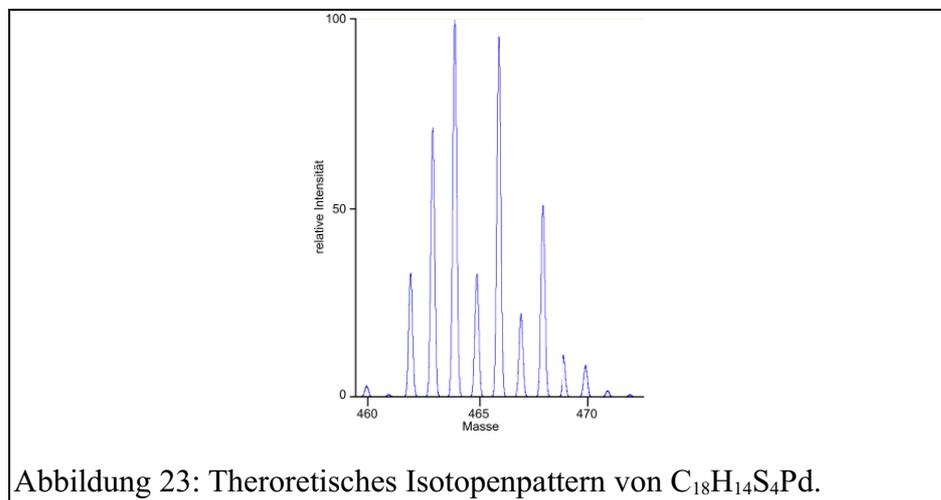
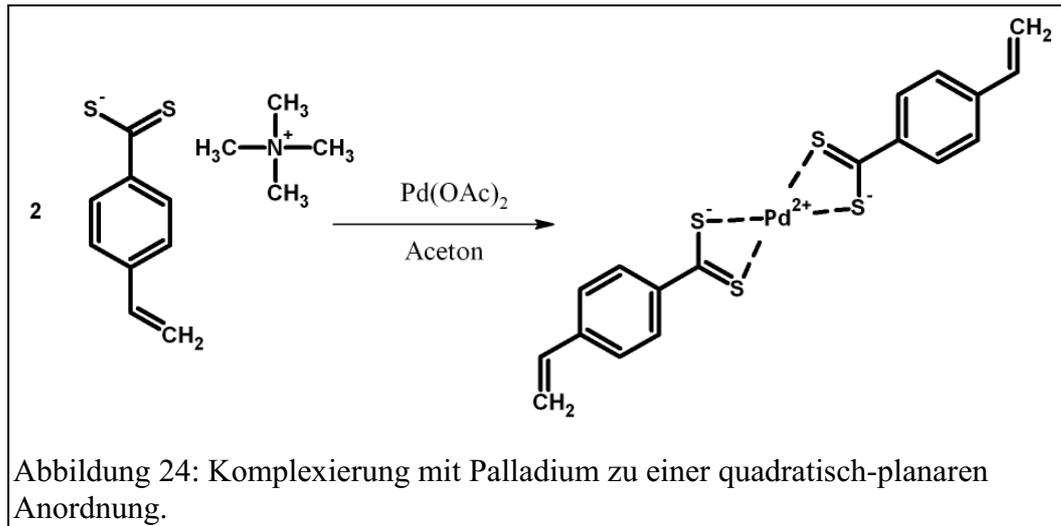


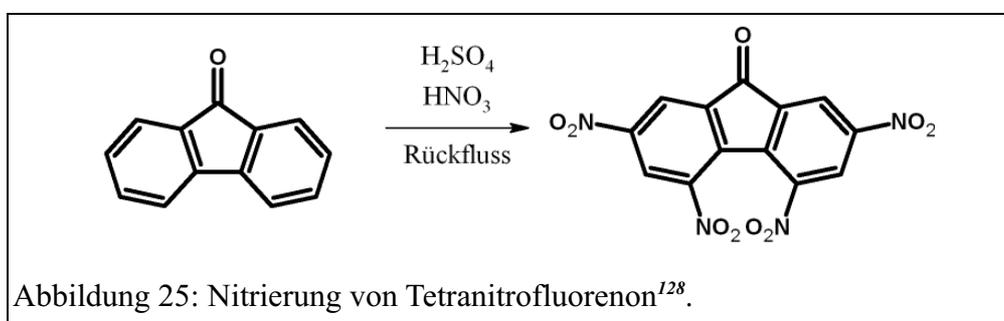
Abbildung 23: Theoretisches Isotopenpattern von $C_{18}H_{14}S_4Pd$.



Aus den Daten wird deutlich, dass durch die verwendeten Liganden eine stabile Komplexierung des Palladiums gelingt. Selbst die verhältnismäßig energiereiche und damit stark fragmentierende Elektronenstoßionisation zeigt einen deutlich erkennbaren Molekionenpeak.

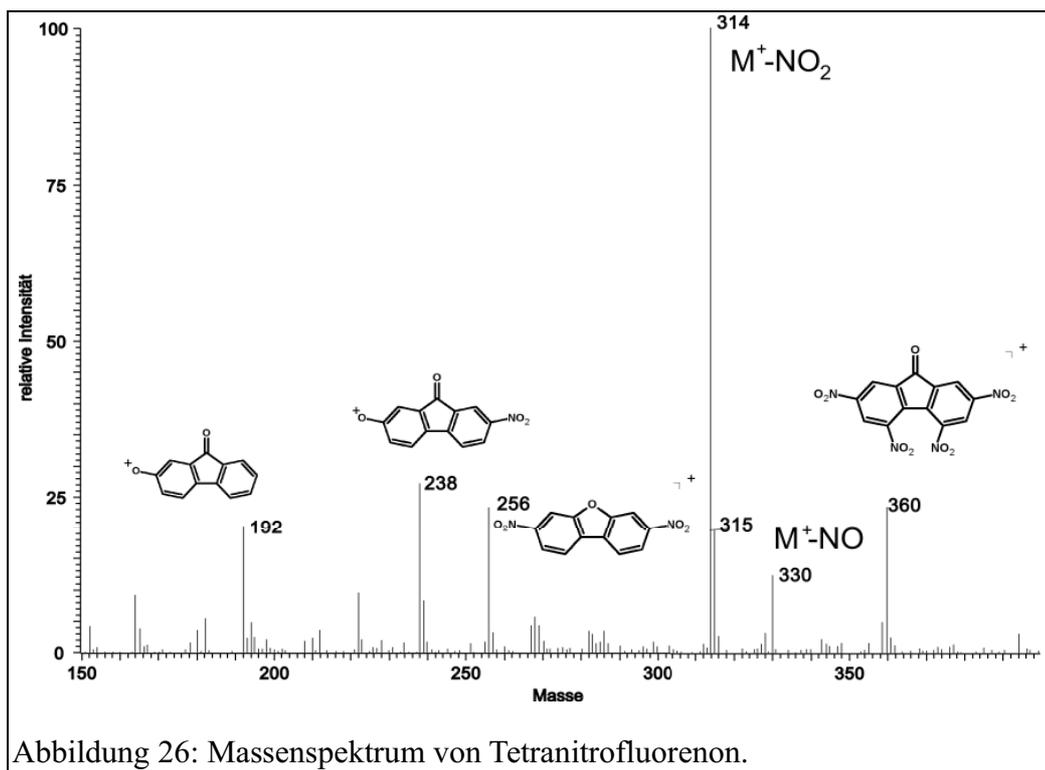
Die Immobilisierung des Palladium sollte somit durch den Dithiobenzosureliganden gewährleistet sein. Jedoch ist der Komplex in nahezu keinem gängigen Lösungsmittel löslich. Da die Komplexierung bei der MIP-Synthese der Polymerisation vorausgehen muss, ist die Komplexbildung nach der Polymerisation in diesem Fall nicht möglich. Die Anwendbarkeit der erwünschten Ausfällungspolymerisation wird somit in Frage gestellt.

b 2,4,5,7-Tetranitrofluoren



In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 75 mL konzentrierte Schwefelsäure und 130 mL Salpetersäure (100 %) ^{vii} unter Eiskühlung gemischt und erhitzt. Über einen Zeitraum von 1 h werden 7,5 g (42 mmol) Fluoren-9-on in 80 mL konzentrierter Schwefelsäure zugetropft. Innerhalb der nächsten 6 h wird eine Mischung aus 95 mL Salpetersäure (100 %) und 110 mL konzentrierter Schwefelsäure zugetropft, wonach die Hitzezufuhr eingestellt wird. Nach 12 h gießt man die Lösung langsam auf 1 kg Eis und filtriert den Niederschlag nach 1 h ab. Der Feststoff wird mit Eiswasser gewaschen, bis das Waschwasser einen neutralen pH-Wert aufweist. Im Anschluss erfolgt ein zusätzlicher Waschschrift mit wenig gekühltem Ethanol. Das Produkt wird im Vakuum über NaOH getrocknet.

Die Ausbeute der Reaktion beträgt 13,95 g (38 mmol, 93 %). Die Analyse des erhaltenen Tetranitrofluorenon erfolgt über Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion, sowie NMR-Spektroskopie.



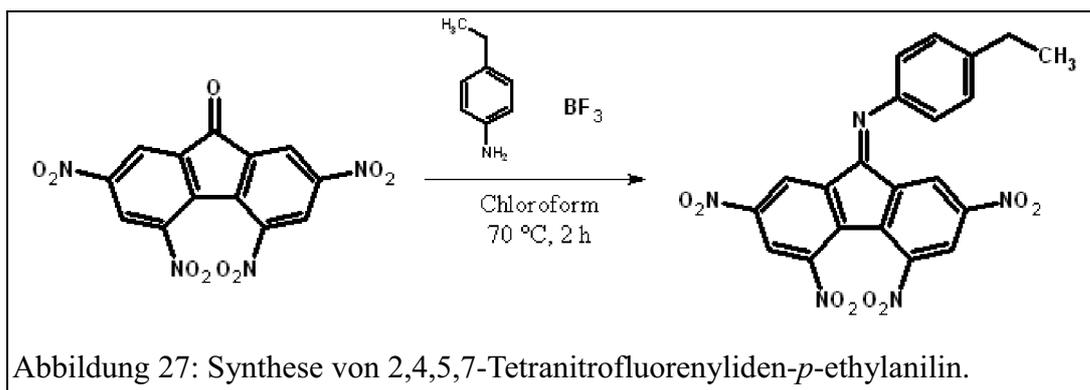
^{vii} Die Anwendung der 100 %igen Salpetersäure ist unerlässlich. Versuche mit konzentrierter und rauchender Salpetersäure führten ausschließlich zu dem dreifach nitrierten Derivat.

c 2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenyliden-*p*-vinylanilin

Die Synthese erfolgt nach einer Vorschrift von Matsui et al.¹²⁹ 1,5 g (4,2 mmol) 2,4,5,7-Tetranitrofluorenol werden in 10 mL Chloroform aufgeschlämmt und unter Eiskühlung 0,6 mL (5 mmol) Vinylanilin und 100 μ L Bortrifluorid-Etherat zugetropft. Die Lösung wird zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Es entsteht ein unlöslicher Feststoff. Die Analyse mittels Massenspektrometrie weist hierbei auf ein Polymer, bestehend aus Vinylanilineinheiten, hin. Aufgrund der Reaktivität des Vinylderivates erfolgte keine Kondensation mit Tetranitrofluorenol, sondern eine direkte Polymerisation. Für die Synthese wurde somit ein alternativer Syntheseweg gewählt, der über die Zwischenstufe der korrespondierenden Ethylverbindung verläuft. Durch Bromierung der benzoylischen Position mit anschließender Dehydrohalogenierung soll dann die Darstellung des gewünschten Vinylderivates erfolgen.

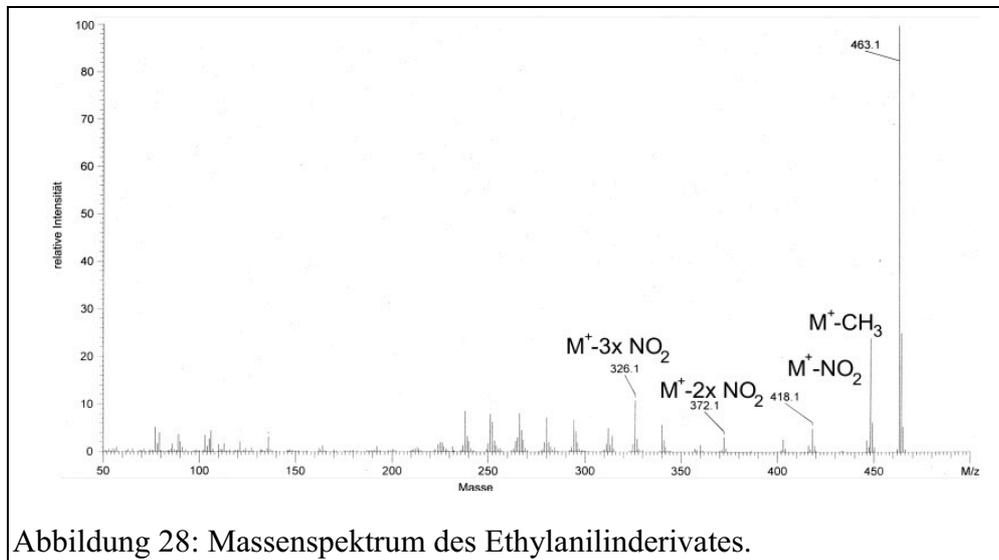
d 2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenyliden-*p*-ethylanilin

1,5 g (4,2 mmol) 2,4,5,7-Tetranitrofluorenol werden in 10 mL Chloroform aufgeschlämmt. Unter Eiskühlung tropft man 0,6 mL (5,4 mmol) *p*-Ethylanilin und 100 μ L Bortrifluorid-Etherat zu. Die Lösung wird zwei Stunden unter Rückfluss gekocht und der Niederschlag abfiltriert. Die Synthesemischung wird über eine Kieselgelsäule mit Dichlormethan aufgereinigt.



Die Ausbeute der Reaktion beträgt 0,6 g (1,3 mmol, 31 %). Die Analyse erfolgt mittels Schubstangenmassenspektrometrie. Das erhaltene Spektrum zeigt zahlreiche

Fragmente, die aus der Abspaltung der Nitrogruppen sowie dem Verlust der CH₃-Gruppe des Ethylrestes hervorgehen.

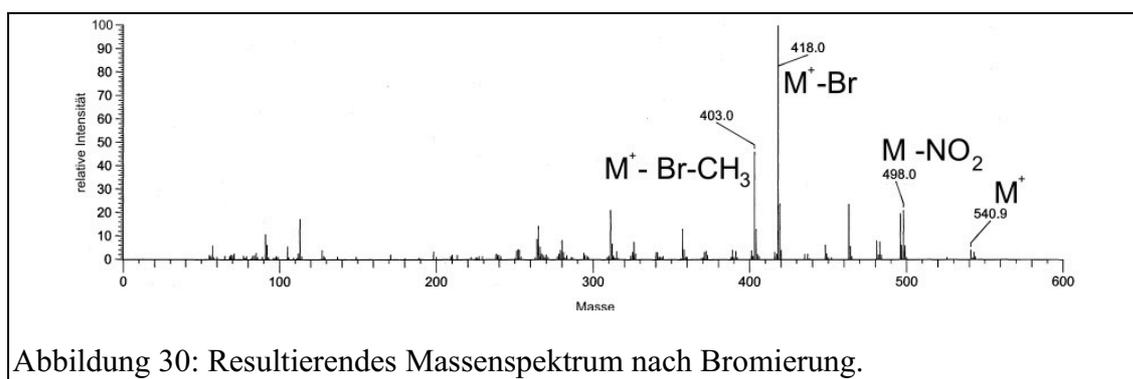
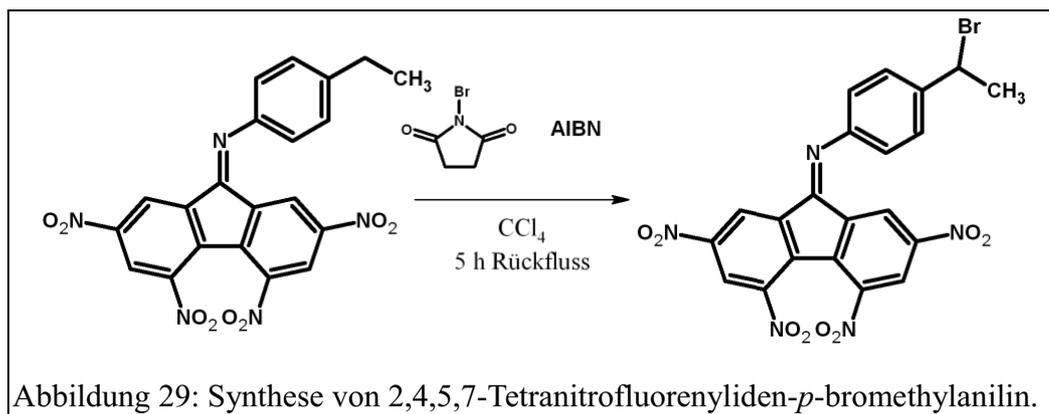


e 2,4,5,7-Tetranitrofluorenyliden-*p*-bromethylanilin

Zur Einführung der Doppelbindung wird die hergestellte Substanz in benzyli-scher Position bromiert¹³⁰ und anschließend dehydrobromiert¹³¹.

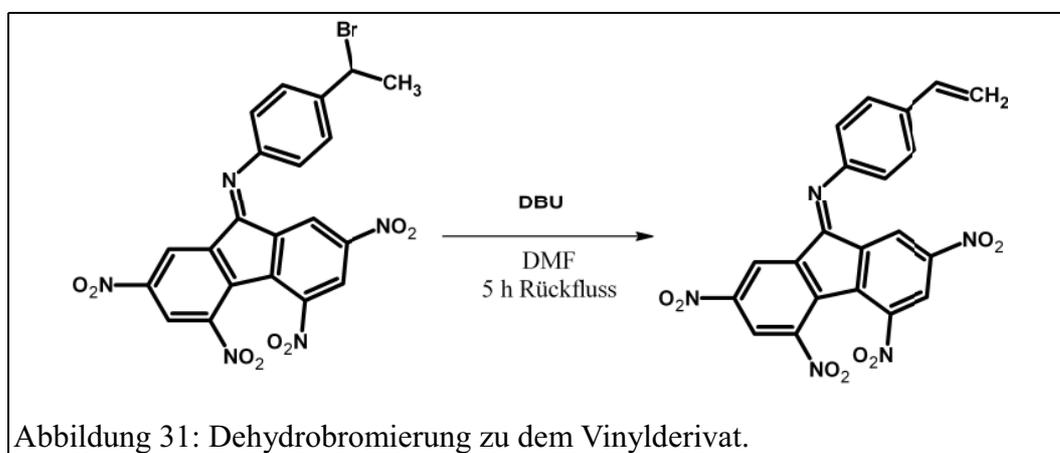
In 5 mL Tetrachlorkohlenstoff werden 0,5 g (1 mmol) Tetranitrofluorenyliden-ethylanilin und 0,25 g (1,5 mmol) N-Bromsuccinimid gelöst. Nach Zugabe von einigen Milligramm Azobisisobutyronitril wird die Lösung 5 h unter Rückfluss gekocht. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit einigen Tropfen Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die Vorlage wird gewechselt und der Feststoff mit wenig Toluol gewaschen.

Die Ausbeute der Reaktion beträgt 0,38 g (0,7 mmol, 68 %). Die Untersuchung erfolgt ebenfalls mit Schubstangenmassenspektrometrie.

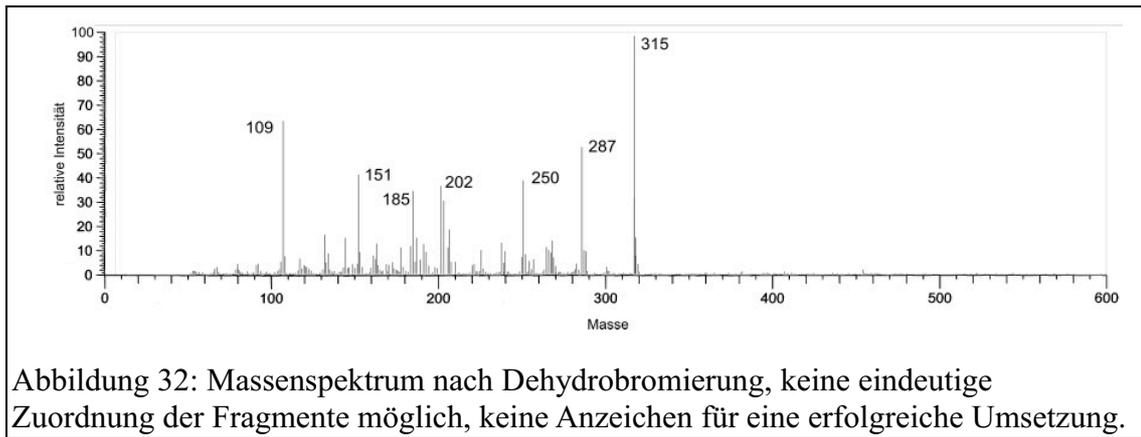


f Synthese von 2,4,5,7-Tetranitrofluorenylidene-*p*-vinylanilin

In 6 mL Dimethylformamid werden 0,2 g (0,4 mmol) Tetranitrofluorenylidene-*p*-bromomethylanilin gelöst und mit 120 mg (0,8 mmol) Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) versetzt. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluss gekocht und anschließend in Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung zwei Mal mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt.



Die Untersuchung der Verbindung erfolgt mittels Schubstangenmassenspektrometrie. Im Laufe der Synthese geht das charakteristische Isotopenpattern des Broms verloren, jedoch erweist sich das resultierende Massenspektrum aufgrund zahlreicher nicht näher bestimmbarer Fragmente als nicht auswertbar. Möglicherweise kommt es aufgrund des hohen Elektronenmangels des Fluorengerüstes zu einem Bindungsbruch im aromatischen System.



Aufgrund der unerwarteten Schwierigkeiten bei der Synthese der Monomere, sowie der Erprobung der Polymerisationstechniken, wird diese Thematik der molekular geprägten Polymere nicht weiter verfolgt. Auch wenn sich MIP-Phasen als vielversprechende Option für die Abtrennung alkylierter Dibenzothiophene anbieten, führt der Mangel an funktionellen Gruppen in den Analyten zu der Anwendung kommerziell nicht erhältlicher Monomerbausteine. Die Darstellung dieser notwendigen Grundelemente für die Bildung eines Polymers konnte nicht mit einem vertretbaren Syntheseaufwand erfolgen.

Aus diesem Grund werden andere Verfahren betrachtet, mithilfe deren man in der Lage ist, neue Informationen über die Zusammensetzung von Rohölen und ihren Fraktionen zu erhalten.

5 Massenspektrometrische Untersuchungen

Während bei Diesel- und Heizölproben die hohe Trennleistung der Gaschromatographie ausgenutzt werden kann, fehlt diese Option für schwerflüchtige Mischungen, wie sie in Rohölen oder Destillationsrückständen vorkommen. Hierbei ist die Gaschromatographie nicht mehr anwendbar, da sich die Verbindungen nicht in ausreichendem Maß in die Gasphase transferieren lassen. Die Auflösung einfacherer flüssigchromatographischer Techniken ist zur Isolierung diskreter Verbindungen bei weitem nicht hoch genug für die Komplexität der zu untersuchenden Proben. Als Ergänzung zu den chromatographischen Trennverfahren lässt sich die Massenspektrometrie nutzen. Das extrem hohe Auflösungsvermögen und die hohe Genauigkeit der FT-ICR-MS-Technik ermöglichen die Untersuchung komplexer Proben mit mehreren tausend Verbindungen, wodurch dieses Verfahren zur Methode in Kombination mit flüssigchromatographischer Vortrennung der Wahl für die Untersuchung dieser Erdölfraktionen wird^{62,63,69}.

Die Ionisation der Analyten ist ein essentielles Kriterium für die Anwendung massenspektrometrischer Methoden. Eine Vielzahl unterschiedlicher Ionisierungsverfahren wurden für verschiedene Matrices getestet¹³². Die Wahl der zu verwendenden Technik erfolgt durch die Betrachtung der detaillierten Fragestellung und der Analyten. Während hochenergetische Ionisierungsverfahren meist mit einer starken Fragmentierung einhergeht, was die Auswertung komplexer Proben erschweren kann, sprechen sanftere Methoden meist nur auf polare Verbindungen an¹³³. Die fragmentierungsfreie Ionisation unpolarer Analyten in komplexen Mischungen kann auf unterschiedlichem Weg erzeugt werden. Eine effektive Methode, besonders bei der Betrachtung aromatischer Verbindungen, besteht in der Photoionisation^{viii} (*atmospheric*

^{viii} Die Laserionisation (*atmospheric pressure laserionisation*, APLI) ist ein Spezialfall dieses Verfahrens und wird nicht separat erläutert.

pressure photoionisation APPI), bei der durch die Einstrahlung energiereicher Strahlung eine Anregung der aromatischen π -Elektronen jenseits des Ionisationspotentials der Analyten erfolgt¹³⁴. Bei einer Variation dieses Verfahren, der resonanzunterstützten Multiphotonenionisation (*resonance enhanced multi photoionisation*, REMPI) wird anhand der genutzten Wellenlänge eine zusätzliche Selektivität erzeugt¹³⁵⁻¹³⁷: Die Energie der eingestrahnten Photonen reicht nicht aus, um eine Ionisation zu erzeugen, sondern lediglich ein höheres Molekülorbital zu besetzen. Ein weiteres Photon überbrückt die Energiedifferenz zu dem Ionisierungspotential. Durch die Variation der Wellenlängen lassen sich selektive ausgewählte Substanzklassen ionisieren, was die Messung aus komplexen Matrices ermöglicht.

Eine weitere Möglichkeit, eine Ladung in unpolaren Analyten zu erzeugen, besteht in einer Derivatisierung. Durch den Eintrag einer geladenen Gruppe lassen sich so auch Verbindungen massenspektrometrisch vermessen, die sonst nur eine geringe Ionenausbeute liefern. Eine solche Ladungsderivatisierung wird unter anderem von Roth et al. genutzt, um die Ionisierung und Fragmentierung von Peptiden zu beeinflussen¹³⁸. Acheson et al. nutzen verschiedene Alkylderivate für den Ladungseintrag in schwefelhaltige Aromaten¹³⁹. Durch Bildung von Thiopheniumionen können diese Strukturen fragmentierungsfrei ionisiert werden.

Obwohl Massenspektrometrie ein mächtiges Werkzeug darstellt, um Informationen auch aus komplizierten Systemen zu erhalten, gehen meist strukturelevante Daten verloren. Besonders bei hohen Molekülmassen hat die Summenformel allein nahezu keine Aussagekraft, da eine unüberschaubare Anzahl an möglichen Verbindungen möglich ist.

Eine große Anzahl von Verbindungsklassen in Erdölen erfuhren bereits umfangreiche Studien. Die Betrachtung von Substanzen mit mehreren Schwefelatomen soll im Folgenden etwas beleuchtet werden.

5.1 Analyse von Verbindungen mit zwei Schwefelatomen

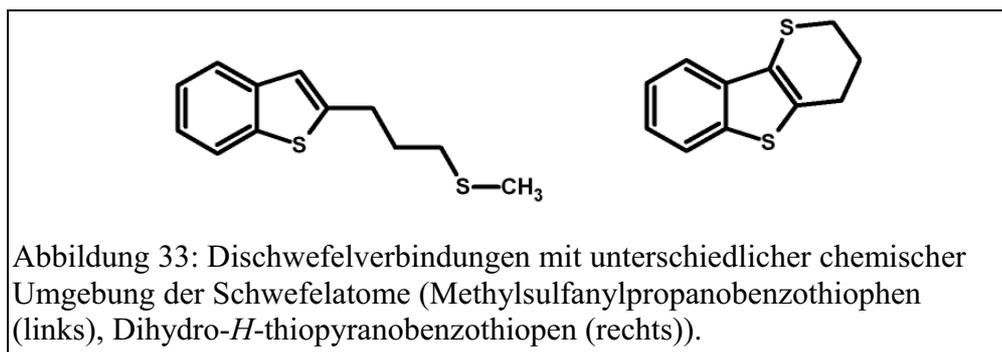
a Hintergrund

In der Literatur finden sich verschiedene Berichte über Schwefelverbindungen, die mehr als einen Schwefelatom beinhalten^{70,140}. Mittels massenspektrometrischer Untersuchung konnten bis zu 500 Dischwefelverbindungen in einem schweren Vakuumgasöl gefunden werden. Zusätzlich konnten auch Trischwefelverbindungen entdeckt werden, jedoch in weit geringeren Umfang.

Diese Ergebnisse konnten mit einer von Andersson angewandten Methode zur Isolierung der PASHs in anderen Proben jedoch nicht in dem Umfang erhalten werden^{57,58,63-65,107}. In Proben, die mittels einer LEC-Phase mit Palladium in eine schwefelfreie und schwefelhaltige Fraktion getrennt wurden, sind keine signifikanten Mengen an Dischwefelverbindungen erkennbar. Diese Disparität lässt sich auf verschiedene Ursachen zurückführen.

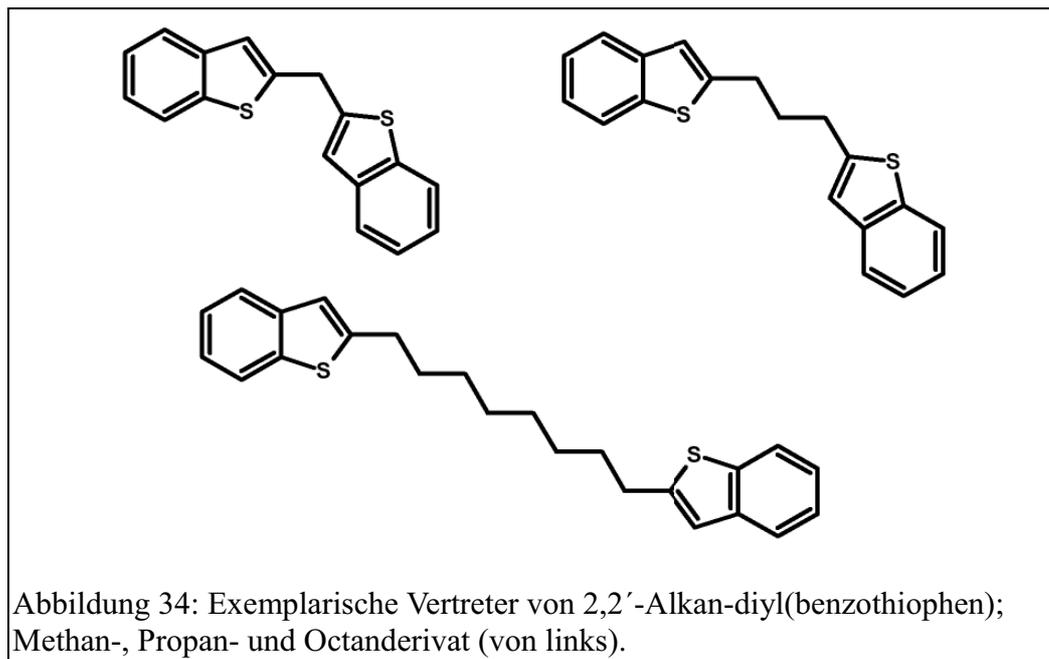
Während oftmals bei der Analyse keinerlei chromatographische Fraktionierung erfolgt und die Proben direkt mittels APPI behandelt werden, wird bei der von Andersson genutzten Methode eine physikalische Trennung vorgeschaltet. Anschließend werden die Fraktionen schwefelselektiv alkyliert und ionisiert. Für mögliche Unterschiede kommen daher eine Vielzahl an Faktoren in Frage.

Palladium ist bekannt für sehr starke Wechselwirkung mit sulfidischen Schwefelverbindungen^{57,58,107}. Sie werden stark auf der stationären Phase zurückgehalten und entziehen sich so einer weiteren Analyse. Daher ist eine naheliegende mögliche Ursache der fehlenden Dischwefelverbindungen in einer „Diskriminierung“ durch die LEC-Trennung zu finden. Unter der Annahme, dass die Schwefelatome nicht vollständig in aromatische Systeme integriert sind, wäre die Elution dieser Verbindungen nicht mehr möglich. Um dieses Verhalten zu untersuchen, wurden Modellsubstanzen synthetisiert, die neben einem aromatisch eingebetteten Schwefelatom über eine einfache sulfidische Funktionalität verfügen.

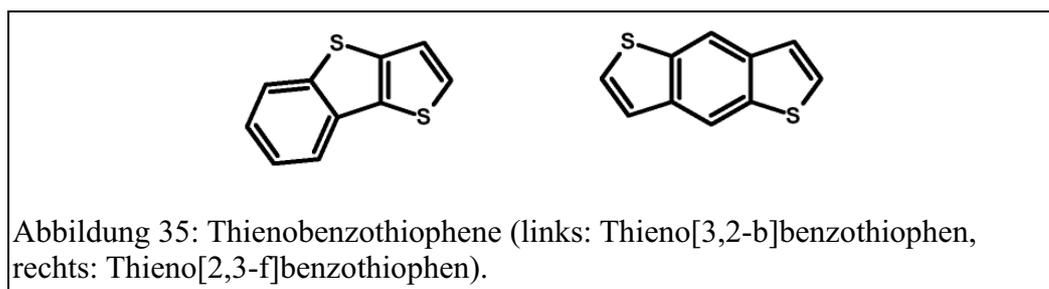


Auch bei rein aromatischen Verbindungen kann das Einbringen weiterer Schwefelatome einen Einfluss auf die Wechselwirkung mit der LEC-Phase haben. So ist denkbar, dass die zeitgleiche Koordination räumlich naher Schwefelatome zu einer verstärkten Retention führt.

Eine weitere Ursache der unterschiedlichen Analysenergebnisse könnte in der grundlegend anderen Ionisierungstechnik liegen. Während bei vielen Gruppen die Photoionisation den Ladungstransfer auf alle aromatischen Verbindungen bewerkstelligt, wird bei Andersson durch eine Ladungsderivatisierung mittels schwefelselektive Methylierung die Messbarkeit der Proben gewährleistet. Diesbezüglich gibt es mehrere Faktoren, die zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen können. Einerseits besteht die Gefahr, dass sich Verbindungen aufgrund ihrer chemischen Umgebung nicht alkylieren lassen und somit auch keine Ladung aufnehmen. Zum anderen ergibt sich die Möglichkeit, dass eine mehrfache Methylierung mehrfache Ladungen innerhalb eines Moleküls erzeugt, wodurch die Bestimmung des Masse-Ladung-Verhältnisses fälschlicherweise die halbe Masse suggeriert. Um den Effekt zu überprüfen, den der Eintrag eines weiteren Schwefelatoms zur Methylierung hat, wurden unterschiedliche Modellsubstanzen synthetisiert und nach der literaturbekannten Methode ionisiert (vgl. Abschnitt 5.1 c)^{71,72}.



Des Weiteren wird die Methylierung an kondensierten aromatischen Dischwefelverbindungen getestet. Sripada konnte zeigen, dass hierbei lediglich eine einfache Methylierung und damit einhergehend eine einfache Ionisation erfolgt, jedoch beschränkte er sich bei seinen Untersuchungen auf Verbindungen mit direkt kondensierten Thiophenringen⁵⁸. Der Einfluss eines abgrenzenden Benzenringes soll weiter beleuchtet werden.



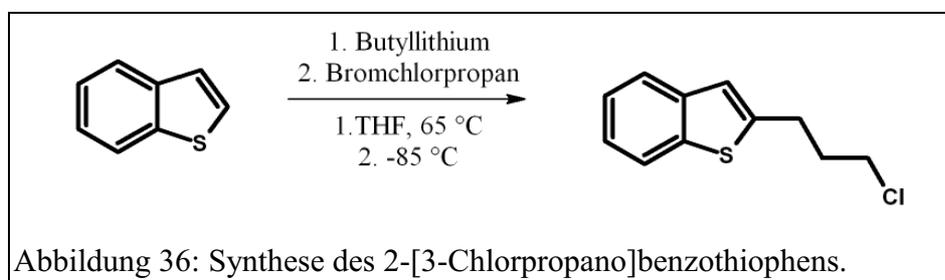
b Synthese der Modellverbindungen

Für die Charakterisierung der im Folgenden beschriebenen Synthesen wurden neben der Massenspektrometrie meist NMR genutzt. Die genauen Daten sowie die Auswertung der Spektren erfolgt im Abschnitt 11.2 .

2-[3-(Methylsulfanyl)propano]benzothiophen

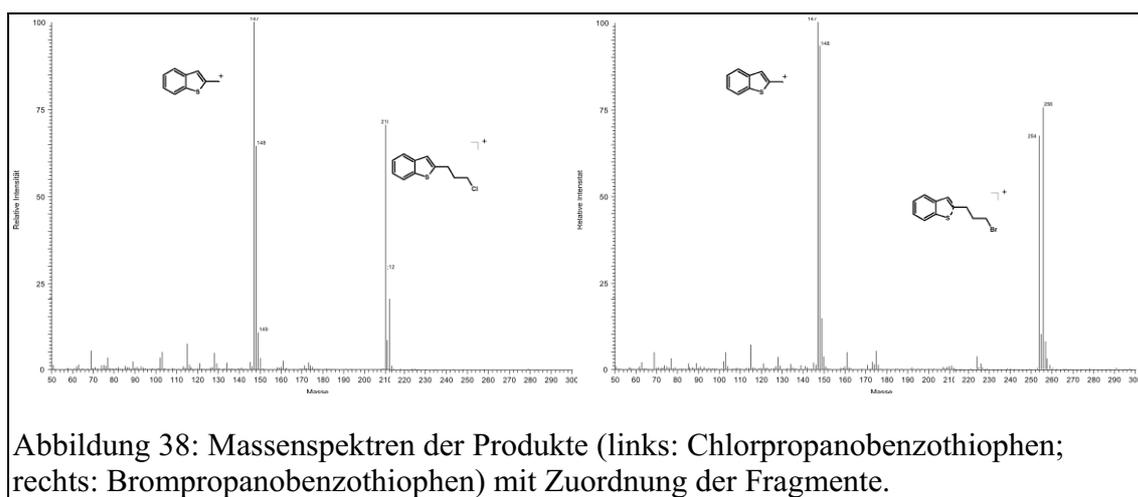
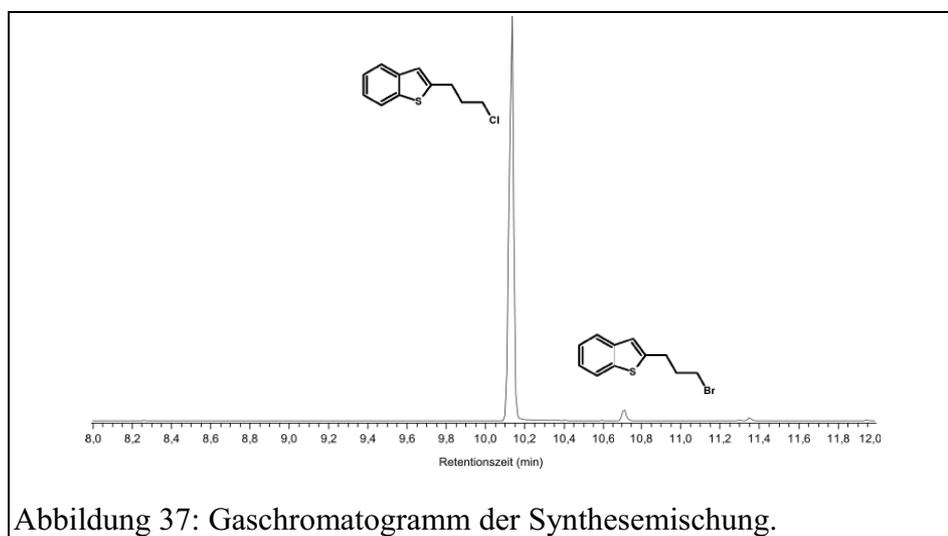
Die Zielverbindung ist das Produkt einer einfachen Synthesesequenz, ausgehend von Benzothiophen¹⁴¹.

a) 2-[3-Chlorpropano]benzothiophen

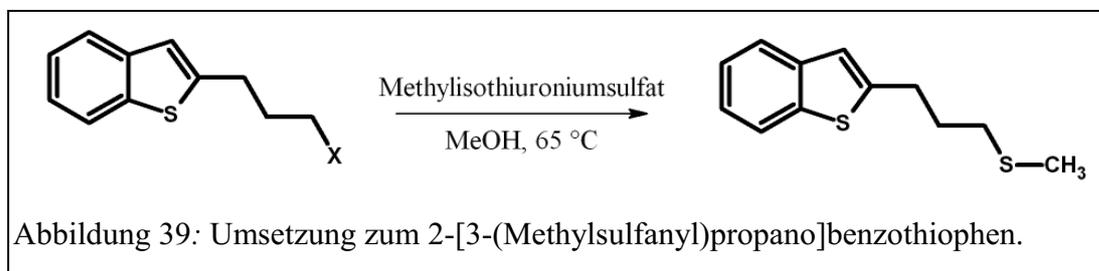


Eine Lösung von 2,5 g (18 mmol) Benzothiophen in 10 mL trockenem Tetrahydrofuran (THF) wird 10 min unter Rückfluss erhitzt. Während des Erhitzens unter Rückfluss werden 32 mL (50 mmol) Butyllithium (1,5 M in Hexan) langsam zugetropft. Die orange Suspension wird über Nacht unter Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt und mit einer Ether/Trockeneismischung auf -85 °C gekühlt. In einer Portion werden 5,72 g (36 mmol) 1-Brom-3-chlorpropan (3,6 mL) zugegeben und die Mischung ca. drei Stunden gerührt. Die Lösung wird für eine weitere Stunde auf 60 °C erhitzt und auf Raumtemperatur gebracht. Die Mischung wird in 250 mL Wasser gegeben, dreimal mit je 50 mL Dichlormethan (DCM) extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach Aufreinigung über eine Kieselgelsäule mit Cyclohexan (CH) erhält man eine Mischung aus dem gewünschten Produkt, sowie einer geringen Menge an Bromderivat. Das Verhältnis der Mischung entspricht etwa der Reaktivität der Halogenen als Abgangsgruppe.

Der Reaktionsumsatz war nahezu quantitativ^{ix}. Die Analyse erfolgte per GC-MS, sowie NMR-Spektrometrie.

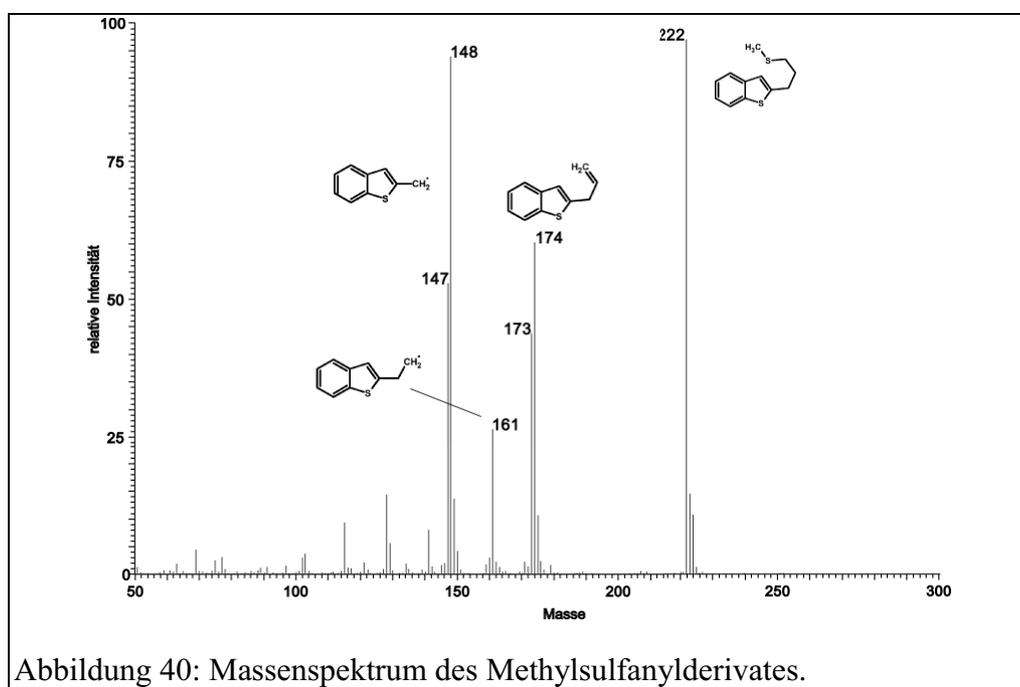


b) 2-[3-(Methylsufanyl)propano]-benzothiophen

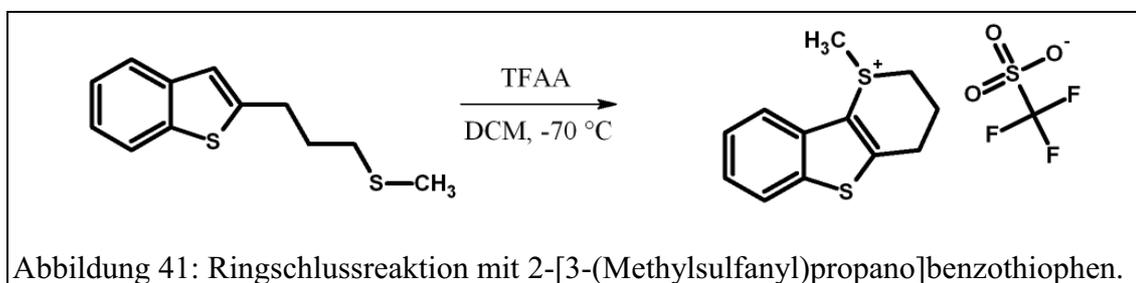


^{ix} Als Nebenprodukt, zeigte sich ausschließlich das Bromderivat. Eine Trennung erfolgte nicht, daher ist keine detaillierte Angabe der Ausbeute möglich.

Zu einer Lösung von 4 g KOH in 60 mL Methanol werden (18 mmol) 4,8 g Methylisothiuroniumsulfat zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Suspension werden 2,1 g (10 mmol) Chlorpropanobenzothiophen als methanolische Lösung zugegeben und unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird per dünnschichtchromatographischer Kontrolle verfolgt. Nach ca. 90 min wird die Mischung auf 150 mL Wasser gegeben, 3x mit 100 mL DCM extrahiert und die organische Phase getrocknet und eingengt. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten, dessen Reinheit und Identität durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie sowie durch NMR-Spektroskopie bestimmt werden konnte. Die Ausbeute beträgt nach Umkristallisation aus Methanol 1,8 g (8,1 mmol, 81 %).



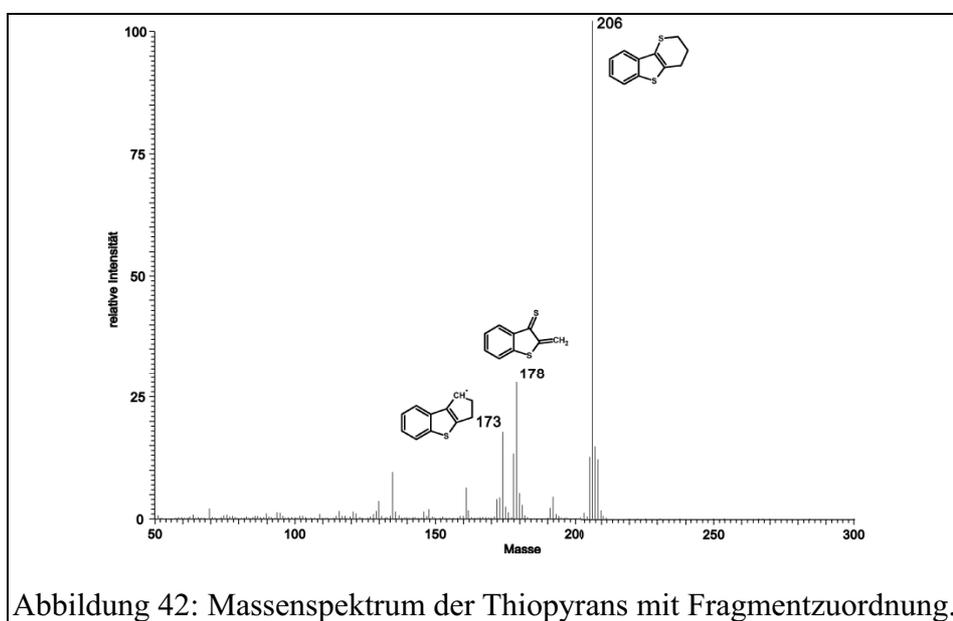
Dihydro-*H*-thiopyrano[3,2-*b*]-benzothiophen



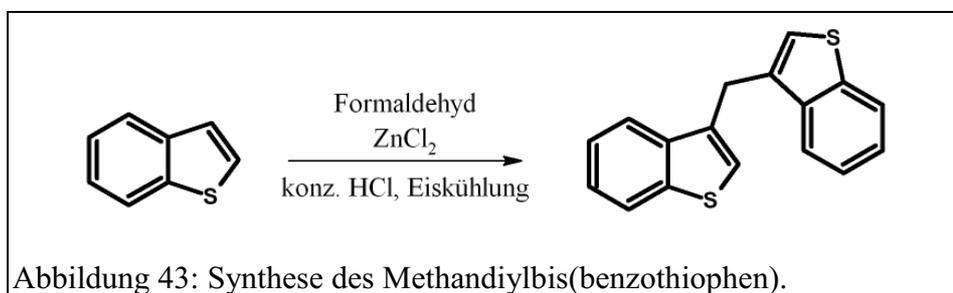
In 70 mL DCM werden 1,2 mL (8 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid gelöst und bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung von 0,9 g (4 mmol) (Methylsulfanyl)propano-

benzothiophen in 15 mL DCM zugetropft. Die Lösung wird über Nacht im Methanol/Trockeneisbad bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und am nächsten Tag mit 100 mL trockenem Diethylether versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und aus Chloroform umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle.

1,5 g (4 mmol) dieses Produktes werden in 20 mL trockenem Acetonitril (ACN) gelöst und bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 2,8 mL Triethylamin versetzt. Die Lösung wird anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und im Folgenden kurz aufgeköcht. Die Lösung wird eingengt und über eine Kieselgelsäule mit CH aufgereinigt. Die Verbindung liegt im Anschluss als trübes Öl vor. Die Ausbeute beträgt 0,78 g (3,8 mmol, 95 %). Die Analyse erfolgt mittels GC-MS und NMR-Spektroskopie.



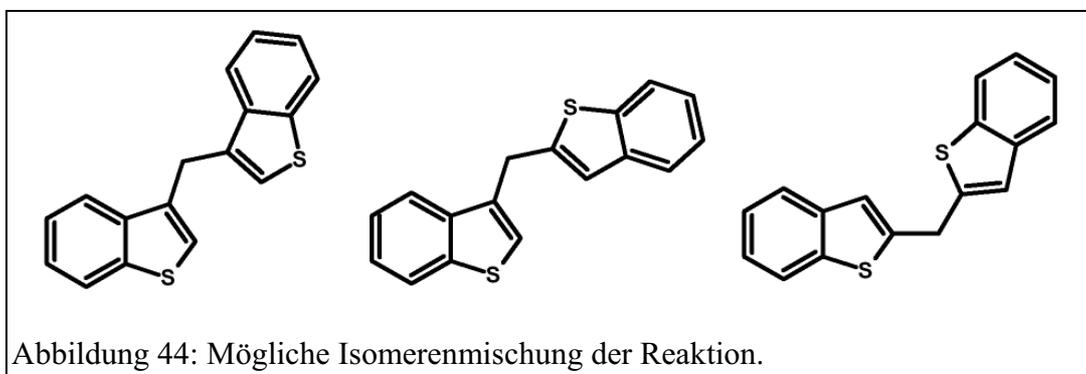
3,3'-Methan-diylbis(benzothiophen)



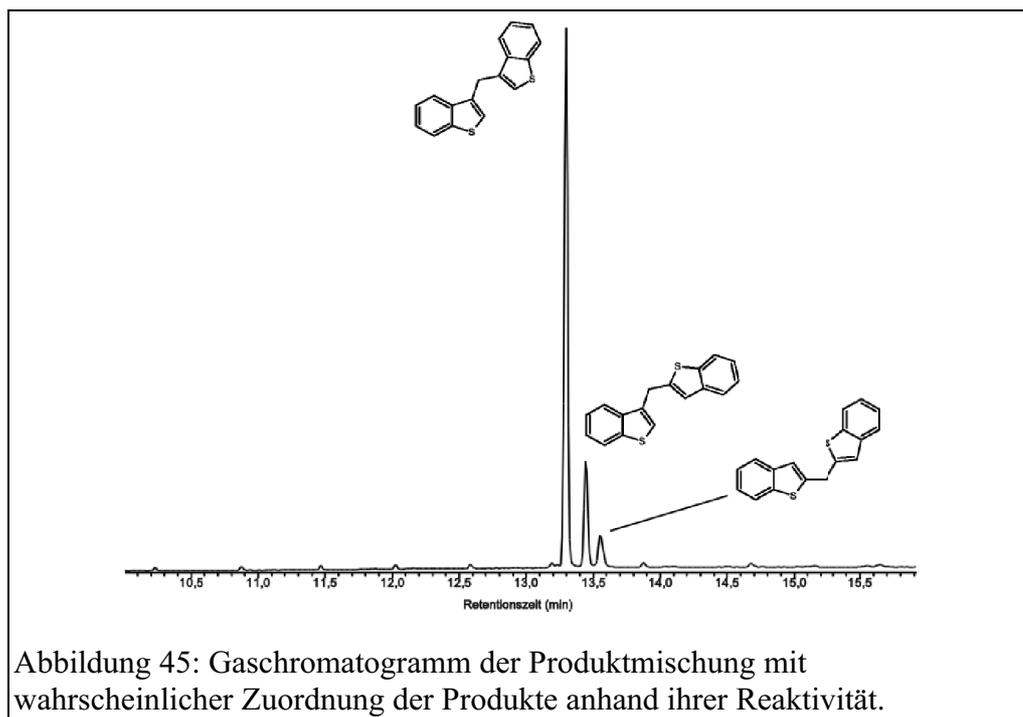
Unter intensiver Eiskühlung mit Eis/Viehsalzmischung werden 10 g Zinkchlorid zu 11 mL konzentrierter Salzsäure gegeben. Nach Lösen des Salzes erfolgt die Zugabe von 6 g (44,7 mmol) Benzothiophen unter starkem Rühren. Es werden 4 mL

Formaldehyd-Lösung (40 % wässrige Lösung, entspr. 61 mmol) mit einer Geschwindigkeit von etwa einem Tropfen pro Sekunde zugetropft und die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach zehn Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Mischung mit Diethylether ausgeschüttelt, die organische Phase abwechselnd mehrfach mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, getrocknet und eingeengt.

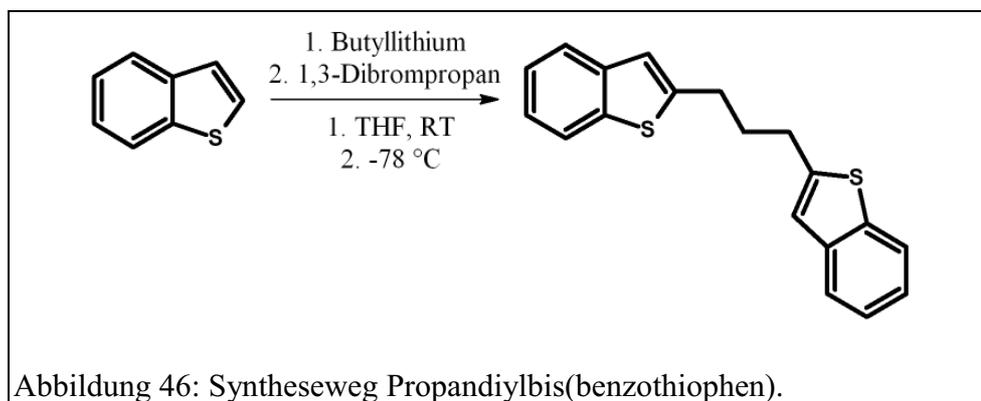
Die Analyse mittels GC/MS zeigt, dass eine Mischung verschiedener Isomeren (mögliche Strukturen siehe Abbildung 44) und in geringem Maß auch das Trimer entstanden ist.



Die Trennung der entstandenen Produkte ist mit herkömmlichen Mitteln aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit nicht realisierbar. Jedoch ist eine Auftrennung der Isomere für die Untersuchung des Ionisierungsverhaltens nicht unbedingt erforderlich, so dass das Produktgemisch direkt eingesetzt wurde.



2,2'-Propan-diylobis(benzothiophen)



Unter Schutzgas werden 2,6 g (19 mmol) Benzothiophen in 7 mL Tetrahydrofuran (THF) gelöst und mit einem Aceton/Trockeneisbad auf -78 °C gekühlt. Nach Zugabe von 18 mL (27 mmol) Butyllithium (1,6 M in Hexan) wird die Lösung über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird erneut auf -78 °C gekühlt, 2 g (10 mmol) 1,3-Dibrompropan zugegeben und dann weitere 24 h gerührt. Die Mischung wird mit 20 mL Wasser versetzt und dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, getrocknet und eingeeengt.

Die Analyse erfolgt mit Schubstangenmassenspektrometrie. Allerdings konnte keine vollständige Umsetzung erreicht werden. Das Produkt ist stark mit nicht umgesetztem Benzothiophen, sowie dem Intermediat Chlorpropanobenzothiophen verunreinigt.

c Untersuchung mittels ESI-TOF-MS

Um das massenspektrometrische Verhalten der Modellverbindungen zu untersuchen, werden sie derivatisiert und mit ESI-TOF-MS vermessen. Während für die Messung der Realproben die Genauigkeit und die Auflösung des FT-ICR-MS benötigt wird, kann der Test auf eine erfolgreiche Methylierung mit einfacheren massenspektrometrischen Methoden erfolgen.

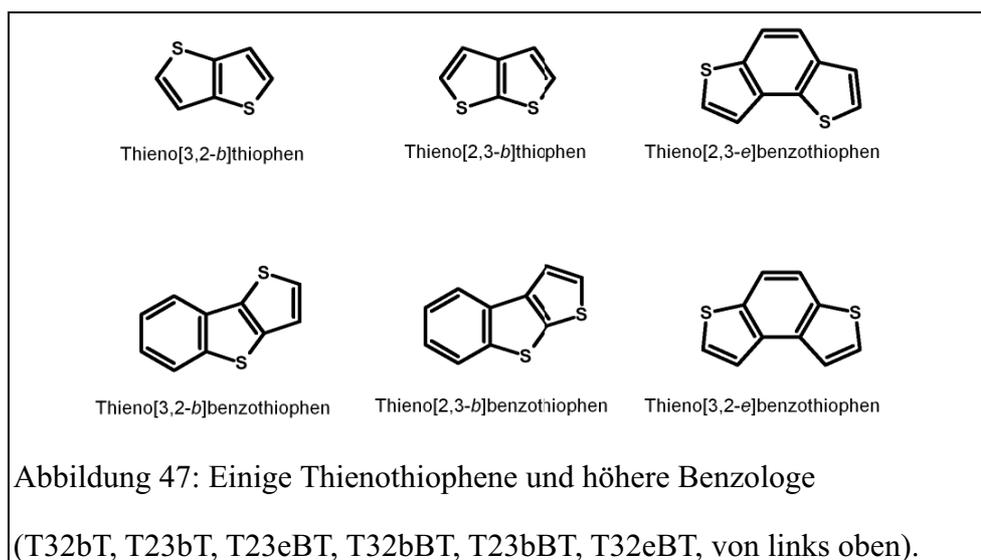
Methylierung

In ca. 3 mL trockenem 1,2-Dichlorethan werden 100 mg der zu untersuchenden Substanz oder Mischung gelöst und mit 75 μ L Iodmethan versetzt. Die Mischung wird mit 150 mg Silbertetrafluoroborat in 1 mL Dichlorethan versetzt und 24 h unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wird ausgefallenes Silberiodid abfiltriert und mit DCM gewaschen, um möglicherweise anhaftende Analyten zu entfernen. Das Filtrat wird aufkonzentriert und kühl und dunkel gelagert. Für die massenspektrometrische Analyse nach Elektrosprayionisation wird die Lösung mit Acetonitril versetzt und direkt injiziert.

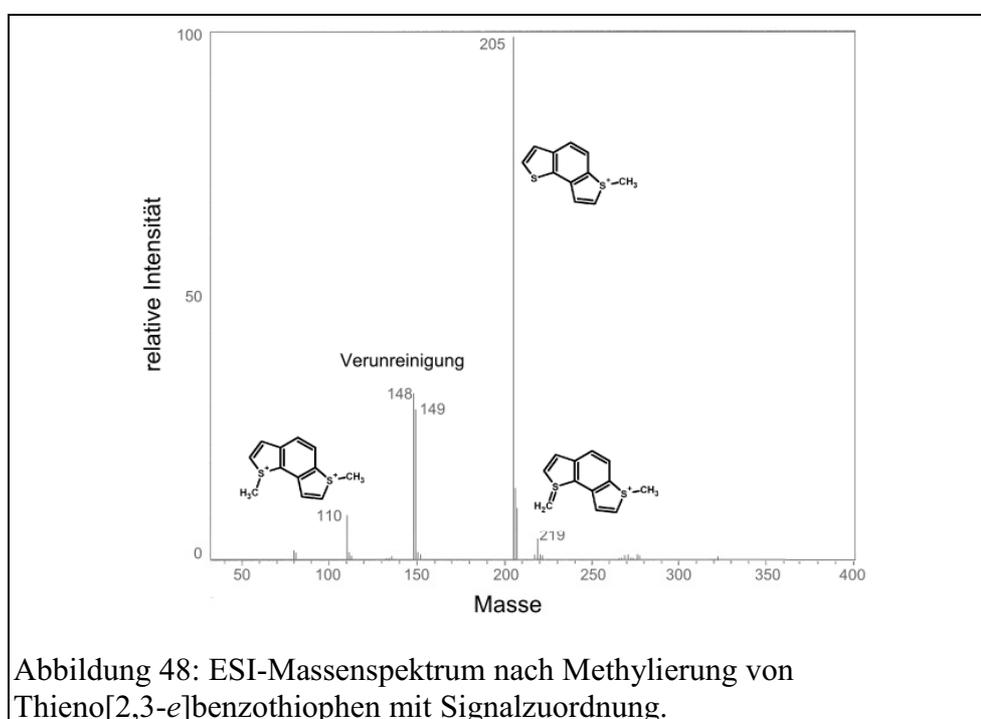
Auswertung der Methylierungsversuche

Im Idealfall sollte bei der Methylierung der Modellverbindungen nur eine Signalgruppe im Massenspektrum erscheinen. Da die Ionisierung mittels Methylierung ein fragmentierungsfreies Verfahren ist, können weitere Massen als zusätzlich vorkommende Verbindungen gewertet werden.

Die Methylierung der meisten Dischwefelverbindungen ergab eine erwartungsgemäße einfache Methylierung und damit auch einfache Ionisierung, wobei man erkennen kann, dass eine ausgedehnte räumliche Trennung die Mehrfachsubstitution unterstützt.



Während Sripada bei den Thieno[3,2-*b*]- (T32bT) und Thieno[2,3-*b*]thiophenen (T23bT), sowie den entsprechenden Benzothiophenen (T32bBT, T23bBT,) nur eine einfache Methylierung finden konnte⁵⁸, ist bei T23eBT und T32eBT in geringen Maß eine doppelte Derivatisierung erkennbar. Aufgrund des Masse-Ladungsverhältnisses zeigen sich diese Signale bei der halben Masse. Zusätzlich ist mit geringer Intensität eine weitere Masse zu erkennen, die formell der Abstraktion eines Protons von einem doppelt geladenen Ion entspricht. Weitgehend ist also auch hier die einfache Methylierung erfüllt.



Die Untersuchung des Ionisierungsverhaltens der Methandiylbis(benzothiophene) wird mit der Mischung der verschiedenen Isomere durchgeführt. Nach der massenspektrometrischen Untersuchung zeigt sich, dass sehr viel größere Oligomere zusätzlich zu der Mischung der Dimere und dem Trimer entstanden sind.

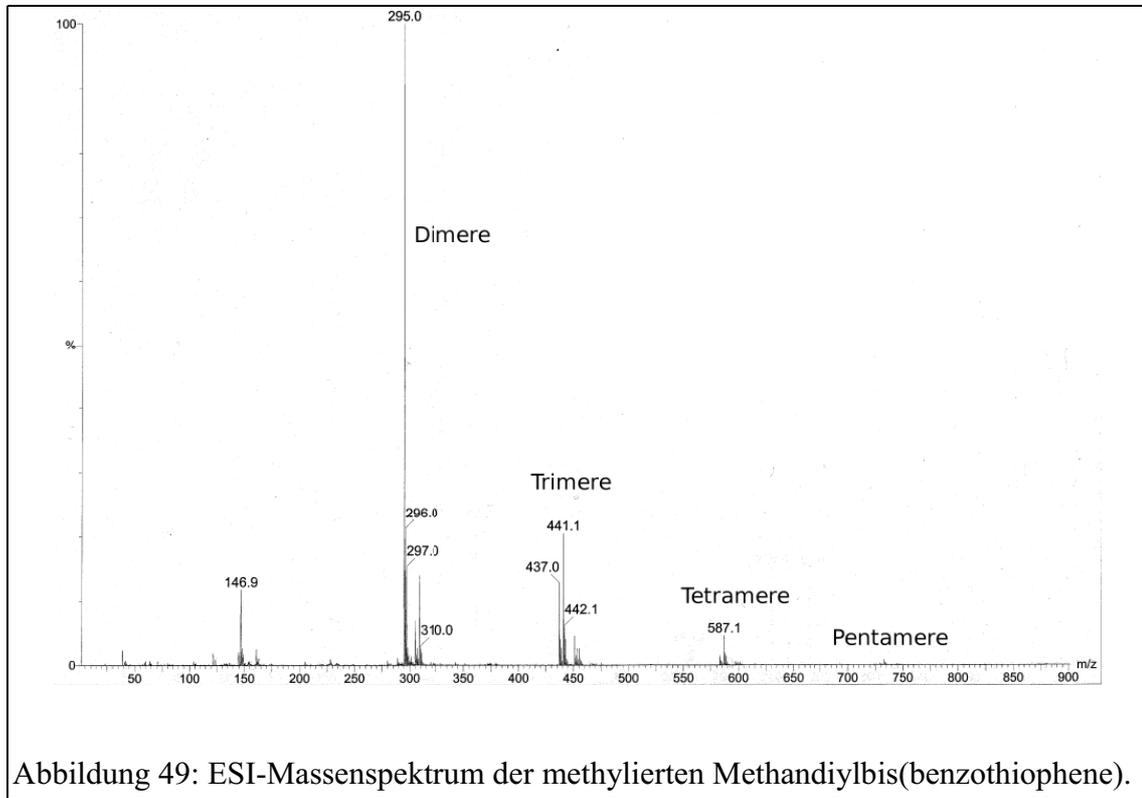


Abbildung 49: ESI-Massenspektrum der methylierten Methandiylbis(benzothiophene).

Wie aus Abbildung 49 direkt erkennbar ist das methylierte Dimer bei 295 amu mit Abstand das stärkste Signal in dem Spektrum. Des Weiteren ist deutlich das Signal des einfach methylierten Trimers bei 441 amu erkennbar. Überraschenderweise erhält man zusätzlich Signale für weitere höhere Oligomere bis hin zum Hexamer. Bei genauerer Betrachtung der Signalgruppen fällt auf, dass es sich um sich wiederholende Muster handelt, die bei den unterschiedlichen Oligomeren in ähnlichem Ausmaß vorhanden sind. So ist für alle erkennbaren Oligomere mit $n > 2$ ein Signal mit einer Differenz von vier Masseneinheiten zu dem korrespondieren einfach methylierten Oligomer zu erkennen. Bei diese Verbindungen handelt es sich vermutlich um zusätzlich aromatisierte Verbindungen, sowie um teilweise mehrfach methylierte Spezies, die durch Protonabspaltung in den einfach geladenen Zustand gelangten. Dies ist durch die Bildung von Sulfanylidverbindungen (vgl. Abbildung 50) zu erklären.

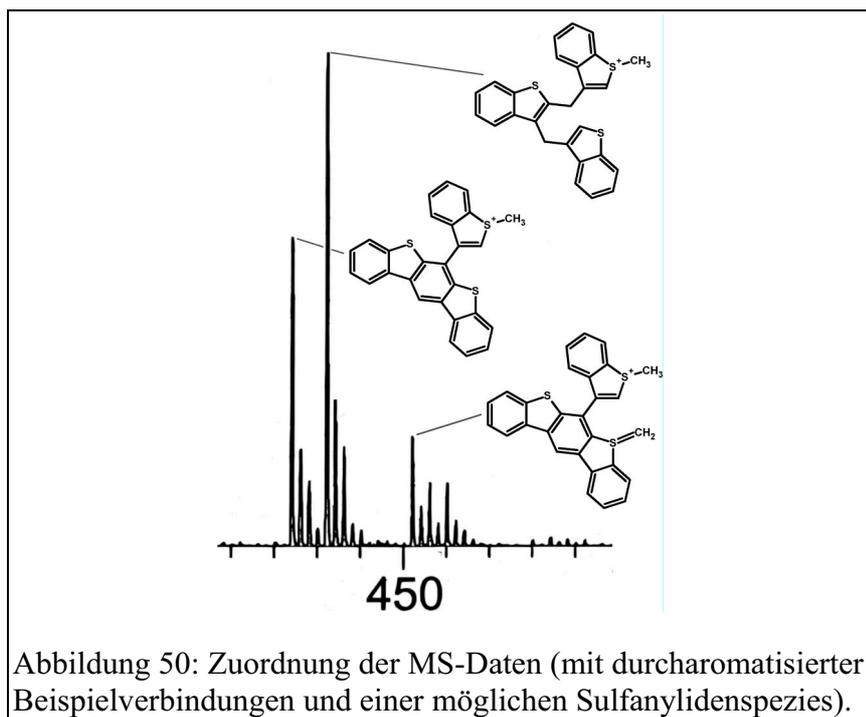


Abbildung 50: Zuordnung der MS-Daten (mit durcharomatisierter Beispielverbindungen und einer möglichen Sulfanylidenspezies).

Es lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob sich diese Verbindungen durch Synthesenebenprodukte ergaben oder Artefakte der Methylierung darstellen. Es ist jedoch anzunehmen, dass bei mehreren zugänglichen Schwefelatomen ein gewisser Anteil doppelt methyliert wird.

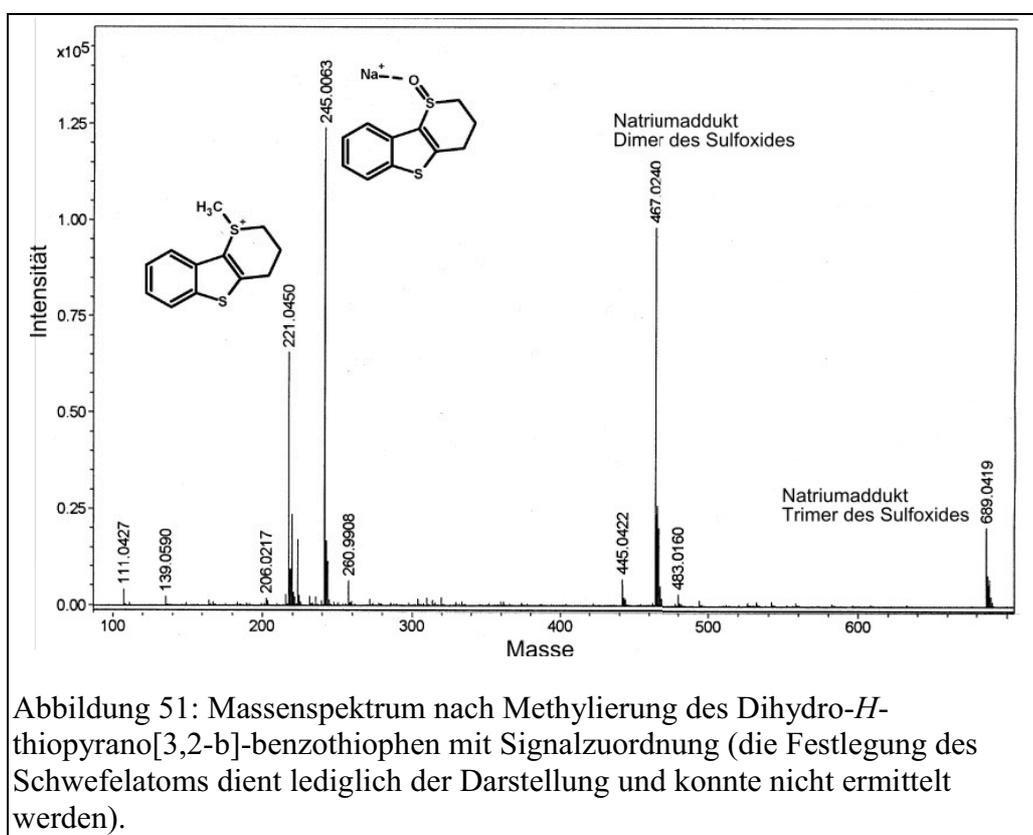
Die Bildung von Sulfanylideneverbindungen bei mehrfach methylierten Verbindungen in Realproben stellt sich generell nicht als großes Problem dar. Einerseits ist nur ein sehr geringer Teil der Analyten davon betroffen, zum anderen würden diese als höheres Homolog erscheinen. Jedoch besteht die Gefahr, dass auch im Falle der einfachen Schwefelverbindungen die Abspaltung eines Protons erfolgen kann. Diese würde zu einer Signalreduktion bei massenspektrometrischer Bestimmung führen, da die Moleküle als Neutralteilchen zurückbleiben würden.

Methylierung der Dischwefelverbindungen mit Schwefelatomen in unterschiedlicher chemischer Umgebung

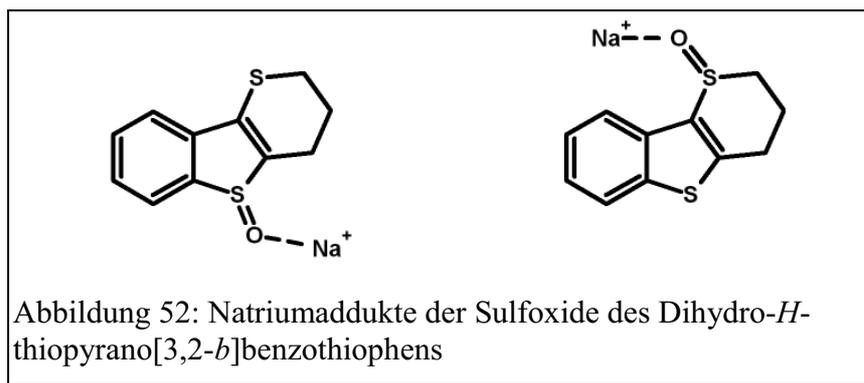
Da besonders die Verbindungen mit Schwefelatomen in unterschiedlicher chemischer Umgebung im Verdacht stehen, in Erdölprodukten vorzukommen, wird bei der Untersuchung der Methylierung besonderes Augenmerk auf diese Spezies gerichtet.

Die synthetisierten Standards wurden nach dem bereits beschriebenen Verfahren methyliert und massenspektrometrisch vermessen.

Während bei den bisherigen MS-Messungen das gewünschte einfach methylierte Produkt immer mit der stärksten Intensität zu erkennen war, weisen die Verbindungen mit unterschiedlicher Schwefeleinbindung eine Vielzahl von Signalen auf. Das Massenspektrum der Mischung, die aus der Methylierung des Thiopyrans hervorgeht, zeigt die Masse der einfach methylierten Verbindung nur in geringen Maß. Das Spektrum (Abbildung 51) wird von drei äquidistanten Signalen dominiert.

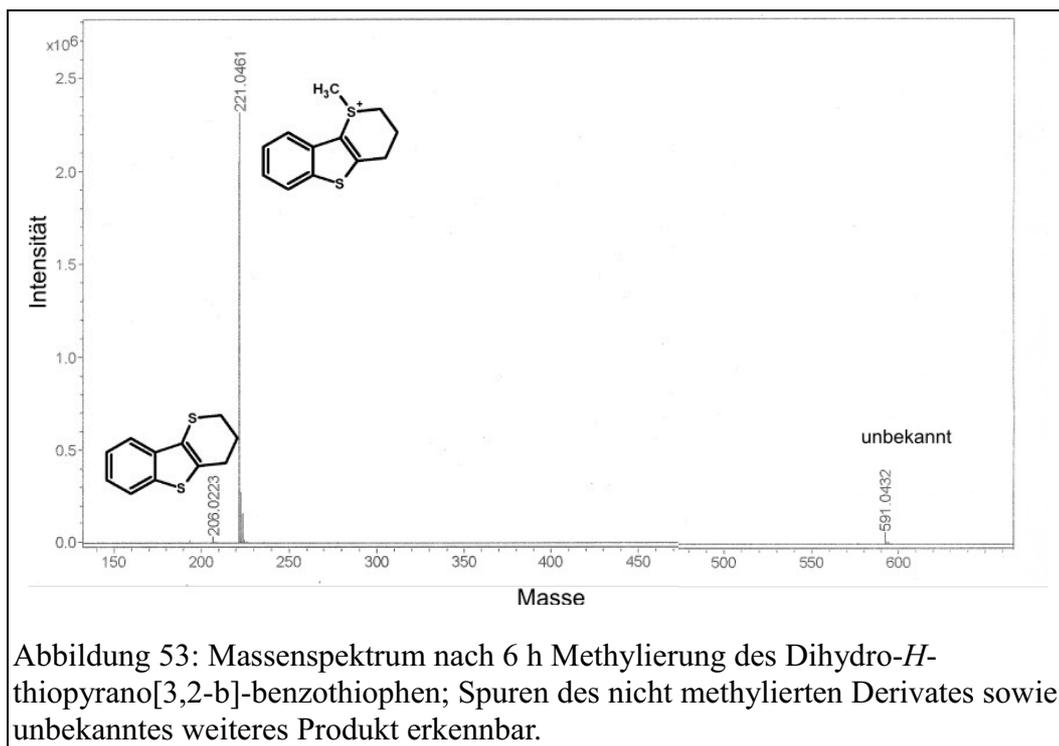


Durch die Messung der akkuraten Masse ließen sich die höheren Signale als nichtkovalentes Dimer und Trimer des Hauptsignals identifizieren. Dem Hauptsignal mit der Masse 245,006 amu konnte ein Natriumaddukt des zum Sulfoxid oxidierten Thiopyrans (Abbildung 52) zugeordnet werden. Die Natriumionen kommen aus einer zur Kalibrierung des Massenspektrometers verwendeten Formiatlösung.



Durch Anlagerung weiterer Sulfoxide lassen sich weitere Massen durch das Dimer (467,024 amu) und das Trimer (689,042 amu) erklären. Ebenfalls erkennbar sind Addukte von Protonen, beispielsweise im Fall des Dimers bei 445,042 amu. Die Masse der einfach methylierten Ausgangssubstanz (221,045 amu) ist zwar dem Spektrum deutlich zu entnehmen, jedoch ist diese Verbindung in nur geringen Mengen vorhanden. Während das Sulfoxid erst durch die Anlagerung eines Natriumions zu einem Pseudomolekularion wird, liegen bei dem S-Methylthiopyran direkte Ionen bereits vor. Diese weisen einen deutlich höheren Response bei einer massenspektrometrischen Messung auf. Aufgrund der deutlich intensiveren Signale der Addukte bei einem deutlich geringen Response ist somit von einem sehr geringen Anteil der S-Methylverbindung auszugehen.

Die Methylierung wurde zur Kontrolle einmal mit kürzerer Methylierungsdauer von 6 h durchgeführt und direkt gemessen. Hier findet man ausschließlich das gewünschte einfach methylierte Produkt.



Die Stabilität der methylierten Verbindungen scheint stark von den gewählten Derivatisierungsbedingungen abzuhängen. Während PASHs eine vollständige Methylierung nach ca. 16 h erfahren⁶⁴, kann möglicherweise eine lange Reaktionszeit bei einigen Schwefelverbindungen zu weiteren Reaktionen wie der Oxidation zu dem korrespondierenden Sulfoxid führen.

Bei Betrachtung des Massenspektrum der methylierten Mischung des 2-[3-(Methylsulfanyl)propano]-benzothiophen ist ebenfalls das Sulfoxid (261,037 amu) als intensivstes Signal erkennbar. Das methylierte Produkt (237,076 amu) ist hier gar nicht zu erkennen. Aufgrund einer Verunreinigung, deren Quelle nicht identifiziert werden konnte, ist das Spektrum dominiert von einer homologen Reihe von Signalen. Durch die akkurate Masse lassen sich dieser homologen Reihe Ionen des Typs $C_nH_{2n}ONa$ zuordnen. Der Ursprung dieser Verbindungen ist nicht bekannt.

Insgesamt lässt sich bei den untersuchten Dischwefelverbindungen mit zwei unterschiedlichen Schwefelfunktionalitäten eine reduzierte Stabilität gegenüber der Sulfoxidbildung beobachten. Dies ist eine mögliche Ursache für das Fehlen dieser

Verbindungsklasse bei bisherigen Untersuchungen von Erdölen mit Ladungsderivatisierung.

5.2 Schlussfolgerung

Es wurden verschiedene Arten Dischwefelverbindungen hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber der Ladungsderivatisierung untersucht. Während die rein aromatischen Substanzen größtenteils eine erfolgreiche einfache Methylierung erfuhren, erwiesen sich Dischwefelverbindungen mit zusätzlichem sulfidischen Schwefelatom als problematisch. Bei den üblicherweise genutzten Derivatisierungsbedingungen scheint bei diesen Substanzen verstärkt eine Oxidation zum Sulfoxid zu erfolgen. Dies kann als mögliche Ursache für das Fehlen bei der Analyse der Dischwefelverbindungen in Erdölen betrachtet werden.

Da die bisherigen Tests nur mit einzelnen Standards erfolgten, wird zusätzlich versucht, Realproben im Bezug auf Dischwefelverbindungen zu untersuchen. Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels angesprochen, lassen sich mit dem bisher verwendeten Verfahren Verbindungen mit unterschiedlichen Schwefelfunktionalitäten nicht hinreichend nach einer Vortrennung zurückgewinnen. Daher wird zunächst Variationen an der chromatographischen Trennung vorgenommen.

6 Erweiterung der Ligandenaustauschchromatographie

6.1 Hintergrund

Wie bereits in Kapitel 3.2 berichtet, ist man mithilfe von Ligandenaustauschchromatographie in der Lage, Interaktionen mit bestimmten Strukturmerkmalen von Verbindungen auszuüben und somit eine Abtrennung von anderen Substanzen zu erreichen. Im Fall der PASHs in Dieselfractionen hat sich eine stationäre Phase mit immobilisierten Palladiumionen bewährt. Aufgrund der einfachen Anwendbarkeit dieses Verfahrens, wird es als Basis genutzt, um weitere Verbindungen in die Trennung einbeziehen zu können.

Während die Isolierung von PASHs aus fossilen Treibstoffen mittels HPLC sich als Verfahren gut etabliert hat (vgl. Kapitel 3.2 a), weist diese Methode ein nicht zufriedenstellendes Verhalten gegenüber nichtaromatischer Schwefelverbindungen auf. Die Elution dieser Klasse gestaltet sich bisher als recht schwierig, da die Retention an Palladium sehr stark ist und mit bisher erprobten Laufmitteln keine zufriedenstellende Isolation möglich war. Aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen zeigt sich, dass alkoholischer Zusatz nicht in der Lage ist, die Koordinationsstellen ausreichend abzudecken. Um stärker komplexierte Verbindungen von der stationären Phase zu eluieren, benötigt man einen stärker konkurrierenden Zusatz. Sill berichtet bei dem Versuch, Stickstoffverbindungen mit Palladium auf Mercaptopropanokieselgel (*mercaptopropano silica gel*, MPSG) zu trennen ebenfalls von einer sehr starken Retention der verwendeten Amine, so dass die Elution mit verschiedenen Laufmittelzusätzen nicht erfolgreich war¹⁴². Aufgrund dieser starken Interaktion werden Versuche mit verschiedenen stickstoffhaltigen Laufmittelzusätzen durchgeführt, um die Elution der Sulfide zu bewirken.

Im Gegensatz zu dem gängigen instrumentellen Verfahren mit HPLC soll hier ein schnelles Trennverfahren mittels einfacher Säulenchromatographie oder Festphasenextraktion (*solid phase extraction*, SPE) entwickelt und erprobt werden. Dadurch können größere Probenmengen einfach aufgetrennt werden. Des Weiteren lassen sich auf diesem Weg Laufmittel testen, die mit den Arbeitsbedingungen des HPLC-Systems nicht vereinbar sind. Beispielsweise würde der in diesem Kapitel vorgestellte Laufmittelzusatz Ammoniak in dem Pumpensystem der HPLC entgasen.

6.2 Herstellung des funktionalisierten Kieselgels^x

Kieselgel für Säulenchromatographie (6 g, 230-400 mesh, Partikelgröße 40-63 μm) wird in 80 mL trockenem Toluol aufgeschlämmt und mit 20 mL Mercaptopropanotrimethoxysilan versetzt. Die Mischung wird 5 h unter Rückfluss erhitzt und das Kieselgel abfiltriert. Nach intensivem Waschen mit Toluol und Methanol erfolgt die Trocknung bei 50 °C im Trockenschrank.

Das Mercaptopropanokieselgel wird in ca. 50 mL Wasser aufgeschlämmt und mit 1 g Palladiumchlorid 3 h gerührt. Die Mischung wird abfiltriert und das Kieselgel erneut bei 50 °C getrocknet.

Eine Analyse des wässrigen Filtrates mittels Atomabsorptionsspektroskopie zeigte eine vollständige Aufnahme des Palladiums durch das hergestellte Mercaptopropanokieselgel (Pd-MPSG).

6.3 Elutionstest

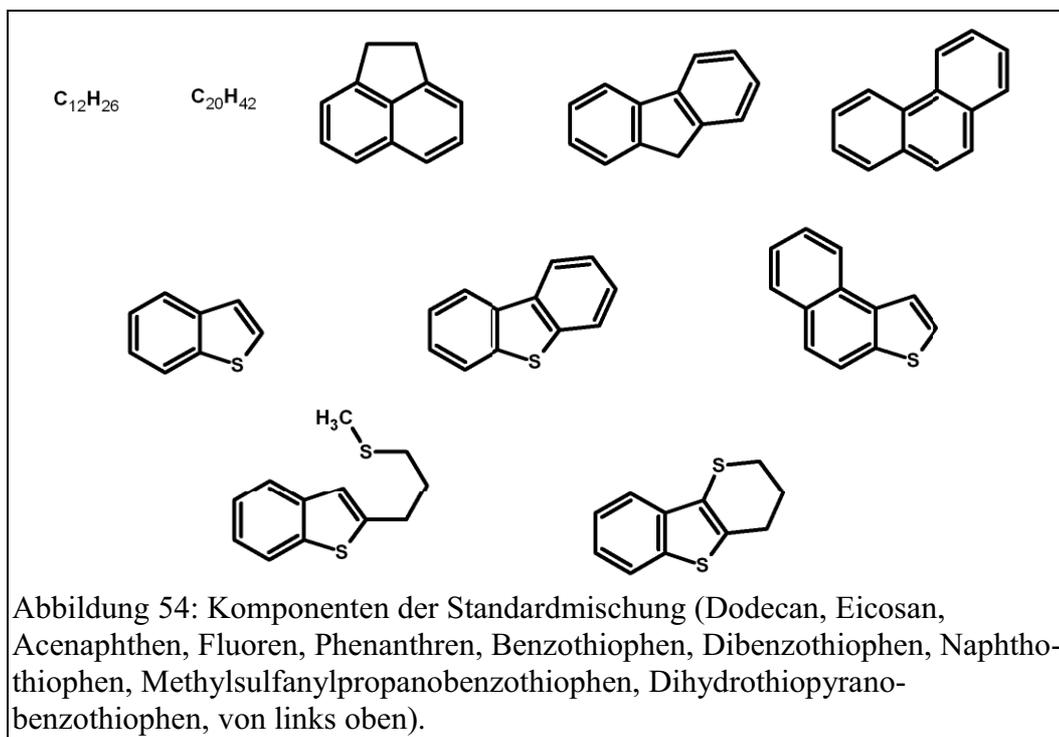
Um sehr stark an die stationäre Phase gebundene Verbindungen zu eluieren, wurden verschiedene Laufmittelzusätze erprobt. Hier wurde sich stark an den Elutionsmitteln orientiert, die für die Isolierung der PASHs genutzt wurden. Als Basis für die Laufmitteltests diente ein Cyclohexan/Dichlormethan-Gemisch in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen, dem verschiedene Zusätze zugefügt wurden.

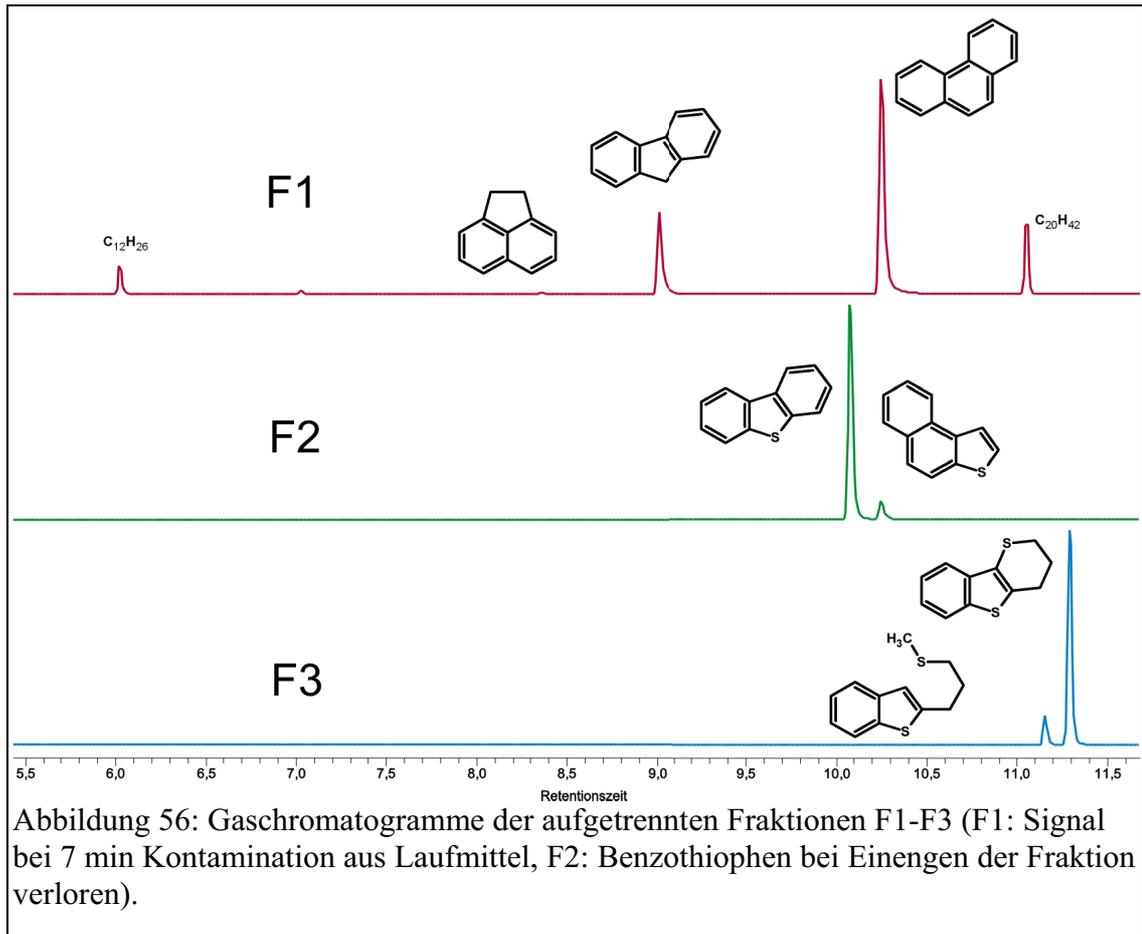
^x Die Synthese des Kieselgels findet nach einer leicht abgewandelten Vorschrift nach Sripada statt⁵⁸.

Es wurden verschiedene Amine wie Diethyl- und Triethylamin, sowie Pyrrol als Vertreter eines aromatischen Stickstoffheterocyclus und Morpholin als zusätzliche Verbindung genutzt. Die beiden späteren Verbindungen erwiesen sich jedoch sehr schnell als schlechte Wahl, da sie einen Siedepunkt besitzen, der weit über den Siedepunkten der übrigen Lösungsmittel liegt (Pyrrol ~130 °C, Morpholin 129 °C). Bei dem Entfernen dieser Lösungsmittelzusätze am Rotationsverdampfer können abhängig von der Art der zu analysierenden Probe Analytverluste nicht ausgeschlossen werden.

Um die Elutionskraft der stickstoffhaltigen Laufmittel zu testen, wird eine Standardmischung mit Vertretern unterschiedlicher Verbindungsklassen über funktionalisiertes Kieselgel in SPE-Kartuschen gegeben und mit verschiedenen Laufmitteln eluiert. Als Testsubstanzen sollten neben Sulfiden und PASHs auch gesättigte, sowie ungesättigte Kohlenwasserstoffe in der Mischung enthalten sein, damit die Testmischung eine möglichst große Ähnlichkeit mit Realproben aufweist.

Die Standardmischung besteht aus zehn Komponenten (vgl. Abbildung 54), die in Cyclohexan gelöst wurden. Hierbei handelt es sich lediglich um eine qualitative Lösung, mit der das Elutionsverhalten der Verbindungen bei unterschiedlichen Zusätzen zu der mobilen Phase getestet werden soll.





Wie in Abbildung 56 zu erkennen ist, lässt sich die Standardmischung hinsichtlich der Anwesenheit von Schwefel, sowie seiner chemischen Umgebung auftrennen. Es zeigt sich, dass selbst die stark retardierten Schwefelverbindungen durch den Zusatz von Stickstoffspezies eluierbar und von anderen Bestandteilen abtrennbar sind. Man ist somit in der Lage, aromatische Schwefelverbindungen von Sulfiden zu trennen und eine differenzierte Betrachtung beider Spezies durchzuführen.

Um die Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit der Methode zu testen, wird exemplarisch die Trennung an einem nichtentschwefelten Diesel erprobt. Es wurden drei Fraktionen nach der oben erläuterten Methode mit einem Diethylaminzusatz getrennt. Diese Fraktionen wurden mithilfe von GC-AED, sowie GC/MS untersucht.

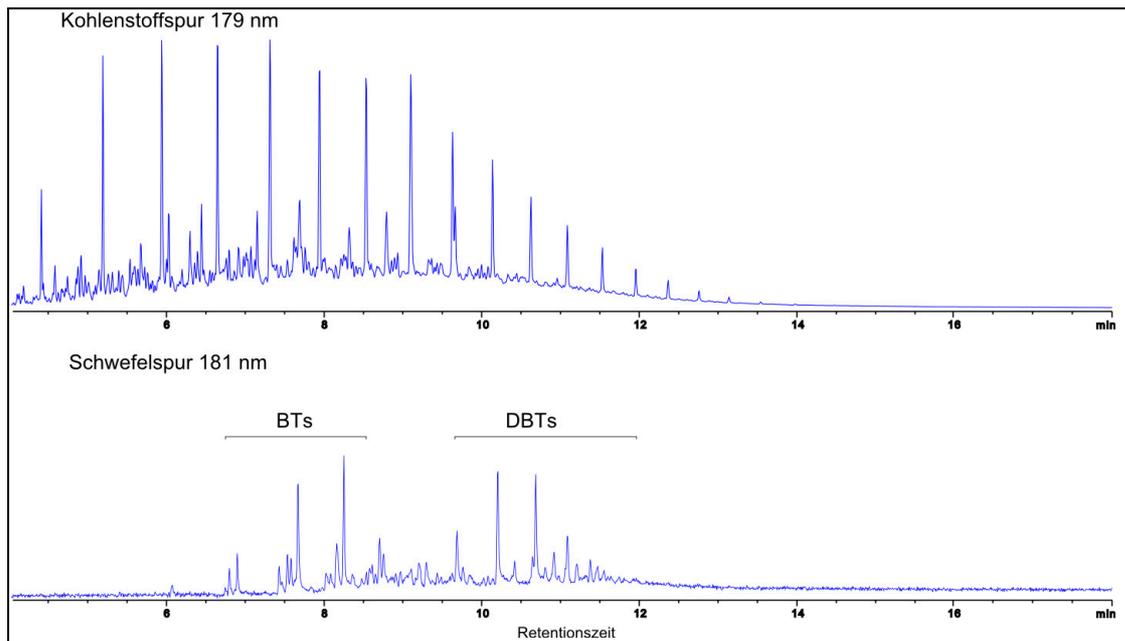


Abbildung 57: AED-Chromatogramm der Fraktion Pd1 eines nichtschwefelten Diesels (Münster, 1994); neben den Aliphaten und Aromaten ist ein Durchbruch der PASHs in der Schwefel Spur zu erkennen.

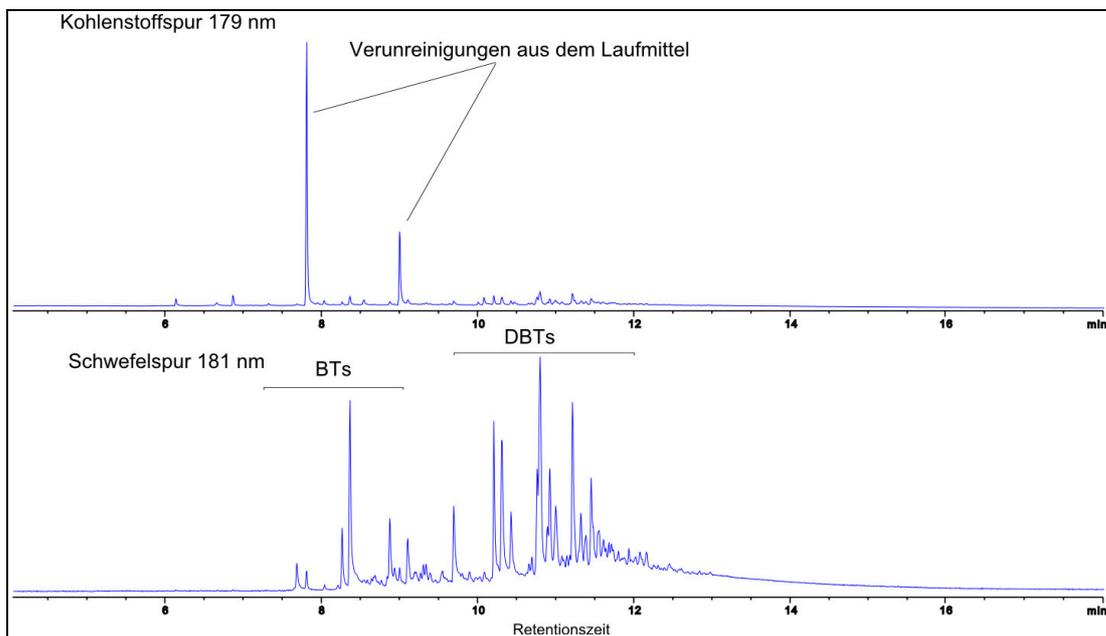
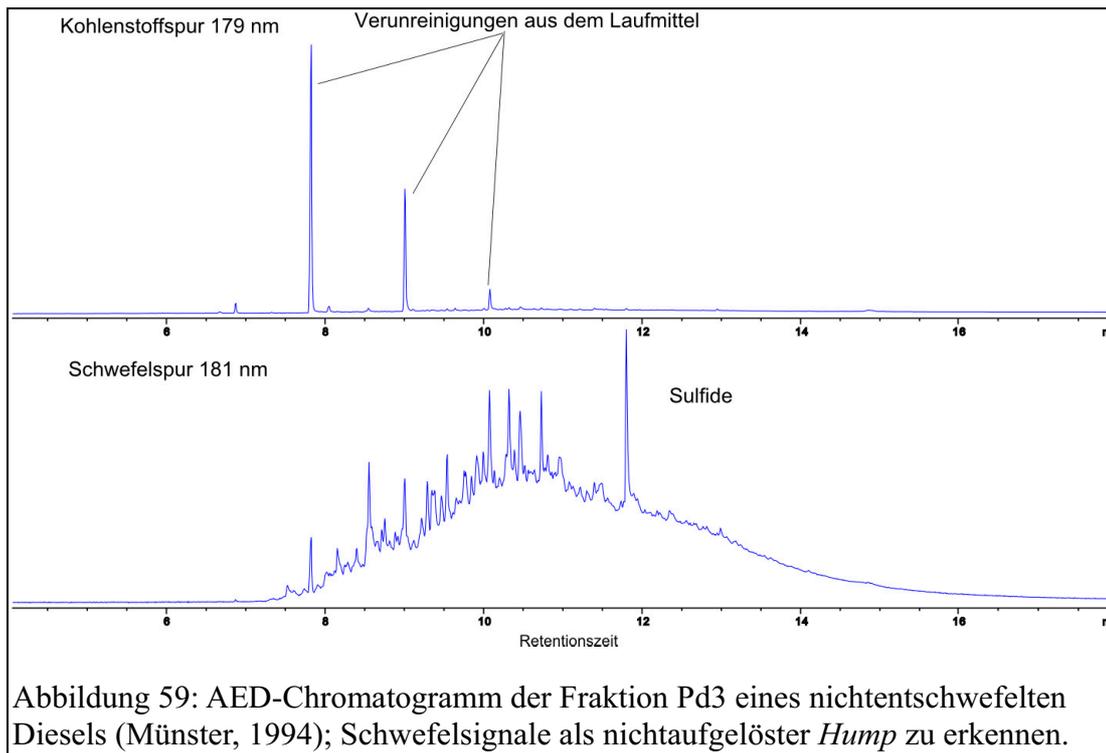


Abbildung 58: AED-Chromatogramm der Fraktion Pd2 eines nichtschwefelten Diesels (Münster, 1994); deutliche Kontaminationen durch Laufmittelverunreinigungen in der Kohlenstoffspur.



Bei Betrachtung der Chromatogramme erkennt man einen deutlichen Durchbruch der PASHs, besonders der Benzothiophene, in die erste Fraktion. Dies ließ sich durch Variation der Laufmittelmengen größtenteils beheben (vgl. Abschnitt 8.2). Die Messungen der Fraktionen 2 und 3 zeigen deutliche Signale von Verunreinigungen und Stabilisatoren in den Laufmitteln (Phenole als Antioxidantien, sowie Phthalate aus Kunststoffteilen). Durch die intensive Aufkonzentration der Eluate erwies sich eine sehr hohe Lösungsmittelqualität als unentbehrlich. Durch die Nutzung frisch destillierter Lösungsmittel ließ sich die Störung durch diese Verbindungen weitgehend beheben.

Man kann aber eine große Anzahl an Schwefelverbindungen in der dritten Fraktion erkennen. Die Retentionszeiten weisen keine Übereinstimmung mit den bekannten PASHs auf. Aufgrund der starken Retention wird von sulfidischen Verbindungen ausgegangen. Da die Probe höchstwahrscheinlich keine Entschwefelung erfuhr, ist diese leicht entschwefelbare Substanzklasse noch stark enthalten. Dieses Ergebnis legt nahe, dass eine erste erfolgreiche Isolation sulfidischer Schwefelverbindungen aus einer Realprobe erfolgen konnte.

Jedoch ergeben sich Probleme hinsichtlich der Stabilität der mit einem Aminzusatz versehenen Laufmittelmischungen. Nach ungefähr einem Tag trüben sich die Lösungen und es fällt ein weißer Feststoff aus, dessen Identität nicht vollständig geklärt werden konnte. Des weiteren ergaben sich Komplikationen bei der Aufkonzentration der betreffenden Eluate. Hier zeigte sich erneut ein weißer Niederschlag, der die Messbarkeit der Lösungen erschwerte und zu Inhomogenität führen kann.

Generell ist die Anwendung des Stickstoffzusatzes eine vielversprechende Erweiterung der bestehenden Methodik. Daher wird die grundsätzliche Vorgehensweise weiter verfolgt und die mobilen Phasen hinsichtlich der Stabilität und der feineren Auftrennung optimiert.

Da die Stabilitätsprobleme bei den erwähnten Zusätzen von Aminen auftraten, wurden Versuche angestellt, Stickstoffverbindungen in einer anderen Form der mobilen Phase zuzuführen. Eine recht einfache Methode ist die Zugabe von Ammoniak zu der Lösung. Es ist flüchtig genug, um sich später schnell entfernen zu lassen und sollte eine ausreichende Elutionskraft besitzen. Problematisch ist die unzureichende Löslichkeit von Ammoniak in Cyclohexan und Dichlormethan, so dass ein weiteres Lösungsmittel verwendet werden muss. Da Alkohole ein großes Lösungsvermögen für Ammoniak besitzen, wurden zunächst Versuche mit Methanol durchgeführt, jedoch stellt sich hier das Problem der mangelnden Mischbarkeit mit Cyclohexan, so dass alternativ Isopropanol erprobt wurde.

Für die abgeänderte Methode wird als drittes Laufmittel eine Mischung von Cyclohexan/Dichlormethan 2:1 mit einem Zusatz von 1,5 % ammoniakgesättigtem Isopropanol^{xi} genutzt. Um die Vollständigkeit der Elution zu überprüfen, wurde bei verschiedenen Proben eine weitere Fraktion bestehend aus der gleichen Mischung gesammelt. Diese enthielt neben den bekannten Verunreinigungen aus den Lösungsmitteln keine detektierbaren Signale im GC-AED oder GC/MS. Daher kann von einer vollständiger Elution ausgegangen werden.

^{xi} Für die Sättigung des Alkohols wird Ammoniak für eine definierte Zeit durch die Flüssigkeit geleitet. Die Lösung wird schnell luftdicht verschlossen und nur kurz für die Entnahme geöffnet

Mit dieser Modifikation der LEC-Methode ist es möglich, schnelle Trennungen mit größeren Substanzmengen in kurzer Zeit durchzuführen. So fand die entwickelte Methode Anwendung bei der Auftrennung von 5 mL Diesel innerhalb eines Tages in die drei Fraktionen Kohlenwasserstoffe, PASHs und Sulfide¹⁴³. Eine vergleichbare Trennung hätte mit der bisher etablierten Technik unter erhöhtem Lösungsmittelverbrauch mehrere Tage gedauert. Durch die verbesserte Methode wurde es ermöglicht, die Schwefelverbindungen nach Methylierung mittels Kapillarelektrophorese aufzutrennen und zu untersuchen.

Die so entwickelte Methode wird auf unterschiedlichen Proben angewandt und die Fraktionen in Abhängigkeit der Probennatur näher untersucht. Während Rohölproben, die nur noch begrenzt gaschromatographisch untersucht werden können, mittels FT-ICR-MS analysiert werden, erfolgt die Untersuchung der Gasöle mit GC-AED und GC-MS.

7 Analytik von Rohölen

Die chromatographische Auftrennung von Rohölen in unterschiedliche Stoffklassen, sowie die anschließende massenspektrometrische Untersuchung hat sich als Werkzeug zur Analyse dieser teilweise schwerflüchtigen Verbindungen bewährt (vgl. Kapitel 3.2 b).

Da die fragmentierungsfreie Massenspektrometrie keine strukturellen Unterschiede bei gleicher Summenformel aufdecken kann, ist die Anwendung einer chromatographischen Fraktionierung vor der Messung unerlässlich. Während die Isolierung der PASHs durch LEC mit immobilisiertem Palladium schon in mehreren Arbeiten behandelt wurde, erwies es sich bislang als sehr schwierig, sulfidische Verbindungen gezielt zu untersuchen. Durch die Nutzung stickstoffhaltiger Eluenten ist die gezielte Betrachtung und die Differenzierung der Sulfide von den PASHs eine neue Option. Neben der Betrachtung reiner Sulfide ist auch die Untersuchung der Rohöle auf Dischwefelverbindungen mit „gemischter Aromatizität“ eine Möglichkeit, die mit reiner Massenspektrometrie nicht durchführbar ist.

Um das Vorkommen und die Art der sulfidischen Verbindungen zu betrachten, werden zwei Proben wie in Kapitel 6 beschrieben über Pd-MPSG aufgearbeitet. Die Fraktionen werden methyliert und an einem FT-ICR-MS am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d.R. vermessen.

7.1 Probenvorbereitung

Das Rohöl wird ohne weitere Vorbereitung für die Trennung über Pd-MPSG eingesetzt. Für die kontrollierte Aufgabe erfolgt lediglich eine Adsorption der Probe auf Aluminiumoxid.

Auf 100 mg Aluminiumoxid werden 50 mg Rohöl aufgegeben und mit wenig Dichlormethan und Pentan aufgeschlämmt. Die Lösungsmittel werden entfernt und das Trägermaterial in eine Schwerkraftsäule (8 mm ID) mit 1 g Pd-MPSG (in CH eingeschlämmt) gerieselte. Es folgt die Elution mit den in Kapitel 6 ermittelten Laufmitteln. Zunächst werden die Kohlenwasserstoffe mit 20 mL CH/DCM 9:1 eluiert (Pd1). Durch den Zusatz von 0,5 % IP zu 40 mL CH/DCM 2:1 lassen sich die Pd-Komplexe der PASHs lösen (Pd2). Die Fraktion der sulfidischen Verbindungen Pd3 erhält man durch den Einsatz von ammoniakgesättigten IP (1,5 %) zu 75 mL CH/DCM 2:1. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in ca. 2 mL 1,2-Dichlorethan (DCE) aufgenommen. Nach der Zugabe von 50-75 mg Silbertetrafluoroborat und 75 µL Iodmethan werden die Gefäße mit 2 mL DCE aufgefüllt, mit Aluminiumfolie lichtdicht verpackt und 48 h gerührt. Der Niederschlag des Silberiodids wird abfiltriert, mit DCM gewaschen und das Filtrat auf 2 mL aufkonzentriert und so für die Messung vorbereitet.

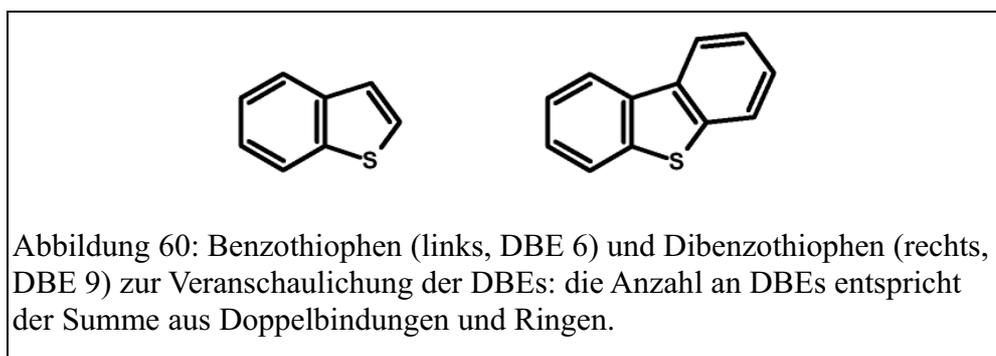
7.2 Datenauswertung

Um die großen Datensätze, die bei der Analyse von Rohölen entstehen, verarbeiten zu können, werden die massenspektrometrischen Daten so bearbeitet, dass eine statistische Datenauswertung möglich ist⁷³.

Die Rohdaten aus der Massenspektrometrie werden zunächst in eine andere Skalierung transformiert, um über den Massendefekt, also die Abweichung der akkuraten Masse von der Nominalmasse, Informationen über die Spezies und den Wasserstoffmangel der Verbindungen zu erhalten. Diese Transformation aus der IUPAC Massenskala in die Kendrick-Massenskala^{xii} erfolgt durch die Einrechnung eines Faktors $14/m_{IUPAC}(CH_2)$. Durch die Betrachtung einer Methylenheit als Grundbaustein der Verbindungen wird die Betrachtung homologer Reihen, die sich durch verschiedene aliphatische Ketten unterscheiden sehr vereinfacht. Für die Ermittlung der Spezies wird die Beziehung des Kendrickmassendefektes (KMD), der sich aus der Differenz der Kendricknominalmasse (KMD) und der akkuraten Masse berechnet, und dem Wasserstoffdefizit ausgenutzt.

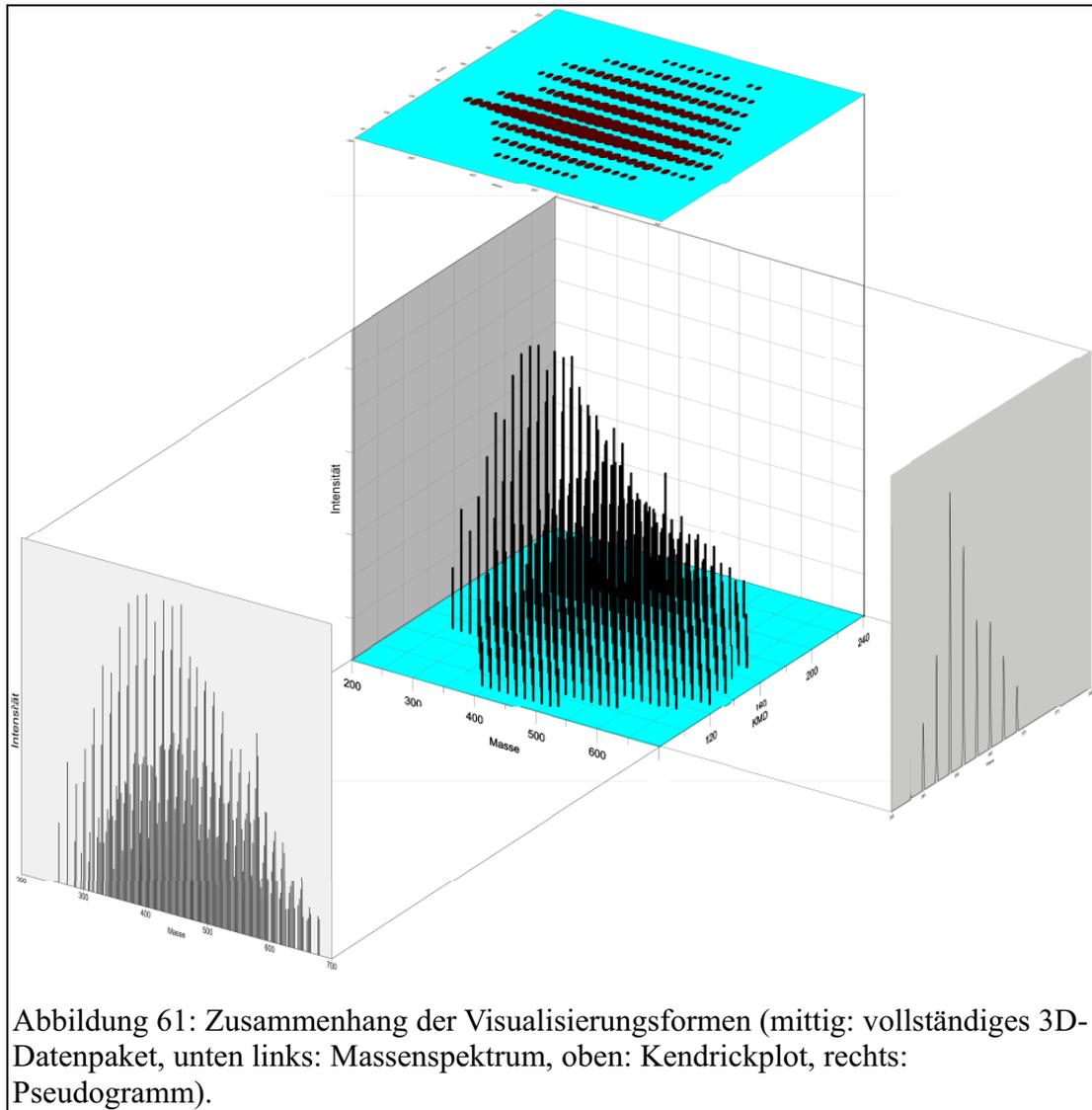
^{xii} Die Masse eines ¹²C-Isotops beträgt genau 12,0000 Masseneinheiten, während die Basis für Kendrickmassen durch $m(CH_2) = 14,0000$ amu festgelegt ist.

Die direkte Abhängigkeit dieser Werte erlaubt eine einfache halbautomatisierte Auswertung der großen Datenmengen. Eine beispielhafte Berechnung des Massendefektes, sowie das praktische Vorgehen ist in Kapitel 11.1 zu finden. Das Ergebnis der Transformation sind Kendrickplots, in denen man die Doppelbindungsäquivalente^{xiii} einer Spezies gegen ihre Masse aufträgt.

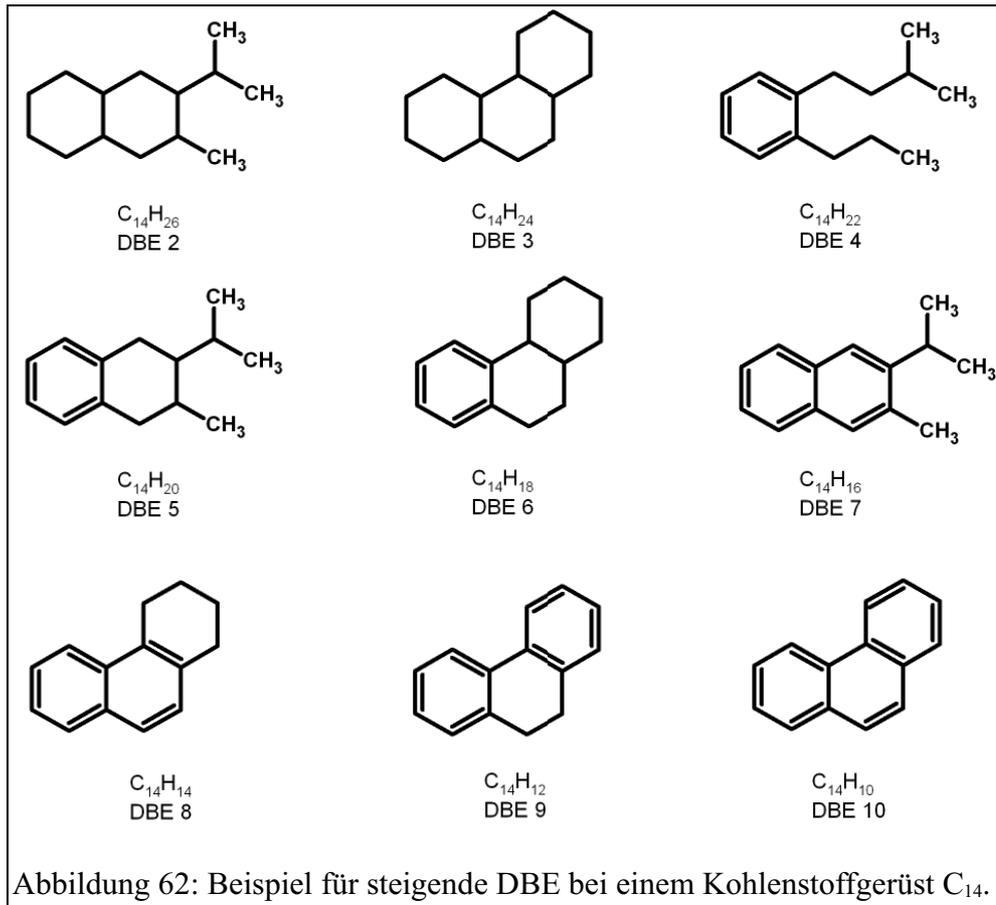


Um die Intensität der aufgetragenen Datenpunkte zu verdeutlichen, wird hierzu im Allgemeinen die Darstellung in Form eines Blasendiagrammes gewählt. Im Falle der untersuchten Proben zeigt sich immer noch eine recht hohe Komplexität, weswegen eine weitere Transformation in sogenannte Pseudogramme vorgenommen wird. Dieses Konzept nach Panda ist eine andere Visualisierungsform, die graphisch einem Gaschromatogramm ähnelt⁶³. Mit ihr ist es möglich, direkt die Intensitäten innerhalb einer Untergruppe von Verbindungen zu vergleichen. Während Panda so die Massenverteilung einzelner Doppelbindungsäquivalente untersuchte, kann man durch eine andere Orientierung Verschiebungen und Dominanz bestimmter DBEs hervorheben.

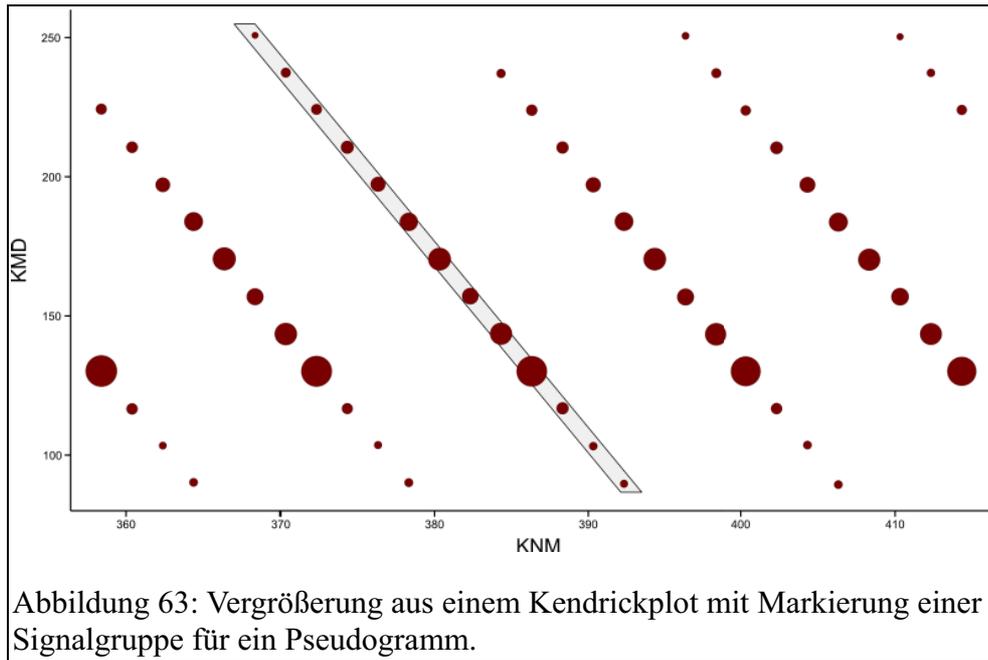
^{xiii} Doppelbindungsäquivalente drücken die Menge an H₂ aus, die formal notwendig ist, um ein vollständig gesättigtes System ohne Ringe zu erzeugen.



Betrachtet man Abbildung 61 erkennt man den Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen Visualisierungsformen. Das einfache Massenspektrum (Masse gegen Intensität, unten links) wird durch die Kendricktransformation um die Dimension der Doppelbindungsequivalente erweitert. In der Aufsicht auf den „Datenkubus“ erhält man den Kendrickplot (DBE gegen Masse, oben). Für eine höhere Übersichtlichkeit lassen sich die Daten auch von der bisher nicht betrachteten Seite darstellen. Man erhält einen graphischen Zusammenhang zwischen den DBEs und der Intensität für ein sehr enges Massenfenster (Abbildung 61, rechts). Aufgrund des Verlustes eines Äquivalentes H_2 zwischen einzelnen DBEs erhöht sich die Masse bei steigendem Sättigungsgrad.



In Abbildung 62 ist eine Beispielreihe von Verbindungen mit DBEs von 2 bis 10 abgebildet, die in einem Pseudogramm in einem Massenbereich um 190 amu zusammengefasst werden können. Aufgrund der durch den Wasserstoffverlust sinkenden Masse verlaufen die Segmente nicht senkrecht zur Massenachse (vgl. Abbildung 63).



Anhand der neuen Darstellungsform ist es vereinfacht möglich, die relativen Intensitäten zu begutachten und eine Abschätzung der einzelnen DBEs vorzunehmen.

7.3 Proben

Es wurden zwei Rohöle unterschiedlicher Herkunft untersucht. Neben dem arabischen Schweröl Arabian Heavy (2.9 % Schwefel, Saudi Aramco, Saudi Arabien) wurde auch ein ägyptisches Rohöl (2.65 % Schwefel, Ageba Petroleum Company, Ägypten) analysiert.

a Arabian Heavy

Vergleicht man die Massenspektren von PASH- und Sulfidfraktion, ist eine definierte Betrachtung der Unterschiede aufgrund der hohen Komplexität der Proben in dieser zweidimensionalen Darstellung schwierig zu bewerkstelligen.

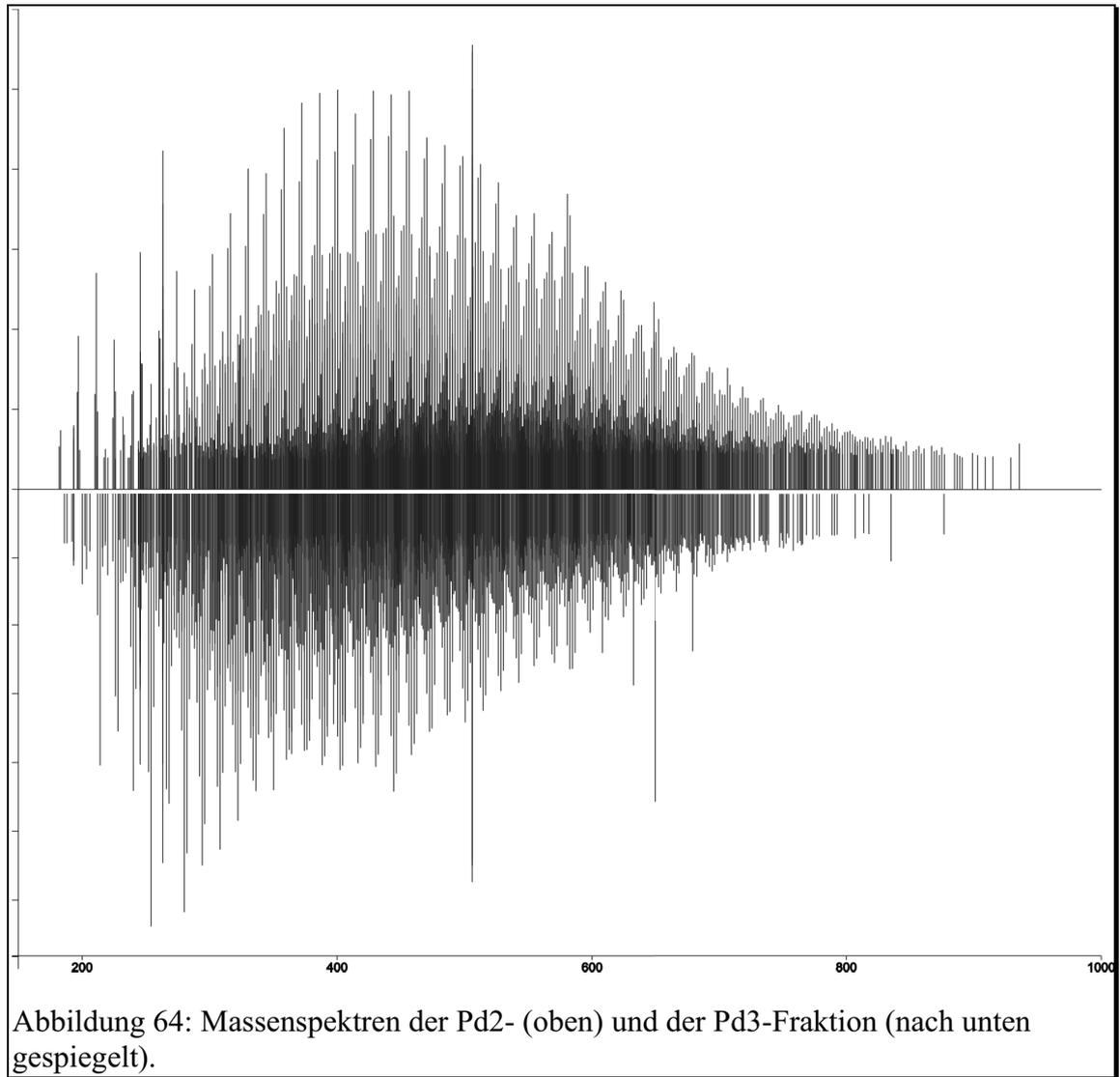
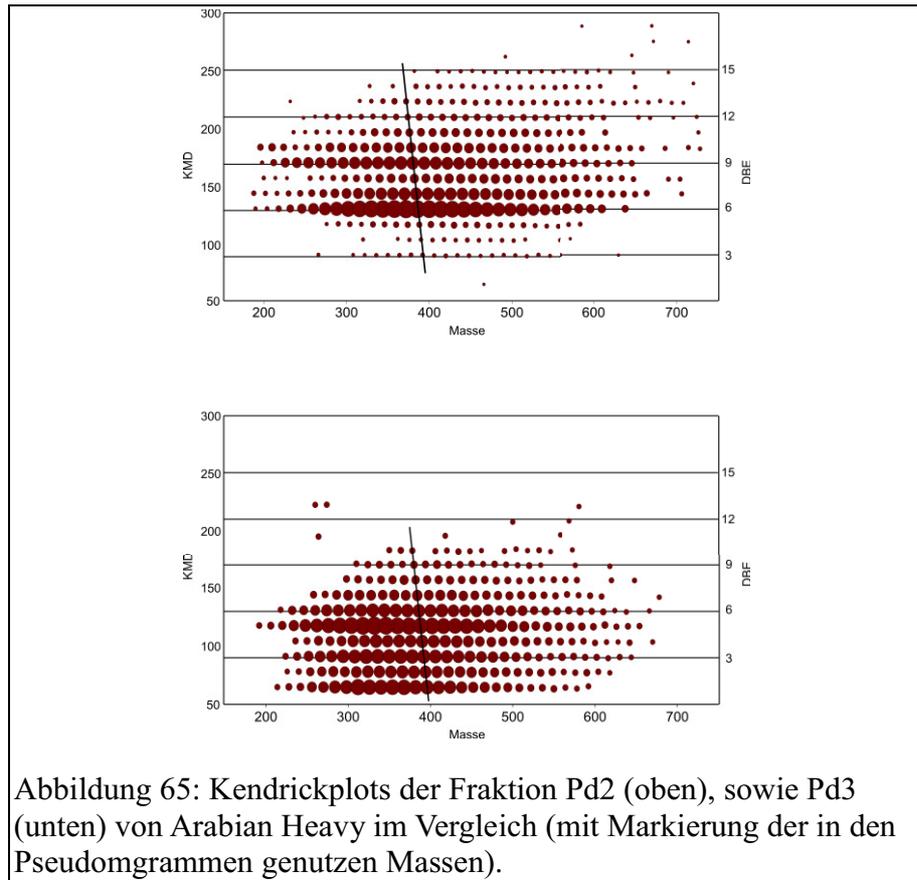
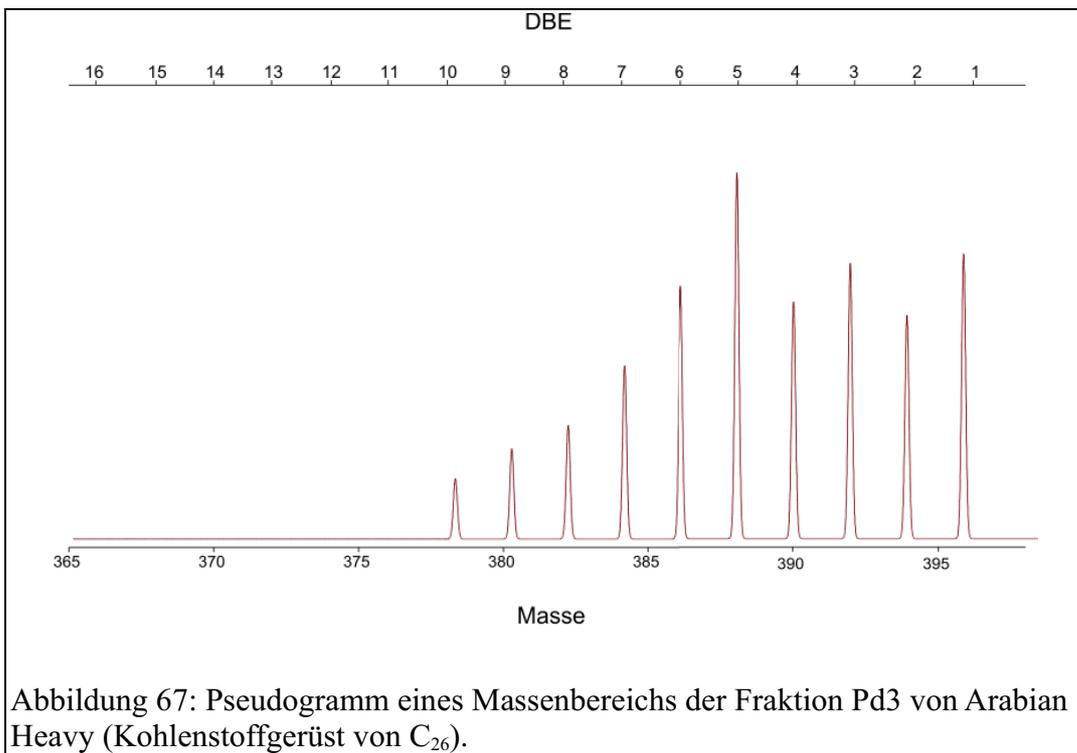
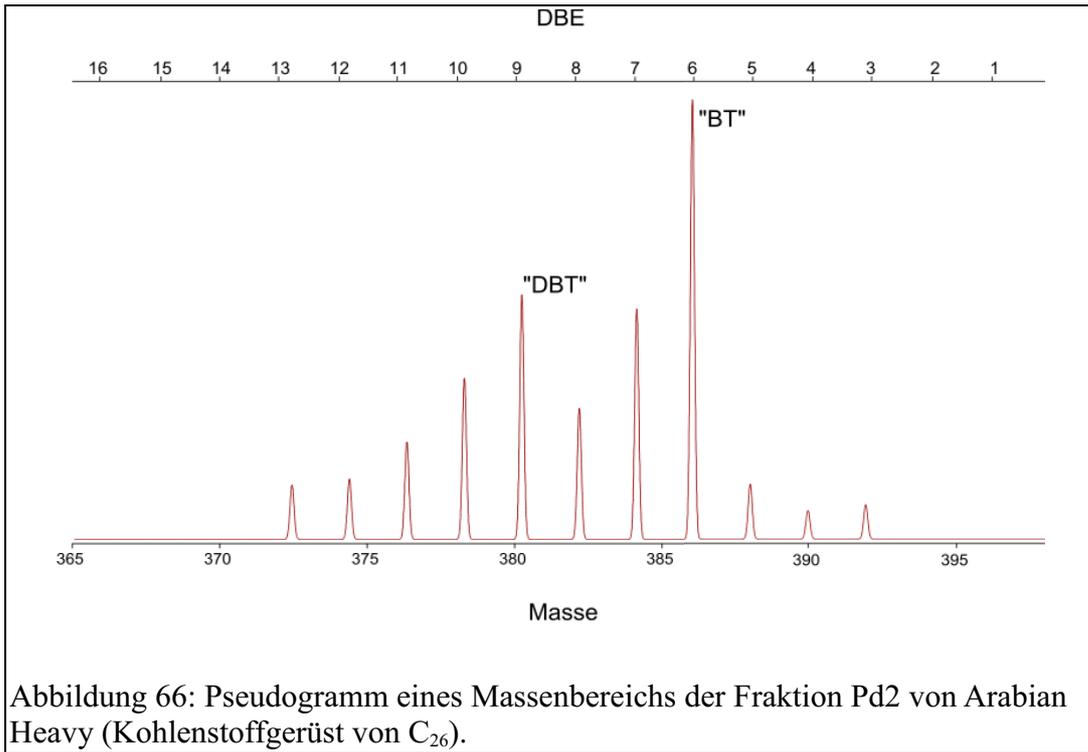


Abbildung 64: Massenspektren der Pd2- (oben) und der Pd3-Fraktion (nach unten gespiegelt).

Durch die Transformation in die Kendrick-Massenskala und die Einordnung in die einzelnen Spezies, kann die Übersichtlichkeit der Spektren deutlich erhöht werden.



Anhand der Kendrickplots kann eine deutliche Verschiebung des Schwerpunktes der Doppelbindungsäquivalente zu niedrigen Werten in der Sulfidfraktion erkannt werden. Jedoch ist für eine Aussage über die relativen Intensitäten die Anwendung von Pseudogrammen unerlässlich.

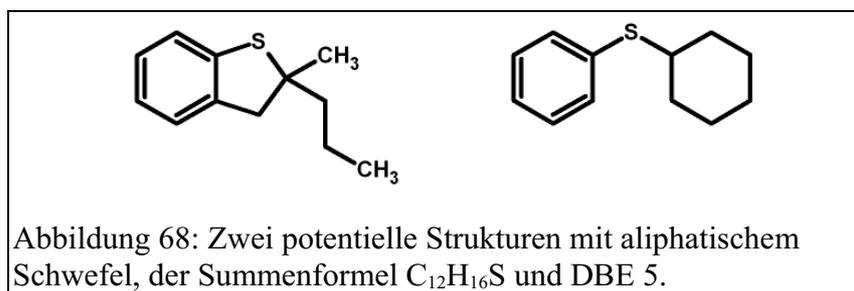


Während im Pseudogramm der PASH-Fraktion eine klare Dominanz der Benzothiophen- (DBE 6) und der Dibenzothiophengruppe (DBE 9) zu erkennen ist, wird

auch in dieser Darstellungsform im Vergleich mit der dritten Fraktion die Verschiebung zu geringeren Wasserstoffdefiziten deutlich.

Wie aus Abbildung 67 zu entnehmen ist, dominieren bei den aliphatischen Schwefelverbindungen die DBE 5, sowie DBE 1 und 3.

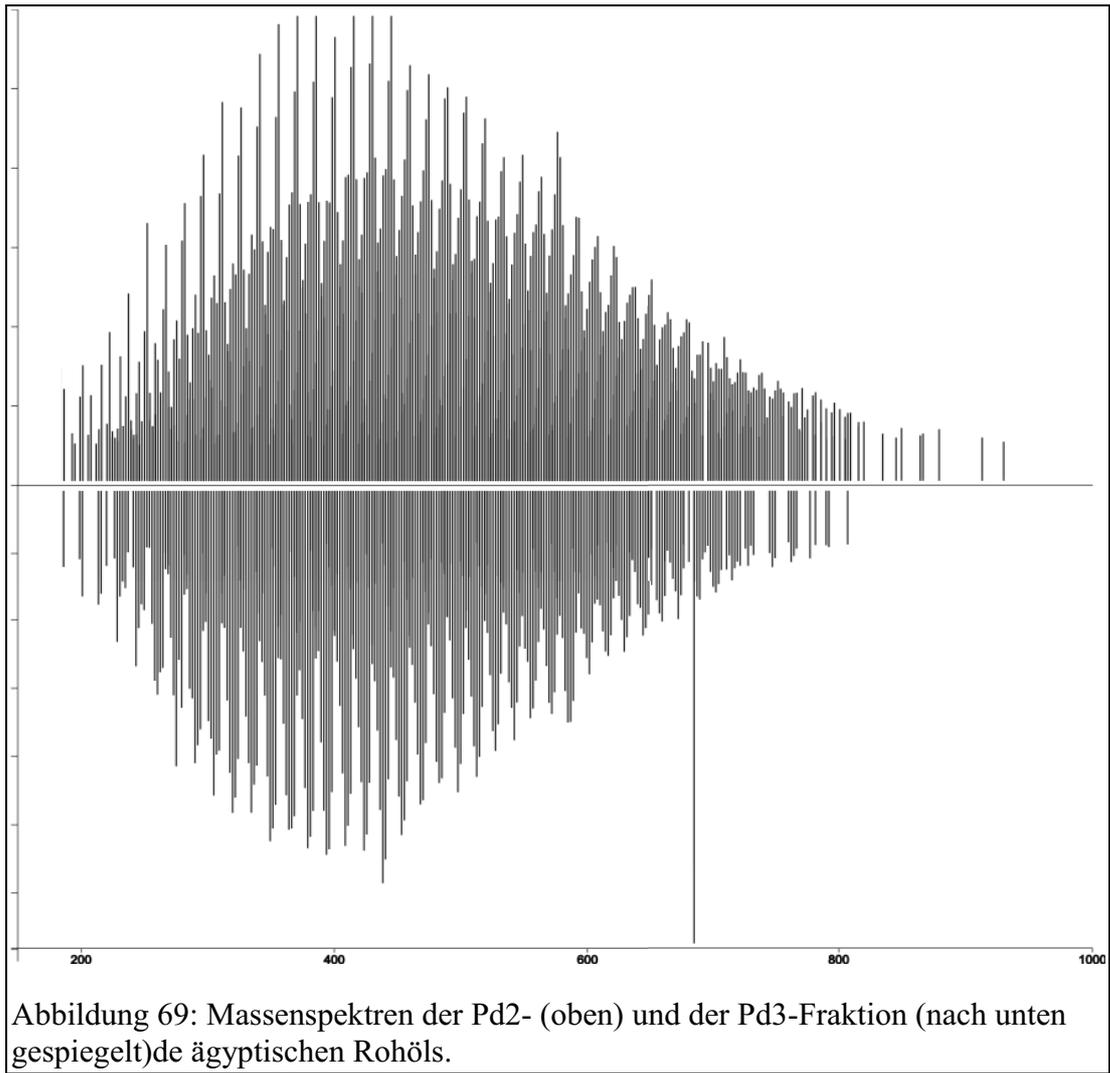
Als mögliche Strukturen für ein DBE von fünf kommen viele verschiedene Möglichkeiten in Frage, die sich allein durch die Kombination der angewandten Chromatographie und Massenspektrometrie nicht weiter aufklärbar sind.



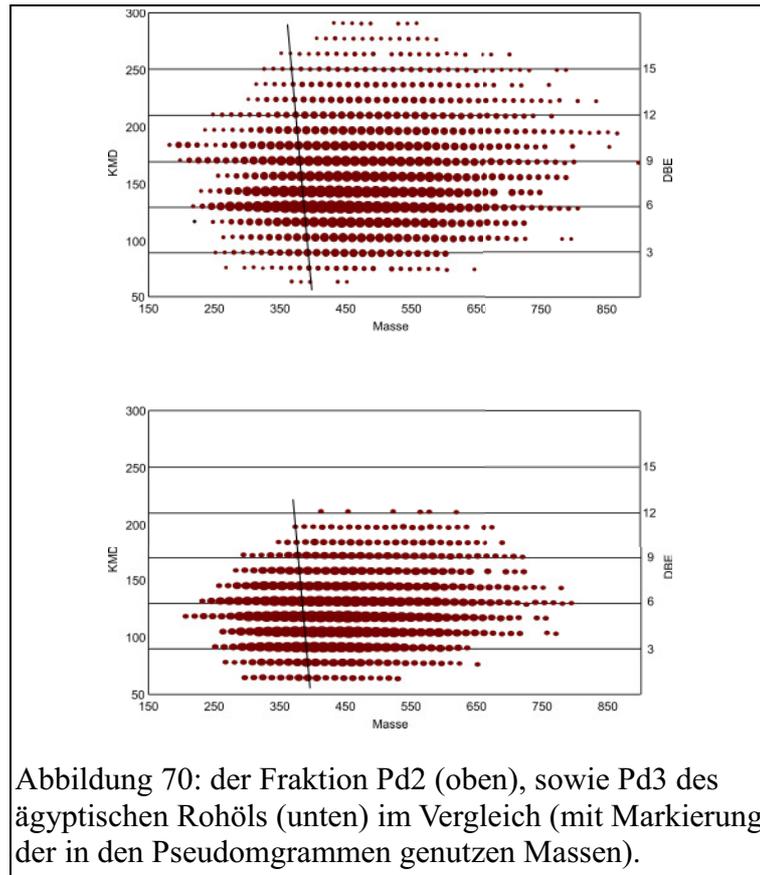
Niedrigere Wasserstoffdefizite können bei der genutzten Vortrennung eigentlich nur durch gesättigte Ringe realisiert werden. Zwar ließe sich ein DBE von drei auch durch eine thiopenische Einheit erklären, jedoch sind nichtkondensierte thiopenische Systeme nicht methylierbar und weisen noch schwächere Interaktionen mit der LEC-Phase auf als die PASHs. Daher ist die Annahme begründet, dass es sich hier um vollständig gesättigte Ringe handelt. Über die Einbindung des Schwefels innerhalb oder außerhalb der Ringe lässt sich jedoch keine Aussage machen. Ähnlich sieht es bei Verbindungen mit DBE 1 aus. Hierbei ist nur die Anwesenheit eines gesättigten Ringes als Erklärung möglich. Ob es sich hierbei um ein Cyclohexylring mit separater Sulfidgruppe oder um ein Thian handelt, ist rein spekulativ.

b Ägyptisches Rohöl

Ein ähnliches Verfahren wie bei dem arabischen Schweröls wird auch mit dem ägyptischen Öl durchgeführt. Auch hier ist keine Auswertung anhand der reinen Massenspektren möglich.



Die Ähnlichkeit der beiden Fraktionen erscheint an dieser Stelle noch deutlich höher als die der Fraktionen des zuvor diskutierten Schweröls untereinander. Ohne die Umformung in eine andere Form lassen sich keine Unterschiede zwischen den Fraktionen ausmachen.



Auch die Kendrickplots weisen eine relativ hohe Vergleichbarkeit auf. Man erkennt wieder eine Intensivierung der geringeren DBEs und die vollständige Abwesenheit hoher Wasserstoffdefizite. Generell verteilen sich die Massen bei den Sulfiden auf deutlich weniger DBE als bei den PASHs, jedoch ist die absolute Menge der Sulfide auch geringer. Um eine genauere Aussage über die Intensitätsverhältnisse treffen zu können, werden auch aus diesen Daten Pseudogramme erzeugt.

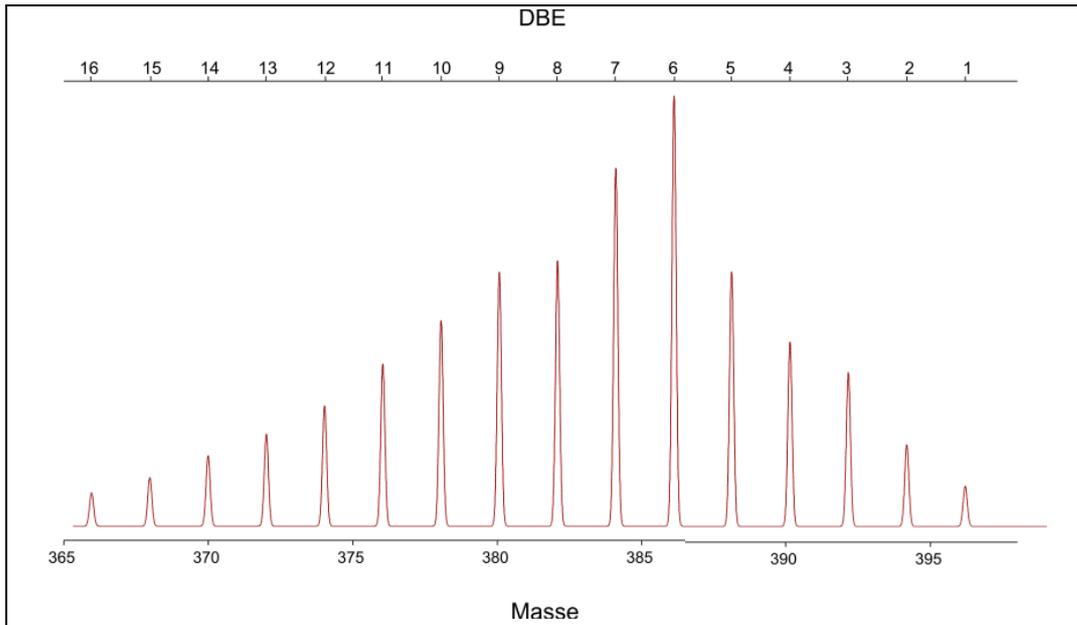


Abbildung 71: Pseudogramm eines Massenbereichs der Fraktion Pd2 des ägyptischen Rohöls (Kohlenstoffgerüst von C_{26}).

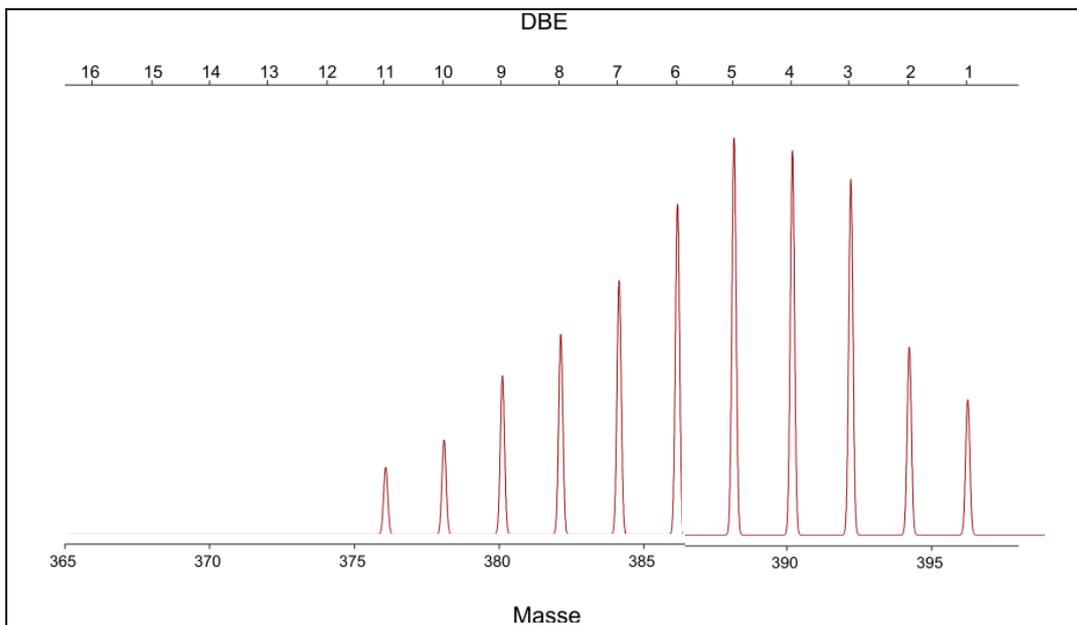


Abbildung 72: Pseudogramm eines Massenbereichs der Fraktion Pd3 des ägyptischen Rohöls (Kohlenstoffgerüst von C_{26}).

Ähnlich wie bei dem arabischen Schweröl erkennt man hier wieder die Dominanz der Verbindungen mit niedrigeren DBEs, jedoch in anderer Ausprägung. Erneut sieht man die erhöhten Intensitäten von Sulfiden mit DBE 4 und 5 in der dritten Fraktion.

Vollständig gesättigte Systeme mit einem oder zwei Ringen scheinen nur in sehr geringem Maße präsent zu sein, Verbindungen mit DBE 1 und 2 erscheinen in nur in geringer Intensität.

Aus den Ergebnissen der untersuchten Realproben kann man davon ausgehen, dass die vorhandenen Sulfide insgesamt einen deutlich geringeren Aromatisierungsgrad besitzen, als es bei den PASHs der Fall ist. Eine Gefahr bei dieser Aussage ist jedoch die trotz umfangreicher Forschung hohe Unkenntnis über den Umfang der Verbindungsklassen im Rohöl und ihre Eigenschaften auf der verwendeten Phase. Auch wenn das Elutionsverhalten einzelner Referenzsubstanzen erprobt werden kann, ist die Komplexität und Vielseitigkeit der Realprobenmischung zu hoch, um die Trenneigenschaften auf nur eine Gruppe zu reduzieren.

Dischwefelverbindungen

Anhand der gewonnenen massenspektrometrischen Daten wurde auch die Präsenz von Dischwefelverbindungen in den untersuchten Proben überprüft. Allerdings zeigten sich in keiner Probe konkret auftretende Signale und Massen, die auf die Anwesenheit dieses Verbindungstyps schließen ließe. Ein möglicher Grund geht aus Kapitel 6 hervor.

Bei der Auswertung der Massenspektren zeigten sich zwar einzelne Signale, die mit Dischwefelverbindungen rein numerisch in Einklang zu bringen wären. Jedoch wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um Artefakte handelt, die aufgrund der großen Ähnlichkeit der Massendefekte von Verbindungen mit einem, bzw. zwei Schwefelatomen hervorgerufen werden (vgl. hierzu Anhang 11.1, S 104). Es finden sich keine homologen Reihen, nur stark vereinzelt Signale. Die Anwesenheit diskreter Verbindungen im Gegensatz zu homologen Reihen ist in Rohölen äußerst unwahrscheinlich, wodurch die These der Artefakte gestützt wird.

8 Anwendung der Methode auf Diesel- und Heizölproben

Die Isolierung von Verbindungen, die bislang während der Aufarbeitung verloren gingen und sich so der Analyse entzogen, kann einen großen Informationsgewinn hinsichtlich der Identifizierung neuartiger Komponenten bedeuten. Besonders wenn man sich tiefentschwefelten Dieselproben zuwendet, zeigt sich die Notwendigkeit der Analyse nichtaromatischer Schwefelverbindungen, da hier der relative Anteil dieser Substanzen an dem Gesamtschwefelgehalt der Probe eine nicht zu vernachlässigende Dimension annehmen kann. Laut Charrié-Duhaut et al. können diese Substanzen zu der dominierenden Verbindungsklasse in tiefentschwefelten Dieseln werden⁴².

Aufgrund der Möglichkeiten, weitere Informationen über Schwefelverbindungen in tiefentschwefelten Dieseln und Heizölen zu gewinnen, werden Proben unterschiedlichen Entschwefelungsgrades aufgearbeitet. Anschließend werden die Fraktionen besonders mit Fokus auf die bisher nicht analysierbare Sulfidfraktion untersucht.

Es standen verschiedene Probenarten zur Verfügung. Neben kommerziell erhältlichen Dieselproben standen verschiedene Heizöle aus experimentellen Entschwefelungsstudien zur Verfügung. Letztere wurden vom Oel-Waerme-Institut, Herzogenrath, bereitgestellt.

8.1 Probenaufarbeitung

Die Aufarbeitung erfolgt anlehnend an die in Kapitel 6.3 bereits beschriebene Methode.

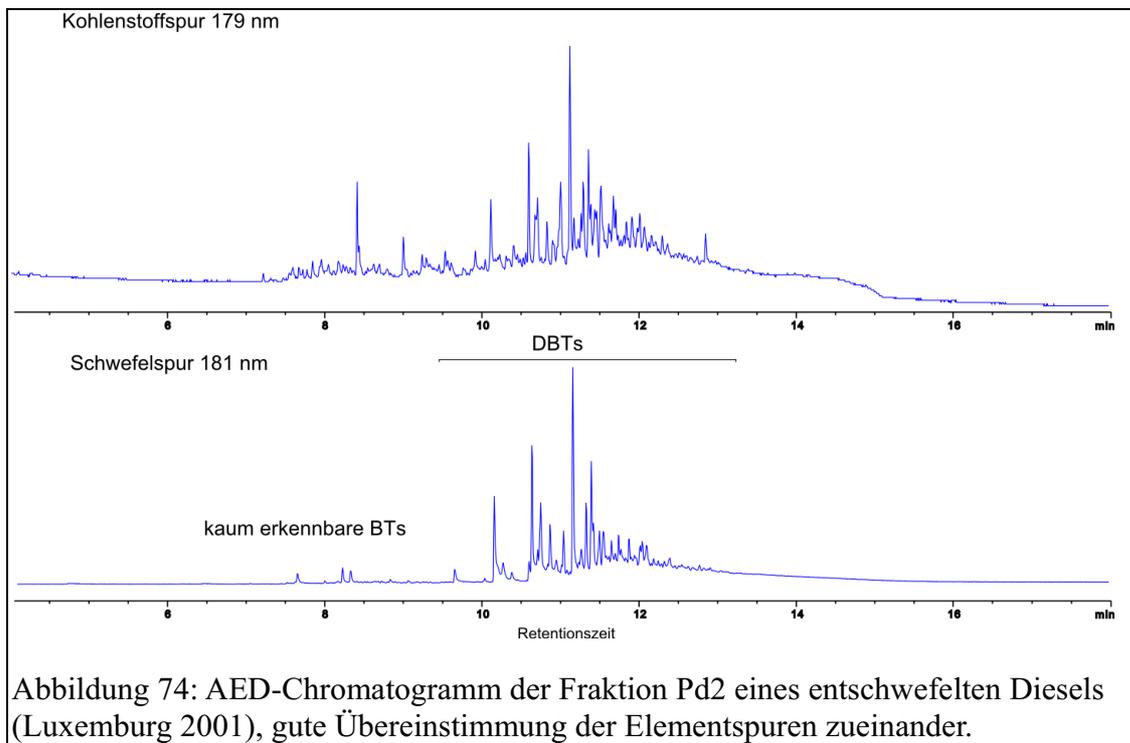
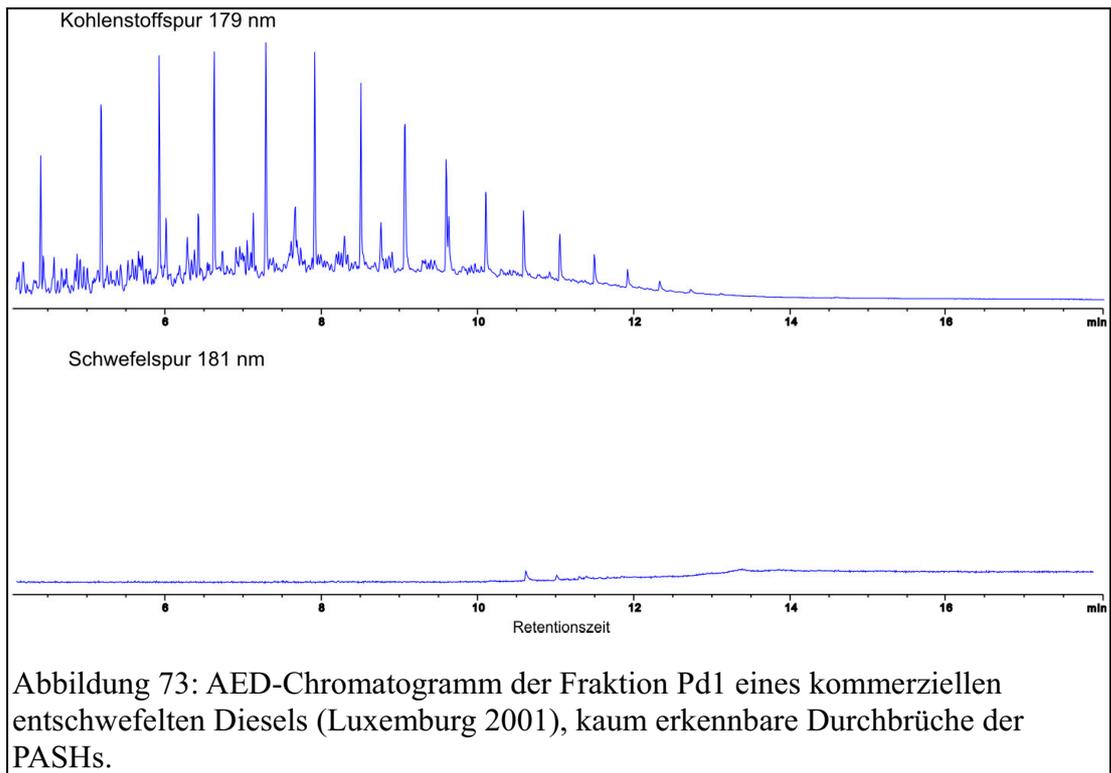
Auf eine Schwerkraftsäule (8 mm ID) mit 1,5 g Pd-MPSG (in CH eingeschlämmt) werden 150 μ L der Probe direkt aufgegeben. Es folgt die Elution mit den in Kapitel 6

erprobten Laufmitteln. Zunächst werden die Kohlenwasserstoffe mit 20 mL CH/DCM 9:1 eluiert (Pd1). Als zweite Fraktion nutzt man zur Elution der PASHs 40 mL einer Mischung von 40 mL CH/DCM (2:1) mit 0,5 %igen Zusatz von Isopropanol (IP)(Pd2). Das dritte Laufmittel besteht aus 75 mL CH/DCM (2:1) mit 1,5 % ammoniakgesättigtem IP (IP/NH₃)(Pd3). Fraktionen Pd2 und Pd3 werden am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von ca. 100 - 200 µL eingengt und gaschromatographisch vermessen. Die Analyse erfolgt sowohl mit element- als auch mit massenselektiver Detektion. Hierzu wurden neben dem Atomemissionsdetektor ein Ionenfallen-Massenspektrometer verwendet.

8.2 Auswertung

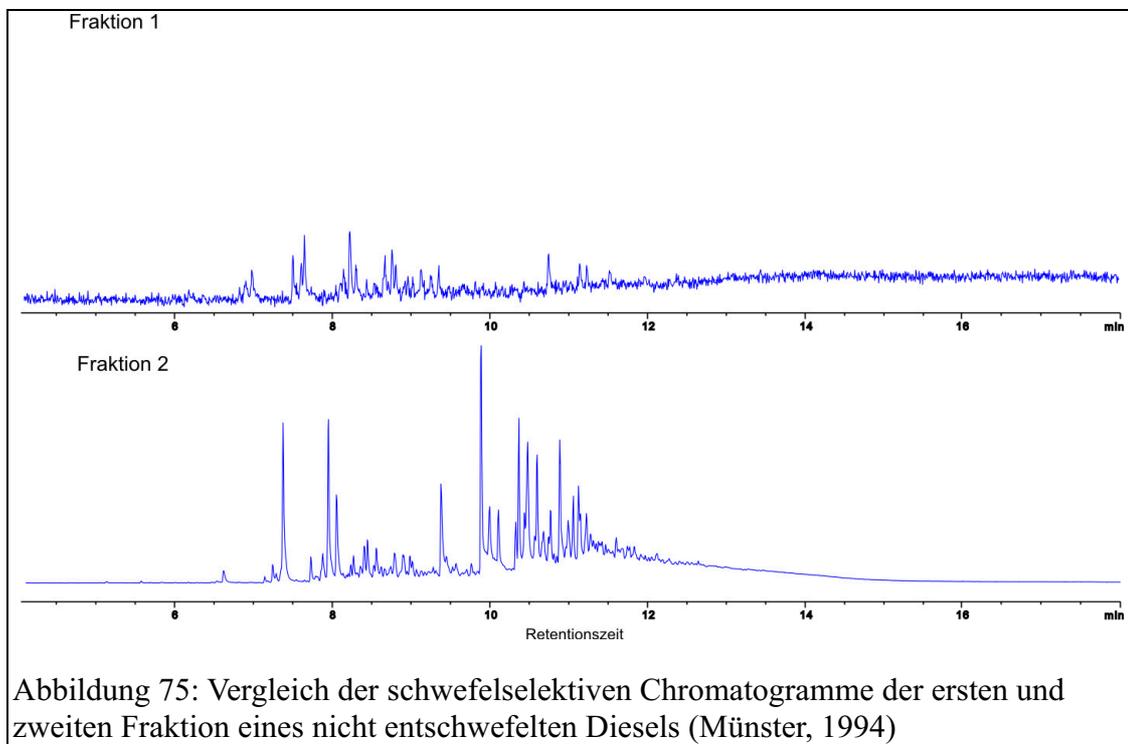
a Kohlenwasserstoff- und PASH-Fraktion

Neben der Isolierung und Identifizierung neuer Schwefelverbindungen in Erdölprodukten ist auch die Vereinfachung der Probenaufarbeitung ein Ziel dieser Arbeit. Da die hier vorgestellte Methode nicht nur in der Lage ist, sulfidische Schwefelverbindungen von der Pd-MPSG-Phase zurückzugewinnen, sondern auch eine Trennung in reine Kohlenwasserstoffe und PASHs ermöglicht, wird dieser Punkt hier näher betrachtet. Bereits die Messungen in Kapitel 6.3 weisen eine deutliche Teiltrennung auf. Nach der Anpassung der Methode hinsichtlich der verwendeten Laufmittelmengen und einer Reduktion des Probevolumens zeigt sich, dass der Durchbruch der PASHs in die erste Fraktion fast vollständig verhindert werden kann.



Aus Abbildung 73 kann man entnehmen, dass hier kein Durchbruch schwefelhaltiger Verbindungen mehr auftritt. Die erste Fraktion enthält keine erkennbaren

Mengen an PASHs. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass diese Fraktion keine Aufkonzentration erfährt, so dass geringe Mengen durchbrechender Substanzen bei dem dominierenden Hintergrund an Kohlenstoffmatrix nicht detektierbar sind. Die zweite Fraktion, dargestellt in Abbildung 74 zeigt das typische Muster der PASHs. Ähnlich wie bei Schade ist auch hier deutlich eine Übereinstimmung zwischen beiden elementselektiven Spuren zu erkennen⁵⁷. Das erhaltene Chromatogramm entspricht weitgehend den Ergebnissen von Schade. Aufgrund der ausgeprägten qualitativen Ähnlichkeiten der Spuren und des Fehlens von PASHs in den anderen Fraktionen, wird zunächst von einer nahezu quantitativen Elution der DBT-Derivate an dieser Stelle ausgegangen. Problematisch verhalten sich allerdings hierbei die kleineren Benzologe. Während die Klasse der DBTs in der ersten Fraktion praktisch nicht auftaucht, lassen sich abhängig von der Probe geringe Mengen an Benzothiophenen finden. Die Retention an Palladium ist bei diesen Verbindungen deutlich schwächer ausgeprägt, so dass eine verfrühte Elution möglich ist. Da die BTs im Allgemeinen recht schnell und vollständig durch Entschwefelung entfernt werden, fällt der mögliche Durchbruch bei der Betrachtung tiefentschwefelter Proben oftmals nicht auf.



Wie in Abbildung 75 zu erkennen ist, stellt sich die quantitative Elution der BTs in die entsprechende Fraktion als bisher nicht zur vollen Zufriedenheit gelöst heraus. Auch nach mehreren Versuchen gelang es nicht, die vollständige Trennung zu gewährleisten. Es ist keine direkte Abhängigkeit zwischen Substitution und verfrühter Elution zu erkennen. Eine mögliche Erklärung für den Durchbruch ist der insgesamt sehr hohe Schwefelgehalt der Probe, wodurch der Sättigungsbereich der stationären Phase erreicht wird. Der Diesel aus dem Jahr 1994 hat aufgrund seines Alters vermutlich keinen Entschwefelungsvorgang erfahren^{xiv} und kann daher neben den aromatischen Schwefelverbindungen auch noch größere Mengen an sulfidischem Schwefel enthalten. Die Konkurrenz an verfügbaren aktiven Stellen der stationären Phase ist somit sehr hoch und die schwächer gebundenen Verbindungen, wie z.B. die BTs werden schnell verdrängt und können so in die falsche Fraktion gelangen. Möglicherweise ist für die Aufarbeitung sehr stark schwefelhaltiger Proben die Kapazität der verwendeten stationären Phase nicht mehr ausreichend für eine effektive Isolierung der PASHs. Da die Gefahr, den Sättigungsbereich zu überschreiten, bei aktuelle Proben nicht besteht, wird die Menge der stationären Phase beibehalten. Für Proben mit sehr hohem Schwefelgehalt muss eine größere Menge an Pd-MPSG in Erwägung gezogen werden.

b Sulfidfraktion

Durch die Elution mit stickstoffhaltigem Laufmittel ist man nunmehr in der Lage, neue Verbindungen mit starker Wechselwirkung zu Palladium zu analysieren. Durch die Untersuchungen mit Testverbindungen (Dihydrothiopyranobenzothiophen, Methylsulfanylpropanobenzothiophen, vgl Kapitel 6.3) gibt es Indizien, dass es sich bei den auftretenden Verbindungen in erster Linie um Verbindungen mit einem nichtaromatischen Schwefel handelt. Neben den in Kapitel 6.3 erprobten Substanzen wurde aufgrund des nachgewiesenen Vorkommens in tiefentschwefelten Dieseln besonders der Blick auf die Klasse der Hexahydrodibenzothiophene (Abbildung 76) gerichtet^{42,43}.

^{xiv} Nach der Richtlinie 75/716/EWG war zu dem Zeitraum ein maximal zulässiger Gesamtschwefelgehalt von 0,3 Gewichtsprozent in Dieseltreibstoffen vorgeschrieben¹. Auch wenn genaue Daten über den Schwefelgehalt der Probe nicht verfügbar sind, kann man aufgrund dieser Angaben von einem Wert in dieser Größenordnung ausgehen. Damit überstiege der Schwefelgehalt der Probe die Menge in modernen Treibstoffen um den Faktor 300. Daher sind die beobachteten Sättigungserscheinungen der LEC-Phase bei modernen Dieselproben nicht zu erwarten.

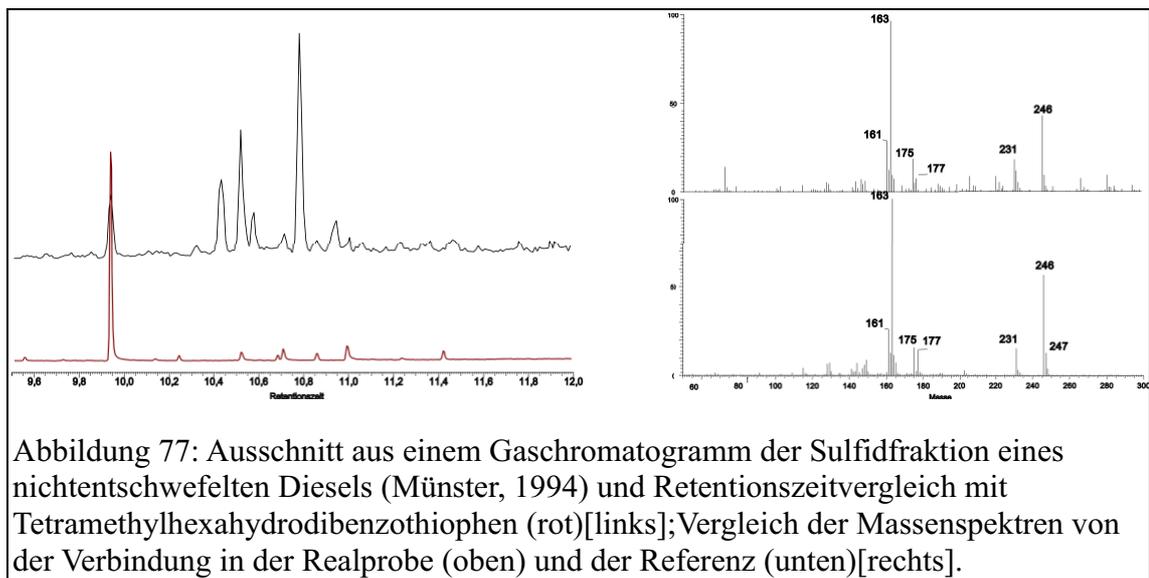
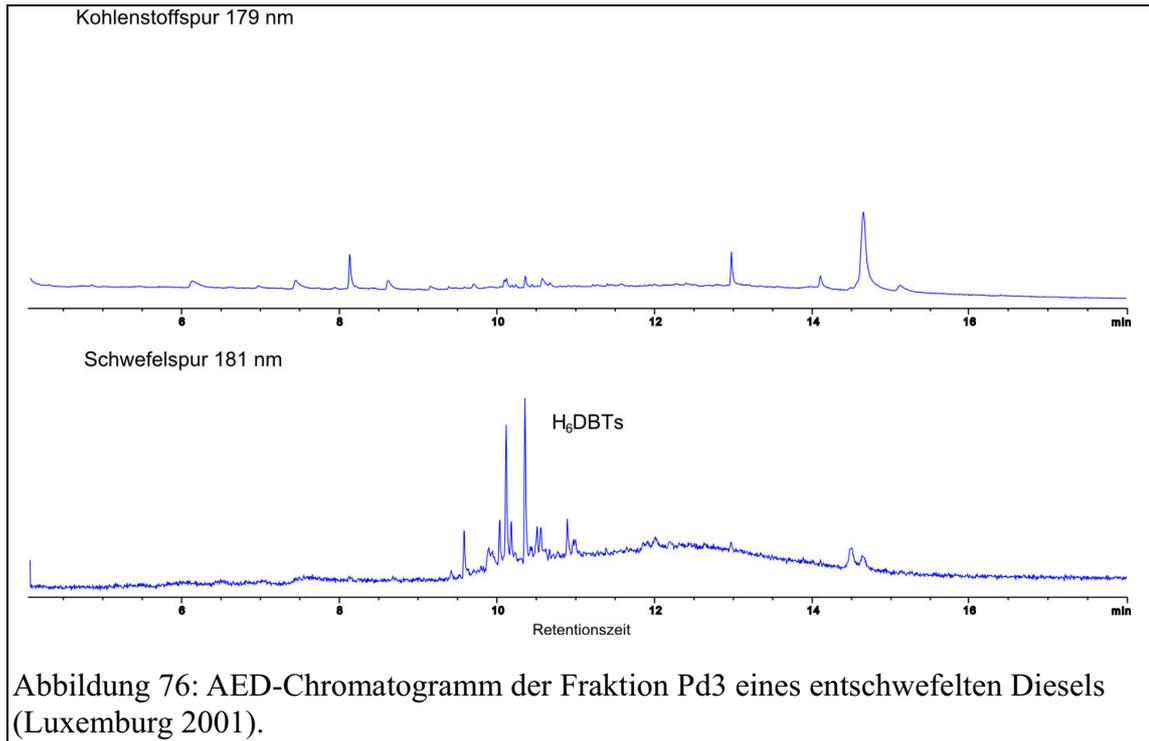
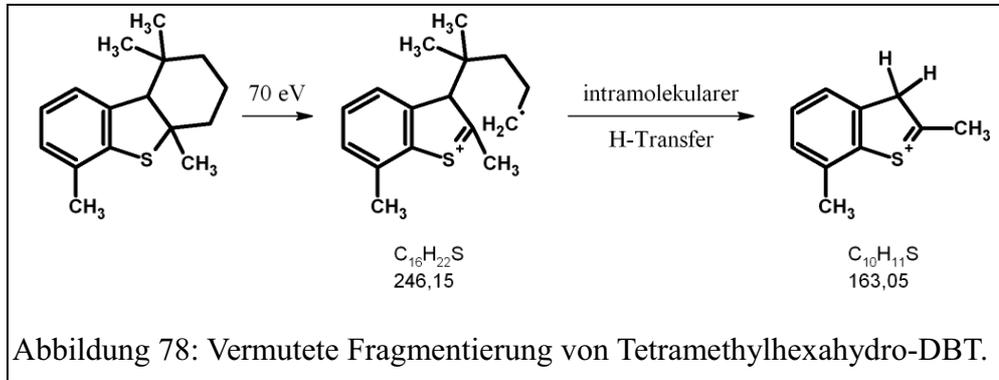


Abbildung 77 zeigt eine typische Signalgruppe dieser Verbindungsklasse, die in nahezu allen Proben vorhanden ist. Die Zuordnung und Identifikation der Signale konnte mithilfe eines authentischen Standards des 1,1,4a,6-Tetramethyl-1,2,3,4,4a,9b-hexahydrodibenzothiophen (Me₄H₆DBT) und anschließender Extrapolation der Massenspektren und des Retentionsverhaltens zu höheren Homologen erfolgen.

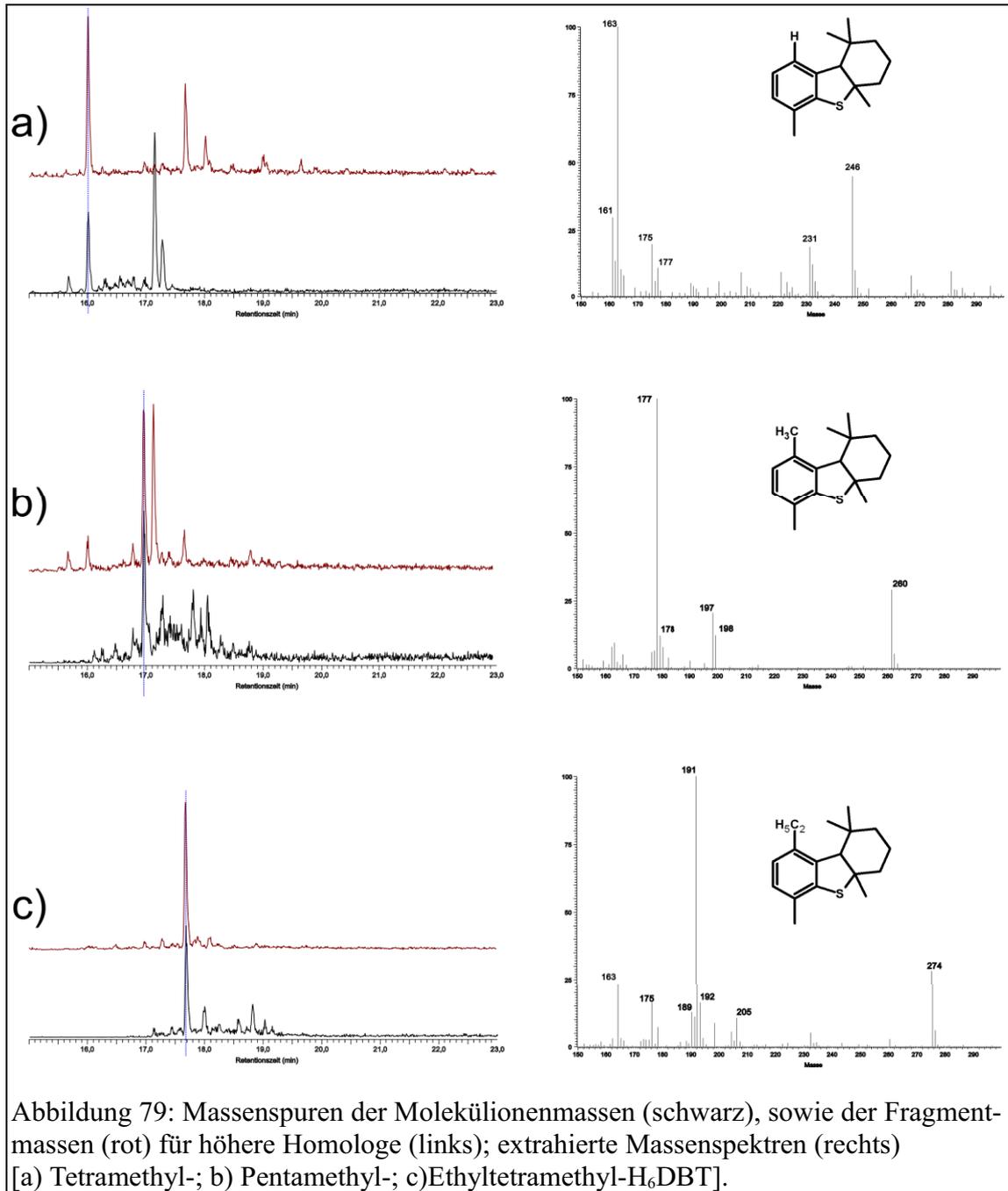
Nach erfolgreicher Identifizierung der Basisverbindung der Verbindungsklasse^{xv} kann auf die Struktur der weiteren Verbindungen mittels Betrachtung der Massenspektren geschlossen werden. Dafür ist das Wissen über das Fragmentierungsmuster des Tetramethylhexahydrodibenzothiophens unerlässlich.



Durch die Addition einer Methyleneinheit sowohl zu der Molekular- als auch zu der Fragmentmasse erhält man die angenommenen Massenspuren der höheren Homologe mit zusätzlicher Substitution an dem aromatischen Gerüst. Ausgehend von Untersuchungen von Charrié-Duhaut et al. ist hierbei mit einem weiteren Alkylsubstituenten an der Position 9 zu rechnen⁴².

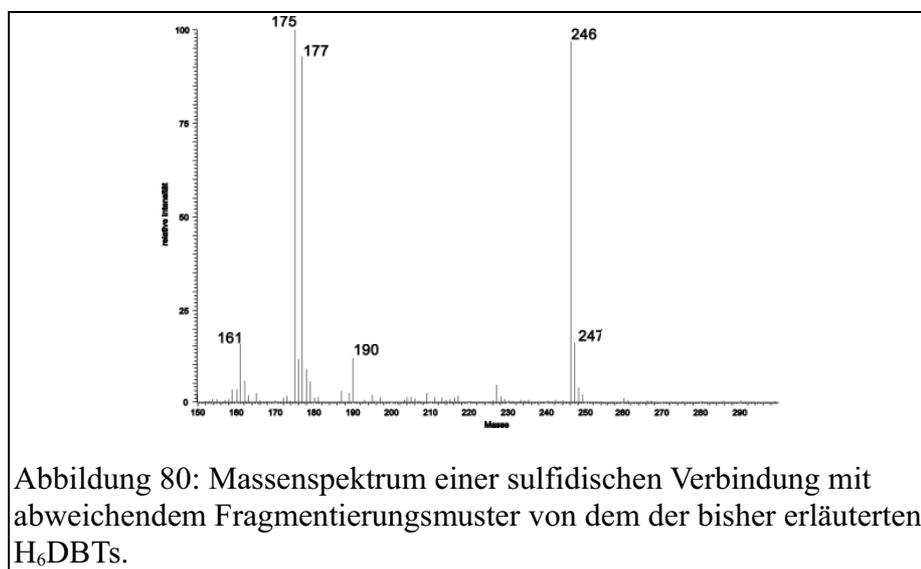
Abbildung 79 zeigt die Massenspuren der weiteren Strukturverwandten, sowie das Massenspektrum des jeweiligen 9-Alkyl-Me₄H₆DBTs.

^{xv} Unsubstituiertes Hexahydrodibenzothiophen, sowie Mono- bis Trimethylderivate wurden bislang nicht in Erdölprodukten nachgewiesen.



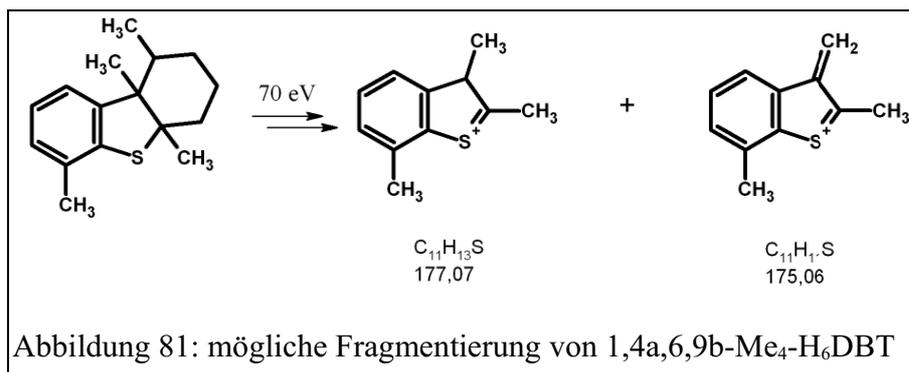
Es lassen sich deutlich dem Spektrum des Me_4H_6DBT ähnliche Zerfallsmuster für diese Verbindungen ausmachen. Allerdings tauchen in den Massenspuren eine Vielzahl zusätzlicher Signale auf, die auf die Anwesenheit weiterer Verbindungen schließen lassen. Dies fällt besonders bei dem Vergleich der Massenspuren untereinander ins Auge. Das Massenspektrum einer sehr prominenten Verbindung innerhalb dieser Fraktionen weist

ein Muster auf, dass sich nicht mit der zuvor diskutierten Fragmentierung in Einklang bringen lässt.

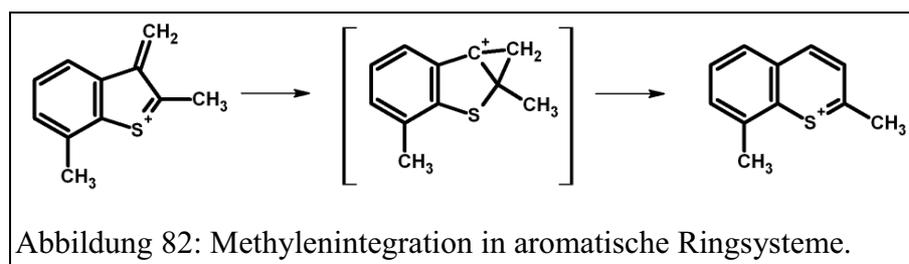


Zum einen beobachtet man eine um eine Methyleneinheit erhöhte Fragmentmasse bei gleich bleibendem Molekülionenpeak. Zum anderen zeigt sich ein charakteristisches Fragmentierungsverhalten durch die Bildung eines Doppelpeaks.^{xvi} Aufgrund unterschiedlicher Indizien (Retentionsverhalten auf Pd-MPSG, Vergleich mit AED-Messungen) wird von einem ähnlichen Grundgerüst wie bei den H₆DBTs ausgegangen. Unter der Annahme eines vergleichbaren Fragmentierungsverhaltens, muss der Transfer einer Methylgruppe von der Position 1 auf die anderen Ringe erfolgen, um die erhöhte Masse zu erreichen. Der Massenverlust von zwei Masseneinheiten deutet auf die Aromatisierung des Ringsystems nach Verlust eines Moleküls Wasserstoff hin. Eine mögliche Struktur für eine solche Verbindung, 1,4a,6,9b-Me₄H₆DBT mit potentieller Fragmentierung ist in Abbildung 81 zu sehen.

^{xvi} MS-MS-Untersuchungen von Penassa zeigten, dass ein Fragmentierungspfad 177 → 175 nicht stattfindet. Das Fragment 175 ist ein direktes Zerfallsprodukt aus der Ursprungsverbindung⁴⁵.

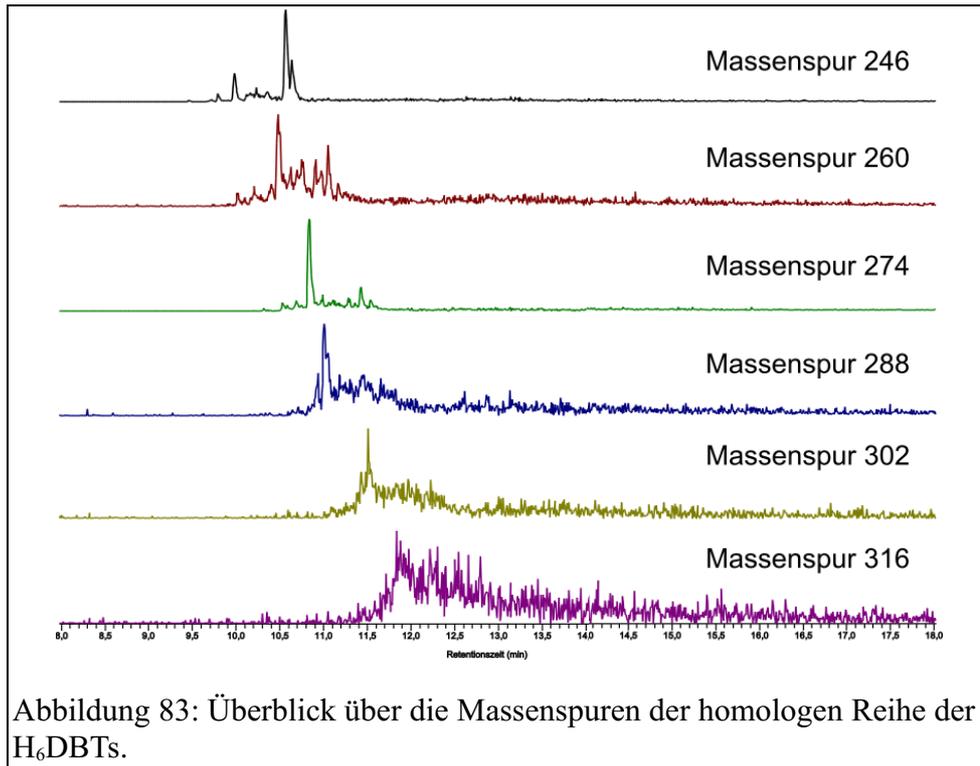


Durch den Wasserstoffverlust kann eine energetisch stabilisierte aromatische Struktur erreicht werden. Des Weiteren ist eine Methylenbindung in den Fünfring denkbar. Dieser Vorgang wird unter anderem bei Benzylkationen beobachtet, die zu Tropyliumionen umlagern.



Sucht man gezielt nach Verbindungen, die diesen Neutralmassenverlust von nominal 71 Masseneinheiten (formal C₅H₁₁)^{xvii} aufweisen, findet man auch für die höheren Homologen vergleichbare 9b-substituierte Vertreter, wenn auch in sehr viel geringerer Intensität. Insgesamt lassen sich anhand der diskutierten Fragmentierungen sowohl bei der 1,1-Substitution, als auch bei den 1,9b-Derivaten Verbindungen bis hin zum propylsubstituierten Produkt nachweisen. Bei den höheren Homologen wird die Differenzierung der Substanzen aufgrund unzureichender Abtrennung und geringer Konzentration allerdings sehr schwierig.

^{xvii} Die Entstehung dieses Verlustes oder eine möglicherweise auftretende sequentielle Fragmentierung werden an dieser Stelle nicht berücksichtigt.



Wie in Abbildung 83 dargestellt lassen sich für die Derivate mit weiteren Substituenten bis zu einer C₃-Kette (entsprechend einer Molmasse von 288 amu) als deutliche diskrete Signale ausmachen. Höhere Vertreter sind nur noch als Anhebung der Basislinie erkennbar. Bei letzteren Verbindungen ist die Extraktion eines Massenspektrums nicht mehr möglich, daher kann über das Vorkommen der Verbindungen nur spekuliert werden. Aufgrund der ähnlichen Retentionszeitänderungen bestehen begründete Hinweise auf höhere Homologe, die sich wegen sinkender Konzentration und einer erhöhten Anzahl an möglichen Isomeren für die auftauchenden Substituenten jedoch nicht konkret belegen lassen. Auch wenn es sich hier nicht um einen validen Nachweis der Verbindungen handelt, kann durch diese Indizien auf höhere Vertreter der Spezies in Diesel geschlossen werden.

c Quantitative Abschätzung der gefundenen Werte

Der Vergleich unterschiedlicher Diesel und Heizölproben zeigen nahezu alle ein identisches qualitatives Bild (Abbildung 84). Es gibt keine signifikanten Abweichungen in den relativen Peakintensitäten der höheren Vertreter der H₆DBTs.

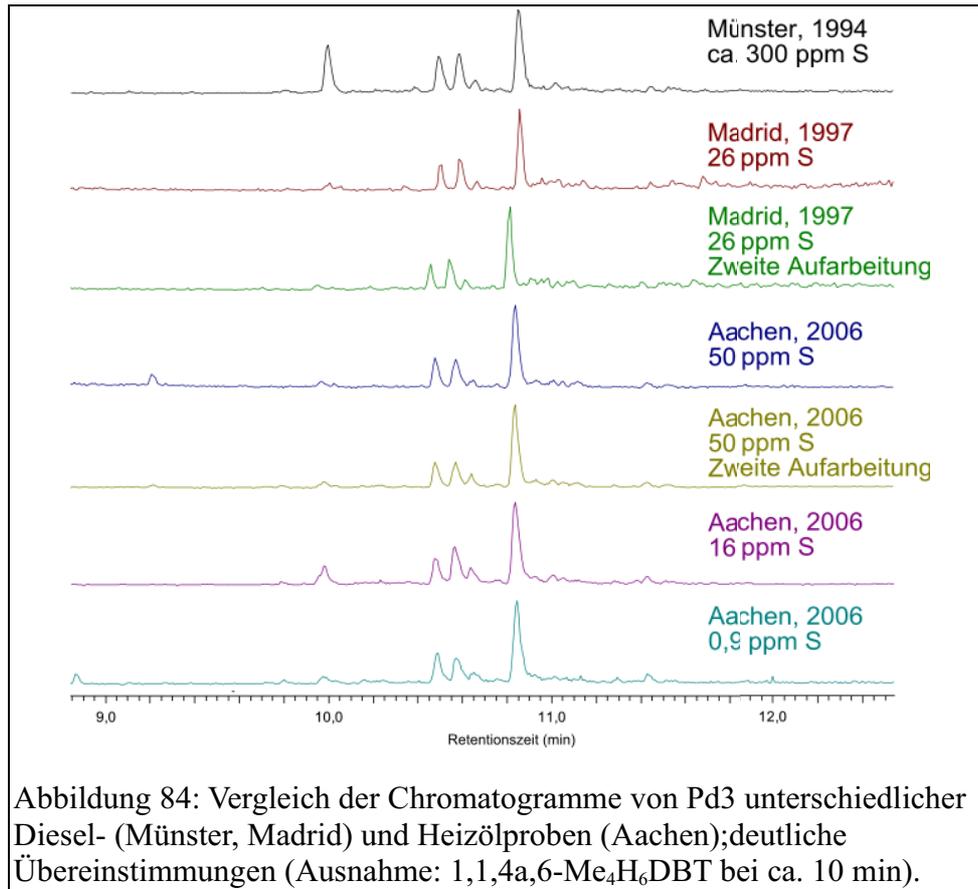
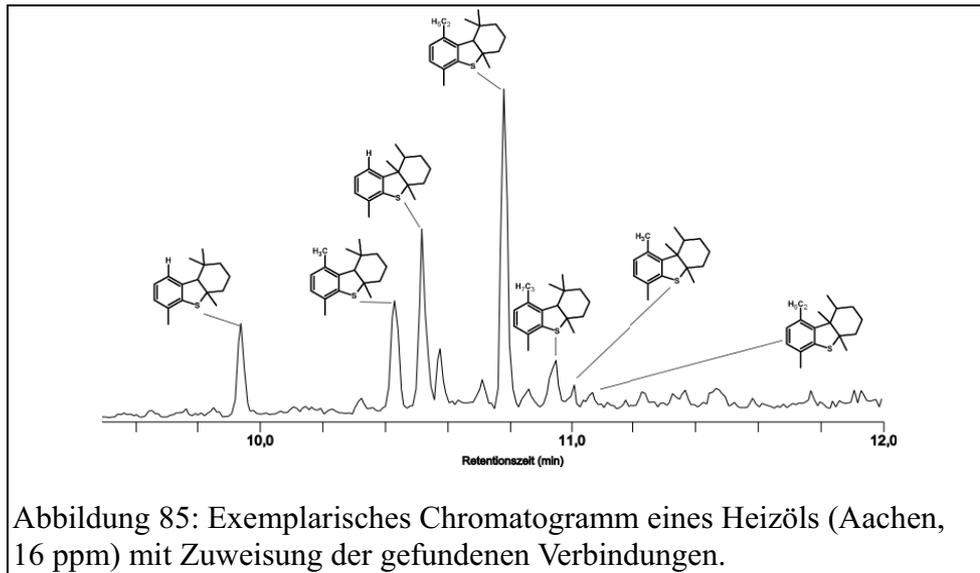


Abbildung 84: Vergleich der Chromatogramme von Pd3 unterschiedlicher Diesel- (Münster, Madrid) und Heizölproben (Aachen); deutliche Übereinstimmungen (Ausnahme: 1,1,4a,6-Me₄H₆DBT bei ca. 10 min).

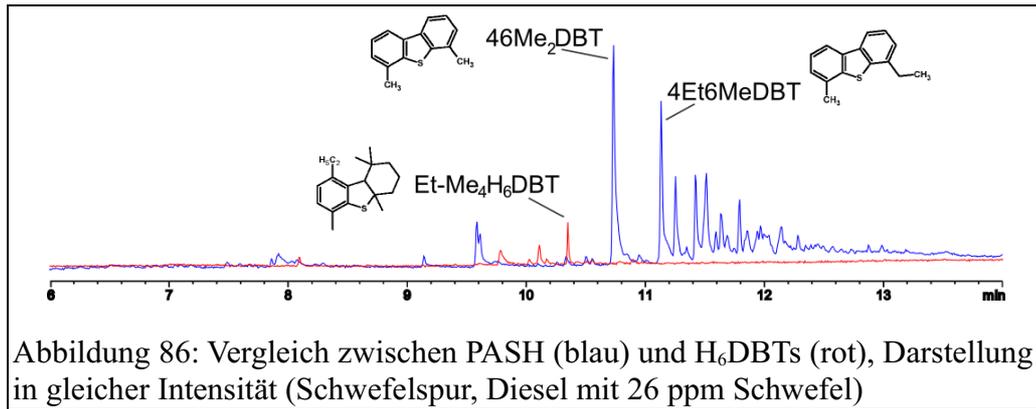
Verglichen mit den anderen H₆DBTs ist nur bei 1,1,4a,6-Me₄H₆DBT eine deutliche Intensitätsabnahme im Zuge von Entschwefelungsverfahren zu beobachten. Diese scheint sich als einzige Verbindung deutlich von dem Entschwefelungsprozess beeinflussen zu lassen. Aufgrund der unterschiedlichen Ausgangsproben (andere Quellen, verschiedene Entschwefelungstechniken, unterschiedliches Alter) ist eine solche Aussage erneut stark durch Spekulation geprägt.



Während die Chromatogramme sämtlicher untersuchter Proben von dem Ethylderivat des 1,1-disubstituierten Me₄H₆DBTs dominiert wurden, zeigt sich der 9b-substituierte methylierte Vertreter in allen Fällen als zweitintensivstes Signal. Aus Abbildung 85 wird weiterhin deutlich, dass sich es bei einem Großteil der Signale um sehr kleine Peaks im Bereich der Nachweisgrenzen handelt. Ebenfalls fällt auf, dass nur ein Teil der Verbindungen identifiziert werden konnten.

Um Informationen über die absoluten Mengen an Verbindung zu erhalten, werden die aromatischen Schwefelverbindungen als Vergleich hinzugezogen. Diese Verbindungsklasse ist bisher sehr gut erforscht und in unterschiedlichen Proben quantifiziert worden (vgl. Kapitel 6.1).

Der Vergleich wird anhand einer von Schade ausgiebig untersuchten Dieselölprobe mit 26 ppm Restschwefelgehalt durchgeführt.



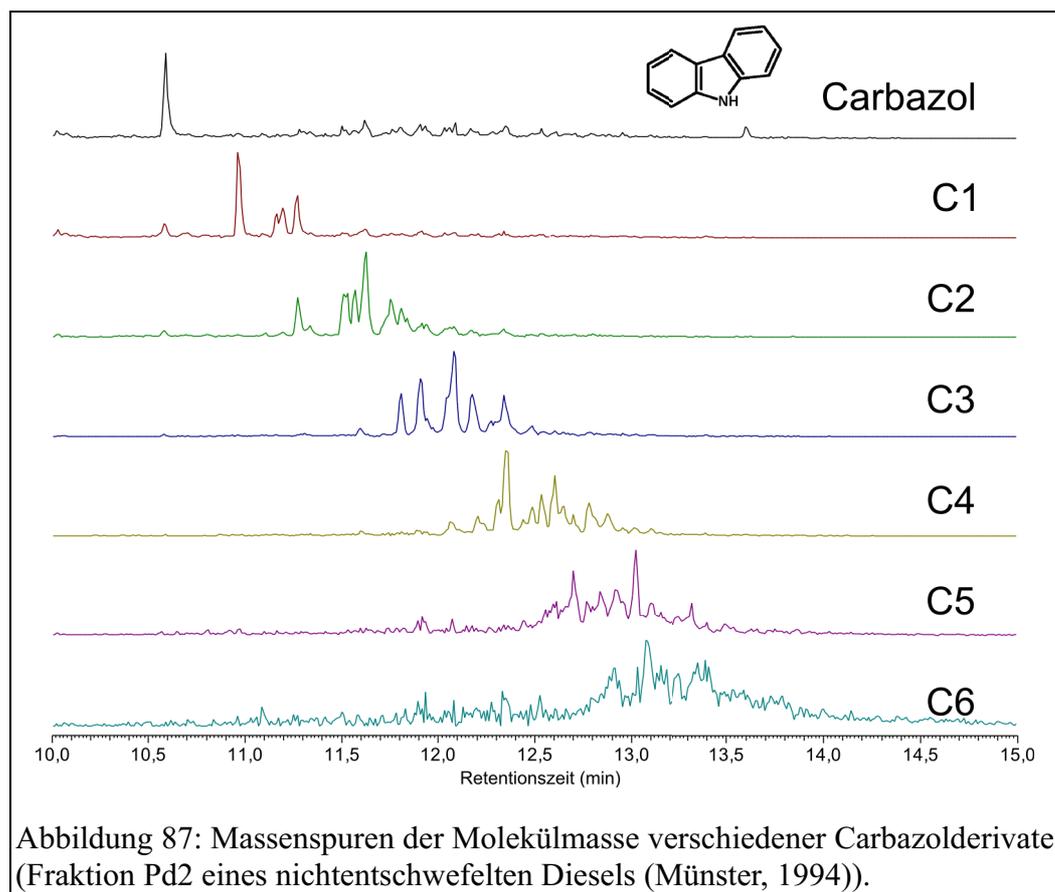
Bei Betrachtung von Abbildung 86 lassen sich die geringen vorhandenen Mengen der sulfidischen Verbindungen erkennen. Nach Schade betragen die Konzentrationen der deutlich auftretenden PASHs 46Me₂DBT und 4Et6MeDBT unter 2 ppm (1,8 und 1,4 ppm). Vergleicht man dies mit dem Signal des intensivsten H₆DBT-Derivates, Et-Me₄H₆DBT, ließe sich für diese Verbindung über einen Peakflächenvergleich lediglich eine Konzentration von ca. 120 ppb errechnen. Da man hier zwei eigenständige Messungen vergleicht, lässt sich dieser Wert nur als Richtwert ansehen, der lediglich zu Erfassung der Größenordnung dient. Die Annahme, dass die H₆DBT in ppb-Konzentrationen vorliegen, lässt sich durch die Untersuchungen von Penassa untermauern, der mit einer unabhängigen Methode vergleichbare Werte errechnen konnte⁴³. Ausgehend von diesen Werten lassen sich die Konzentrationen weiterer intensiverer Signale erfassen. So erhält man Konzentrationen für Me₅H₆DBT und das 9b-substituierte Derivat von ca. 100 ppb, bzw. 30 ppb. Weitere Konzentrationen lassen sich aufgrund geringer Signalintensität nicht erfassen. Für die gesamte Klasse der H₆DBTs lässt sich eine Konzentration von 300 bis 400 ppb annehmen^{xviii}. Somit nähmen diese Verbindungen selbst bei tiefentschwefelten Dieselproben nur einen geringen Bruchteil des Gesamtschwefelgehaltes ein. In einem adsorptionsentschwefelten Heizöl mit einem Restschwefelgehalt unter 1 ppm wurden die H₆DBTs jedoch als einzig auftretende Schwefelverbindungen gefunden. Die PASH sind bei diesem Verfahren vollständig entfernt worden.

^{xviii} Aufgrund der Integration des gesamten Bereiches sind in diesem Wert neben den identifizierten 1,1- und 1,9b-disubstituierten Substanzen weitere Schwefelverbindungen eingeschlossen, deren Identität noch nicht aufgeklärt werden konnte.

d Verhalten stickstoffhaltiger Verbindungen auf der stationären Phase

Da Stickstoffverbindungen ein ähnlich starkes Bindungsverhalten an Palladium aufweisen wie die sulfidischen Schwefelverbindungen, wurde zusätzlich zu den Schwefelverbindungen ein Blick auf möglicherweise eluierbare stickstoffhaltige Substanzen gerichtet. Da die Stickstoffverbindungen bei der HDS einen großen Einfluss auf die Effizienz der Entschwefelung haben, sind diese Substanzen bei der Betrachtung entschwefelungsresistenter Verbindungen ebenfalls von Interesse¹⁷.

Allerdings wiesen diese Verbindungen bei der Analyse ein uneinheitliches Verhalten auf. Es war zwar möglich, Derivate des Carbazols (Abbildung 87) zu finden^{xix}, jedoch eluierten diese bei konstanten Bedingungen teilweise bereits in der Fraktion Pd2.



^{xix} Identifikation erfolgte durch Retentionszeit- und Spektrenvergleich.

Die Affinität zu der stationären Phase scheint in diesem Fall durch weitere Faktoren beeinflusst zu sein, die sich im Rahmen der Arbeit jedoch nicht weiter identifizieren lassen konnten.

e Blindwerte und Wiederverwendbarkeit

Aufgrund der geringen Konzentrationen der sulfidischen Verbindungen muss eine massive Aufkonzentrierung der gesammelten Fraktionen erfolgen. Geringe Verunreinigungen oder Zusätze in den Lösungsmitteln können hierbei einen störenden Einfluss auf die anschließende gaschromatographische Messung haben. In dieser Hinsicht sind besonders mehrfach alkylierte phenolische Zusätze, wie zum Beispiel 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol, als deutliche Verunreinigungen gezeigt.

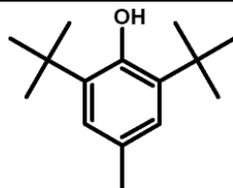
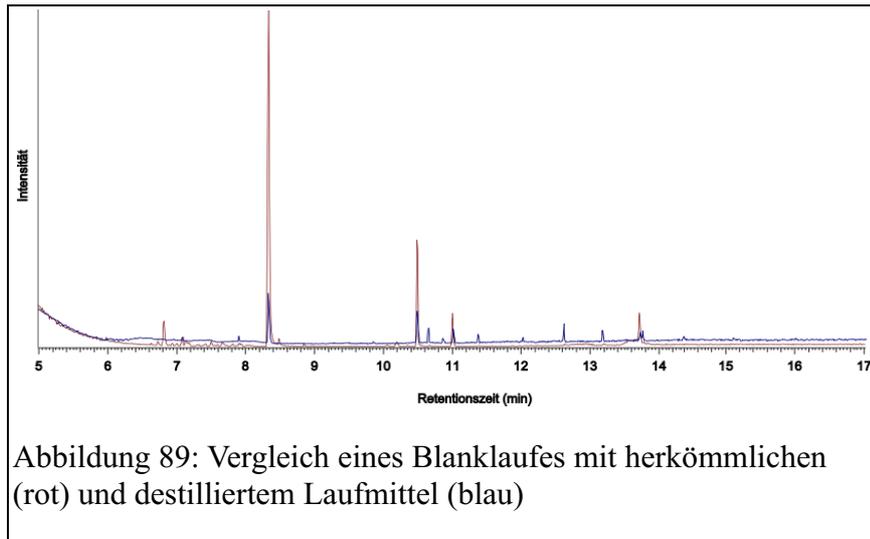


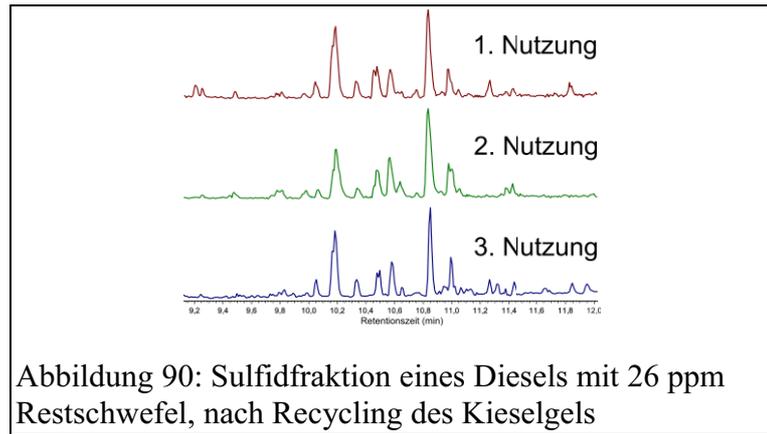
Abbildung 88: 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol, unter dem Namen Butylhydroxytoluen (BHT) als Antioxidant im Handel

Da sich im Laufe der Zeit deutliche Probleme mit nicht reproduzierbaren Laufmittelchargen ergaben, wurden das verwendete Cyclohexan und Dichlormethan vor der Benutzung erneut destilliert, um Stabilisatoren und Verunreinigungen vorzeitig zu entfernen.



Die Quelle mehrerer permanent auftretender Phthalate konnte im Zuge der Arbeit nicht identifiziert werden. Der nahezu vollständige Verzicht auf Kunststoffgeräte hatte nur einen geringen Einfluss auf das Erscheinen dieses Weichmachers. Da sowohl die elementselektiven Messungen am AED, als auch ein Großteil der massenspektrometrischen Messungen hiervon nur wenig beeinflusst wurden, störten diese Verunreinigungen jedoch nicht.

Nach einigen Wasch- und Reinigungsschritten zur Entfernung der Isopropanol- und Ammoniakreste konnte die stationäre Phase ohne Bedenken wiederverwendet werden. Blindwert- und Probemessungen zeigten, dass das Spülen einer Säule mit bis zu 5 g Pd-MPSG mit ca. 500 mL CH/DCM-Mischung (2:1) und die anschließende Trocknung bei 40 °C bei reduzierten Druck ausreicht, um die ursprünglichen Trenneigenschaften der stationären Phase zu regenerieren (vgl. Abbildung 90).



Für die Trennung herkömmlicher Diesel und Heizölproben konnte die stationäre Phase dreimal ohne Qualitätseinbußen genutzt werden. Für die Auftrennung der Rohölproben wurde das Material nicht recycelt. Da die Öle ohne weitere Vortrennung benutzt wurden, ist anzunehmen, dass Wachse und Asphaltene auf der Säule zurückbleiben. Außerdem wurde Aluminiumoxid zum Aufgeben der Probe genutzt, was sich nur schwer von dem Pd-MPSG trennen ließe. Aus diesem Grund wurde eine Wiederverwendung bei diesen Proben verzichtet.

9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Herangehensweisen für die Analyse schwefelhaltiger Verbindungen in Erdölprodukten beschrieben. Neben dem verhältnismäßig neuen Ansatz des molekularen Prägens für die Abtrennung von polycyclischen aromatischen Schwefelheterocyclen wurden neue Blickwinkel für die Anwendbarkeit der massenspektrometrischen Begutachtung verschiedener Verbindungen erörtert. Des Weiteren konnte eine bereits bestehende effektive Methode zur Analyse von PASHs in Erdölfraktionen um einen entscheidenden Faktor erweitert werden.

Die mögliche Herstellung einer molekular geprägten Trennphase für PASHs wurde betrachtet. Es wurden Ansätze entwickelt, funktionelle Monomere für unterschiedliche Strukturelemente in den Zielmolekülen darzustellen und mögliche Polymerisierungsstrategien abzuwägen. Leider konnte der Synthesepfad nicht für alle Zielprodukte vollendet werden. Ein polymerisierbares Derivat der komplexierenden Dithiobenzoesäure konnte erfolgreich synthetisiert und eine effektive Komplexierung mit Palladium demonstriert werden. Der resultierende Komplex ist jedoch in gängigen Lösungsmitteln nur sehr schlecht löslich, was zu Problemen bei der Polymerisation führen kann. Die Funktionalisierung zu einem polymerisierbaren Derivat eines Elektronenmangelaromaten konnte nicht vollständig erfolgen.

Zur Untersuchung von Verbindungen mit mehreren Schwefelatomen wurden verschiedene Derivate mit Schwefel in unterschiedlichen Umgebungen synthetisiert und hinsichtlich des Ionisierungsverhaltens untersucht. Hierbei wiesen Moleküle mit aromatischen sowie aliphatischen Schwefelatomen eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber der Oxidation zum Sulfoxid auf. Die Analysierbarkeit mittels Massenspektrometrie wurde getestet. Außerdem wurde für einzelne Vertreter das chromatographische Verhalten auf LEC-Phasen untersucht. Es wurden verschiedene

mögliche Gründe gezeigt, wegen derer sich einige Vertreter den bisher angewandten Analyseverfahren vollständig entzogen haben.

Aufbauend auf der Untersuchung von Dischwefelverbindungen mit unterschiedlich eingebundenen Schwefelatomen wurde eine Erweiterung der bestehenden Chromatographie basierend auf Ligandenaustausch erarbeitet und für verschiedene Proben angewandt. Obwohl die eigentlichen Zielverbindungen mit mehreren Schwefelatomen nicht in Realproben gefunden werden konnten, war es möglich, erstmals eine differenzierte Betrachtung nichtaromatischer Schwefelverbindungen in Rohölen durchzuführen. Dies erfolgte durch die Anwendung hochakkuratere Massenspektrometrie der LEC-Fraktionen mit statistischer Datenaufbereitung.

Die neue Erweiterung der LEC wurde ebenso auf unterschiedliche Gasöle angewandt. Somit konnte erstmals (zeitgleich mit Penassa) die Analyse teilgesättigter Dibenzothiophene in dieser Matrix erfolgen. Neben dem Nachweis 1,1,4a,6-methylierter Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden hier weitere 9b-substituierte Verbindungen gefunden, die in der Literatur bisher keine Erwähnung finden.

Eine semiquantitative Abschätzung der Ergebnisse weist auf extrem geringe Mengen dieser Substanzen in Diesel oder Heizölen hin, die allerdings bei fortschreitender Entschwefelung einen nicht zu unterschätzenden prozentualen Anteil an dem Gesamtschwefelgehalt der Destillate ausmachen. Indizien hierfür konnten anhand einer massiv entschwefelten Heizölprobe erhalten werden, in der trotz des Gesamtschwefelgehaltes von unter 1 ppm noch deutliche Mengen der H₆DBT zu erkennen waren.

Zusätzlich zu der Erfassung neuer Verbindungsklassen wurde erfolgreich die Adaption des bisher auf HPLC basierenden Trennverfahrens für PASHs zu wiederverwendbaren Schwerkraftsäulen aufgezeigt. Somit eröffnet sich die Möglichkeit, größere Probenmengen in kurzer Zeit aufzutrennen. Des Weiteren sind dank dieses Verfahrens auch Laboratorien ohne die Möglichkeit einer präparativen HPLC in der Lage, die Auftrennung von PAHs und PASHs sowie der Sulfide durchzuführen.

10 Summary

In this work different approaches for the analysis of sulphurous compounds in crude oil products are described. Besides the relatively new technique of molecular imprinting for the isolation of PASHs, a survey of the usability of mass spectrometry for certain compounds was conducted. Additionally an established method for the analysis of PASHs in crude oil could be expanded for another substance class.

The possibility for the synthesis of molecular imprinted stationary phases for PASHs was discussed. We investigated the preparation of functional monomers focusing on different aspects of the target molecule as well as different strategies for polymerisation. Unfortunately the synthesis of all desired products could not be achieved. A polymerisable derivative of the complexing dithiobenzoic acid was successfully prepared and the effective complexation of palladium could be demonstrated. The solubility of the resulting complex was not sufficient, which could lead to problems during polymerisation. The functionalisation to a polymerisable derivative of an electron deficient aromatic compound could not be finished completely.

Different species with sulphur in different chemical environments were synthesised for the analysis of the ionisation behaviour of these compounds. Species with aromatic and aliphatic sulphur groups in one molecule showed an increased sensitivity towards the oxidation to the sulphoxide. The analysability using mass spectrometry was tested as well as the retention behaviour of certain compounds on LEC-phases. Different explanations for the disposition of certain compounds were given.

Based on the investigations of the disulphur species an extension for the existent ligand exchange chromatographic separation was established and used for different real world samples. Although the original target compounds could not be found, a differentiated view on the nonaromatic sulphur compounds in crude oil products was

possible for the first time, based on ultra-high accurate mass spectrometry and statistical data evaluation.

The new expansion of the LEC method was also tested on different gas oils. Hence analysis of partially saturated dibenzothiophenes in this kind of matrix was possible for the first time (simultaneously with Penassa). Besides the verification of 1,1,4a,6-methylated derivatives some compounds were found, which have not been mentioned in literature before.

A semiquantitative estimate of the results shows a very low amount of the analysed compound class in diesel and heating oils, which may become an important part in deeply desulphurised crude oil fractions. An indication for this was shown using an extensively desulphurised heating oil with a residual sulphur content below 1 ppm, where significant amounts of H₆DBTs could be found.

The adaptation of the established HPLC-based separation of PAHs and PASHs with a reusable open tubular column was shown. Hence it is possible to separate large amounts of a sample in a short period of time. Using this technique laboratories without access to preparative HPLC are able to perform the separation of PAHs and PASHs as well as sulphidic species.

11 Anhang

11.1 Kendrickauswertung

Bei der Auswertung großer Datensätze akkurater Massen mithilfe der Kendrickmassenskalisierung handelt es sich um einen recht einfachen Prozess, der jedoch aufgrund seiner Relevanz für Teile dieser Arbeit detailliert beleuchtet werden soll. Durch das Verfahren ist man in der Lage, große Datensätze schnell in Klassen einzuordnen, doch besteht bei dieser Einordnung eine gewisse verbleibende Unsicherheit.

a Vorgehensweise

Für die Auswertung der massenspektrometrischen Daten ist die Umwandlung in eine andere Massenskala ein sinnvoller erster Schritt. Da Zusammenfassung von homologen Gruppen in komplexen Mischungen eine starke Vereinfachung zur Folge hat, werden die Massen auf ein System angepasst, das Verbindungen mit gleichem Grundgerüst direkt in die gleiche Klasse einordnen lässt. Dies erfolgt durch die Transformation aus der IUPAC-Massenskalisierung in die Kendrickskalierung. Während bei erster die Basis durch die Masse des ^{12}C -Isotops gebildet wird ($m=12,00000$ amu), basieren Kendrickmassen auf Methyleneinheiten CH_2 ($\tilde{m}=14,0000$ amu^{xx}). Durch die Transformation in die Kendrickskala erhält man für alle Homologen einer Reihe den gleichen Massendefekt, also dieselbe Abweichung der akkuraten Masse von der Nominalmasse. Dieser Unterschied ließe sich generell dazu ausnutzen, um die Summenformeln der Verbindungen zu bestimmen, jedoch wäre dies für große Datensätze eine sehr aufwendige Vorgehensweise.

Durch die Nutzung der Kendricktransformation lässt sich aber auch dieser Nachteil umgehen.

^{xx} \tilde{m} wird hier zur Abgrenzung der Kendrickmassen von den IUPAC-Massen definiert

Die neu erhaltenen Kendrickmassen werden zunächst gemäß des Wasserstoffdefizits der korrespondierenden Verbindungen einsortiert. Da die Verbindungen bislang aber nicht bekannt sind, lässt sich diese nur über einen Vergleich mit entsprechenden Werten bekannter Verbindungen ermitteln. Zur Veranschaulichung dieses Vorganges wird an dieser Stelle ein Beispiel angeführt:

b Beispiel

Eine Verbindung der Summenformel C_8H_{10} besitzt die akkurate Masse 106,07825 amu, bzw. die Kendrickmasse 105,9598 kmu und eine Nominalmasse von 106. Dementsprechend beträgt der Massendefekt (KMD) -40,2 mmu^{xxi}. Mit der Gleichung

$$DBE = \frac{2 \cdot c - h + n + 2}{2} \quad \text{für die Formel } C_cH_hO_oS_sN_n^{xxii} \quad \text{Gl. (3)}$$

lässt sich einfach berechnen und beträgt hier vier. Das Wasserstoffdefizit im Vergleich mit einem Cycloalkan, bzw. einem Monoalken, lässt sich durch einen kleinen Trick einfach berechnen: Besagte Verbindungen bestehen „nur“ aus Methyleneinheiten. Betrachtet man die Nominalmasse der Ausgangsverbindung, sieht man schnell, dass dies hierbei nicht der Fall sein kann, da es sich nicht um ein Vielfaches von 14 handelt. Dividiert man diese Nominalmasse durch 14 und betrachtet den verbleibenden Rest, lässt sich schnell das Wasserstoffdefizit $\overset{\circ}{z}$ ^{xxiii} berechnen, da dies einfach der Differenz zum nächsten Vielfachen von 14 entspricht.

$$\overset{\circ}{z} = 14 - \frac{NM}{14} \quad NM: \text{Nominalmasse} \quad \text{Gl. (4)}$$

^{xxi} milli mass unit

^{xxii} Die Anzahl an bivalentem Sauerstoff und Schwefel verändert den Wert des DBE nicht.

^{xxiii} Da die hier benutzte Größe bei Wasserstoffdefiziten über 14 fälschlicherweise geringere Werte ergibt und sich periodisch wiederholt, erfolgt eine Abgrenzung mittels eines Kreises über der Variablen.

Im verwendeten Beispiel erhält man so ein Defizit von sechs. Die Kombination aus diesem Wert $\overset{\circ}{z}=6$ und dem $\text{KMD}=-40$ mmu kann somit einem DBE von vier für Kohlenwasserstoffe zugeordnet werden.

Wiederholt man diese Berechnung bei einer Summenformel von $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ ($\text{DBE}=5$, $m=106,04186$ amu, $\tilde{m}=105,9235$ kmu, $\text{KMD}=-76,5$ mmu) erhält man natürlich den identischen Wert für $\overset{\circ}{z}$, jedoch mit einem vollständig unterschiedlichen Massendefizit. Selbstverständlich entspricht der so gewonnene Wert nicht mehr dem realen Wasserstoffdefizit, er beschreibt aber die Verhältnisse innerhalb einer Reihe mit gleicher Kombination an Heteroatomen. Ein direkter Vergleich von Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen kann somit über $\overset{\circ}{z}$ nicht erfolgen, jedoch die Betrachtung unterschiedlicher Sauerstoffspezies.

Unter der Berücksichtigung, dass der Wert $\overset{\circ}{z}$ von dem realen Wasserstoffdefizit abhängig von der Anwesenheit von Heteroatomen abweicht, lassen sich so Bedingungen aufstellen, mit denen man ausgehend von den akkuraten Massen schnell eine Entscheidung über eine mögliche Summenformel erhält.

Tabelle 2: Massenbeziehung ausgewählter Beispielformeln (nur C & H)

-z	$-\overset{\circ}{z}$	C	H	S	^{12}C-Masse	Kendrick	KNM	KMD	DBE
-2	12	1	4	0	16,031	16,013	16	13	0
0	14	2	4	0	28,031	20,888	28	0	1
2	2	2	2	0	26,016	25,987	26	-13	2
4	4	5	6	0	66,047	65,973	66	-27	3
6	6	6	6	0	78,047	77,960	78	-40	4
8	8	10	12	0	132,094	131,947	132	-53	5
10	10	10	10	0	130,078	129,933	130	-67	6
12	12	10	8	0	128,063	127,920	128	-80	7
14	14	10	6	0	126,047	125,906	126	-94	8

Tabelle 3: Massenbeziehung ausgewählter Beispielformeln (C, H & S)

-z	- \dot{z}	C	H	S	^{12}C -Masse	Kendrick	KNM	KMD	DBE
-2	8	1	4	1	48,003	47,949	48	-51	0
0	10	2	4	1	60,003	59,936	60	-64	1
2	12	4	6	1	86,019	85,923	86	-77	2
4	14	4	4	1	84,003	83,909	84	-91	3
6	2	6	6	1	110,019	109,896	110	-104	4
8	4	10	12	1	164,066	163,883	164	-117	5
10	6	10	10	1	162,050	161,869	162	-131	6
12	8	10	8	1	160,035	159,856	160	-144	7
14	10	10	6	1	158,019	157,843	158	-157	8

Tabelle 4: Massenbeziehung ausgewählter Beispielformeln (C, H & S₂)

-z	- \dot{z}	C	H	S	^{12}C -Masse	Kendrick	KNM	KMD	DBE
-2	4	1	4	2	79,975	79,886	80	-114	0
0	6	2	4	2	91,975	91,872	92	-128	1
2	8	4	6	2	117,991	117,859	118	-141	2
4	10	4	4	2	115,975	115,846	116	-154	3
6	12	6	6	2	141,991	141,832	142	-168	4
8	14	10	12	2	196,038	195,819	196	-181	5
10	2	10	10	2	194,022	193,805	194	-195	6
12	4	10	8	2	192,007	191,793	192	-207	7
14	6	10	6	2	189,991	189,779	190	-221	8

Die Tabellen 2-4 zeigen die zuvor beispielhaft berechneten Größen für unterschiedliche Summenformeln von Kohlenwasserstoffen, sowie von Mono- und Dischwefelverbindungen.

Die Analyse der realen akkuraten Massen verläuft nach ähnlichen Kriterien, wie in dem Beispiel gezeigt. Aus den Nominalmassen wird \dot{z} gebildet und daraufhin das Massendefizit mit den Werten in der Tabelle verglichen. Bei übereinstimmender Kombination von KMD und \dot{z} kann so direkt auf das entsprechende DBE bei dieser Klasse geschlossen werden. Darüber hinaus wäre es im Folgenden möglich, konkrete Summenformeln zu berechnen.

Bei genauerer Betrachtung erkennt man, dass die Massendefekte alleine keine ausreichende Abgrenzung zwischen unterschiedlichen Spezies erlauben. So lässt

beispielsweise $KMD = -52 \pm 1$ mmu eine Interpretation hinsichtlich Kohlenwasserstoff oder Schwefelverbindung zu. Allerdings lässt sich durch die Betrachtung von \dot{z} dieses Problem umgehen. Problematisch ist die Abgrenzung von Monoschwefel- gegenüber Dischwefelspezies. Hierbei stimmen die Werte für \dot{z} bei recht ähnlichen Massendefekten überein. Dadurch kann selbst bei hochakkuraten Massendaten eine Klassifizierung nicht immer eindeutig ausfallen.

11.2 NMR-Spektrenauswertung

Soweit nicht anders angegeben wurden die NMR-Spektren in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als internen Standard aufgenommen.

a Tetramethylammonium-*p*-vinylidithiobenzoat

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta/\text{ppm} = 3,60$ (s, 12H, N- CH_3), 5,42 (m, 1H, trans- CHCH_2), 5,98 (m, H, cis- CHCH_2), 6,96 (m, H, Ar- CH), 7,48 (m, 2H, Ar- H), 8,61 (m, 2H, Ar- H)

Das Spektrum wies insgesamt sehr breite Signale auf, eine Feinaufspaltung war nicht erkennbar.

b 2,4,5,7-Tetranitrofluoren-9-on

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 8,92$ (d, 2H, $\text{C}_{1,8}\text{-H}$), 9,06 (d, 2H, $\text{C}_{3,6}\text{-H}$)

Schmelzpunkt: 250 °C (in Mischung mit Trinitrofluorenon, ~ 20 %)

c 2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenyliden-*p*-ethylanilin

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1,37$ (t, 3H, CH_2CH_3), 2,81 (q, 2H, CH_3), 7,00 (d, 2H, Phen- H), 7,42 (d, 2H, Phen- H), 8,02 (d, 1H, $\text{C}_1\text{-H}$), 8,87 (d, 2H, $\text{C}_8\text{-H}$), 9,01 (d, 1H, $\text{C}_6\text{-H}$), 9,19 (d, 1H, $\text{C}_4\text{-H}$)

d 2-[3-Chlorpropano]-benzothiophen

¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 2,23 (q, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3,31 (t, 2H, Ar-CH₂), 3,81 (t, 2H, Cl-CH₂), 7,50 (m, 2H, C₃-H), 7,29 (m, 2H, C_{5,6}-H), 7,94 (m, 2H, C_{4,7}-H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 27,66 (Ar-CH₂), 33,50 (CH₂CH₂CH₂), 43,77 (Cl-CH₂), 121,44 (C₇), 122,12 (C₄), 122,82 (C₃), 123,56 (C₅), 124,18 (C₆), 139,54 (C_{3b}), 140,12 (C_{7b}), 144,12 (C₂)

e 2-[3-(Methylsulfanyl)propano]-benzothiophen

¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 2,06 (q, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2,13 (s, 3H, CH₃), 2,59 (t, 2H, SCH₂), 3,05 (t, 2H, Ar-CH₂), 7,04 (s, 1H, C₃-H), 7,29 (m, 2H, C_{5,6}-H), 7,68 (d, 1H, C₄-H), 7,78 (d, 1H, C₇-H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 15,43 (SCH₃), 29,51 (SCH₂), 30,20 (CH₂CH₂CH₂), 33,30 (Ar-CH₂), 120,99 (C₇), 122,12 (C₄), 122,72 (C₃), 123,51 (C₅), 124,11 (C₆), 139,54 (C_{3b}), 140,12 (C_{7b}), 145,30 (C₂)

f Dihydrothiopyranobenzothiophen

¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 2,30 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2,97 (t, 2H, SCH₂), 3,13 (m, 2H, Ar-CH₂), 7,37 (m, 2H, C_{5,6}-H), 7,64 (d, 1H, C₄-H), 7,80 (d, 1H, C₇-H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 23,66 (SCH₂), 24,78 (CH₂CH₂CH₂), 26,05 (Ar-CH₂), 119,69 (C₃), 120,49 (C₇), 121,92 (C₄), 123,89 (C₅), 124,12 (C₆), 128,53 (C₂), 137,07 (C_{3b}), 137,80 (C_{7b})

11.3 Verwendete Geräte und Geräteparameter

a Gaschromatographie

GC-AED:

Gaschromatograph	Hewlett-Packard 5890 II
Atomemissionsdetektor	Hewlett-Packard 5921A
Injektor	split / splitless (60 s)
Injektortemperatur	260 °C
Transferline	300 °C
Trärgas	Helium 6.0 (BIP), 40 cm/s (konstanter Fluss)
Kapillarsäule	Supelco SLB5ms, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (oder vergleichbare Säulen anderer Hersteller)
Temperaturprogramm:	60 °C – 2 min – 20 °C/min – 300 °C – 5 min
Solvent vent	0 – 5 min
Injektionsvolumen	1 µL

GC-MS:

Gaschromatograph	Finnegan MAT GCQ
Massenspektrometer	Finnegan MAT GCQ Polaris MS
Autosampler (optional)	CTC A200S Liquid Sampler
Injektor	split / splitless (60 s)
Injektortemperatur	270 °C
Kapillarsäule	Supelco SLB5ms, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (oder vergleichbare Säulen anderer Hersteller)
Trärgas	Helium 6.0 (BIP), 40 cm/s (konstanter Fluss)
Transferline	275 °C
Ionisierungsbedingungen	EI, 70 eV, Ion source 200 °C
Modus	Full Scan (50-500 amu)
Temperaturprogramme	60 °C – 2 min – 20 °C/min – 300 °C – 5 min
Solvent Delay	4 min
Injektionsvolumen	1 – 2 µL

b Massenspektrometrie (neben GC/MS)

Massenspektren mit Direkteinlass und Elektronenstoßionisation wurden mit dem doppeltfokussierenden Sektorfeld-MS MAT8200 (Thermo-Finnigan-MAT, Bremen) gemessen.

ES-Massenspektren wurden auf dem MicroTof (Bruker Daltronics, Bremen) mit Schleifeneinlass aufgenommen.

ES-Exakte Massenbestimmung wurde auf dem MicroTof (Bruker Daltronics, Bremen) mit Schleifeneinlass vorgenommen. Die Massenkalisierung erfolgte unmittelbar vor der Probenmessung an Natriumformiat-Clustern.

FT-ICR-Messungen wurden an einem APEX III FT-ICR-Massenspektrometer (Bruker Daltronics, Bremen) mit einem 7 T-Magnet und ESI-Eintrag der Firma Agilent im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim durchgeführt.

11.4 Abkürzungen

ac	Acetat
ACDA	2-Aminocyclopent-1-en-dithiocarbonsäure
ACN	Acetonitril
AED	Atomemissionsdetektor
amu	Atomare Masseneinheit
APLI	Laserionisation bei Atmosphärendruck
APPI	Photoionisation bei Atmosphärendruck
B	magnetische Feldstärke
BT	Benzo[<i>b</i>]thiophen
BuLi	Butyllithium
CH	Cyclohexan
cts	Eurocent
DBE	Doppelbindungsäquivalent
DBT	Dibenzo[<i>b,d</i>]thiophen
DBU	Diaza(1,3)bicyclo[5.4.0]undecan
DCE	1,2-Dichlorethan
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrosprayionisation
et al.	und andere
eV	Elektronenvolt
FT-ICR MS	Fourier Transform-Ionencyclotron Resonanz Massenspektrometrie
GC	Gaschromatographie
H ₆ DBT	Hexahydrodibenzothiophen
HDS	Hydroentschwefelung
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma mit anschließendem Massenspektrometer
KMD	Kendrickmassendefekt
KNM	Kendricknominalmasse
LEC	Ligandenaustauschchromatographie
m̃	Kendrickmasse
4-MeDBT	4-Methyldibenzo[<i>b,d</i>]thiophen

4,6-Me ₂ DBT	4,6-dimethyldibenzo[<i>b,d</i>]thiophen
Me ₄ H ₆ DBT	1,1,4a,6-Tetramethyl-1,2,3,4,4a,9b-hexahydrodibenzo[<i>b,d</i>]thiophen
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
mL	Milliliter
μL	Microliter
mmol	Millimol
mmu	Milliatomare Masseneinheit (0,001 amu)
MPSG	Mercaptopropanokieselgel
MS	Massenspektrometrie
PAH	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PASH	Polycyclische aromatische Schwefelheterocyclen
ppb	parts per billion (ng/g)
ppm	parts per million (μg/g)
q	Ladung
r	Radius
RT	Raumtemperatur
SPE	Festphasenextraktion
THF	Tetrahydrofuran
v	Geschwindigkeit
vgl	vergleiche
z.B.	zum Beispiel
z	Wasserstoffmangel
ż	speziesbezogener Wasserstoffmangel

11.5 Chemicals

Azobisisobutyronitril	90 %	Laborbestand
Benzothiophen	99 %	Aldrich
Bortrifluorid-Etherat	97 %	abcr
N-Bromsuccinimid	99 %	Acros
1-Brom-3-chlorpropan	99 %	abcr
Butyllithium	1,6 M in Hexan	Merck
Chloroform	99 %	Acros
Chloroform-d (enthält TMS)	99 %	Adlrich
<i>p</i> -Chlorstyren	99 %	Acros
Cyclohexan	99,8 %	Acros
Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	99 %	AlfaAesar

Dibenzothiophen	98 %	Aldrich
1,3-Dibrompropan	98 %	abcr
Dichlormethan	99,8 %	Acros
1,2-Dichlorethan	99 %	Fisher
Diethylether	p.a.	Laborbestand
Dimethylformamid	99,8	Acros
Divinylbenzen	80 % Isomerenmischung	AlfaAesar
Essigsäure	96 %	Merck
Ethanol	p.a.	Laborbestand
<i>p</i> -Ethylanilin	99 %	abcr
Fluorenon	99 %	Acros
Formaldehyd-Lösung	37 % wässr. Lsg	abcr
Isopropanol	99,8 %	Fluka
Methanol	99,5 %	Fluka
Methyliodid	99 %	Merck
Methylisothiuroniumsulfat	98 %	abcr
Palladium(II)acetat	99 %	Laborbestand
Palladium(II)chlorid	99 %	Aldrich
Salpetersäure 100 %	99 %	Merck
Salzsäure (konz)	37 %	Laborbestand
Silbertetrafluoroborat	98,5 %	AlfaAesar
Schwefelkohlenstoff	99 %	Laborbestand
Schwefelsäure (konz)	p.a.	Laborbestand
Tetrahydrofuran	99 %	abcr

Tetramethylammoniumhydroxid	Unbekannt	Acros
Triethylamin	99 %	Acros
Trifluormethansulfonsäureanhydrid	97 %	abcr
Trimethoxymercaptopropanosilan	95 %	abcr
Zinkchlorid	p.a.	Laborbestand

12 Literaturverzeichnis

- [1] "Richtlinie 93/12/EWG des Rates vom 23. März 1993 über den Schwefelgehalt bestimmter flüssiger Brennstoffe, Amtsblatt Nr. L 074 vom 27/03/1993 S. 0081 – 0083", (1993)
- [2] "Richtlinie 75/716/EWG des Rates vom 24. November 1975 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über den Schwefelgehalt bestimmter flüssiger Brennstoffe (ABl. Nr. L 307 vom 27.11. 1975 S. 22; 87/219/EWG - ABl. Nr. L 91 vom 3. 4. 1987 S. 19; 91/692/EWG - ABl. Nr. L 377 vom: 31.12. 1991 S. 48)", (1975)
- [3] "Richtlinie 2003/17/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 3. März 2003 zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG über die Qualität von Otto- und Dieseldieselkraftstoffen (ABl. 2003 L76 S.10 vom 22.März 2003)", (2003)
- [4] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, R.I.C.2., "Zahlen und Fakten - Energiedaten - Nationale und Internationale Entwicklung, 10.07.2008" (2008)
- [5] Sinninghe Damsté, J., De Leeuw, J.W. , Kock-Van Dalen, A., De Zeeuw, M.A., Lange, F.D. , Irene, W. et al., "The Occurrence and Identification of Series of Organic Sulphur Compounds in Oils and Sediment Extracts. I. A Study of Rozel Point Oil (U.S.A.)", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 (1987) 2369-2391
- [6] Purdy, K., Munson, M., Nedwell, D., Martin Embley, T., "Comparison of the Molecular Diversity of the Methanogenic Community at the Brackish and Marine Ends of a UK Estuary", *FEMS Microbiology Ecology*, 39 (2002) 17-21
- [7] Holmer, M., Storkholm, P., "Sulphate reduction and Sulphur Cycling in Lake Sediments: a Review", *Freshwater Biology*, 46 (2001) 431-451
- [8] Sinninghe Damsté, J., De Leeuw, J.W., "The Origin and Fate of Isoprenoid-C-20 and Isoprenoid-C-15 Sulfur-Compounds in Sediments and Oils", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 28 (1987) 1-19
- [9] Onlinequelle: <http://www.aral.de/aral/genericarticle.do?categoryId=4000065&contentId=56459>, zuletzt aufgerufen am 10.08.2008
- [10] National Renewable Energy Laboratory (NREL), "Diesel Emission Control – Sulfur Effects (DECSE) Program Phase I Interim Data Report No. 3: Diesel Fuel Sulfur Effects on Particulate Matter Emissions", (1999)
- [11] Manufacturers of Emission Controls Association, "Catalyst-Based Diesel Particulate Filters and NOx Adsorbers: A Summary of the Technologies and the Effects of Fuel Sulfur", (2000)
- [12] , "Zehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualitäten von Kraftstoffen) vom

24. Juni 2004 (BGBl. I S. 1342)", (2004)

[13] Houalla, M., Broderick, D.H., Sapre, A.V., Nag, N.K., Beer, V., Gates, B.C. et al., "Hydrodesulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes Catalyzed by Sulfided Co-Mo-Gamma-Al₂O₃", *Journal of Catalysis*, 61 (1980) 523-527

[14] Mochida, I., Choi, K., "An Overview of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 47 (2004) 145-163

[15] Bataille, F., Lemberton, J.L., Michaud, P., Perot, G., Vrinat, M., Lemaire, M. et al., "Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism", *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 409-422

[16] Hermann, N., Brorson, M., Topsoe, H., "Activities of Unsupported Second Transition Series Metal Sulfides for Hydrodesulfurization of Sterically Hindered 4,6-Dimethyldibenzothiophene and of Unsubstituted Dibenzothiophene", *Catalysis Letters*, 65 (2000) 169-174

[17] Macaud, M., Schulz, E., Reguillon, A., Lemaire, M., Vrinat, M., "Obtention of Ultra Low Sulfur Diesel by Selective Elimination of Nitrogen Compounds from Gasoils Feeds as an HDS Pretreatment", *18th North American Catalysis Society Meeting, 1/06/03 - 6/06/03, Cancun : Mexico* (2003)

[18] Li, X., Wang, A.J., Wang, Y., Chen, Y.Y., Liu, Y.H., Hu, Y.K., "Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Over Ni-Mo Sulfides Supported by Proton-Exchanged Siliceous MCM-41", *Catalysis Letters*, 84 (2002) 107-113

[19] Landau, M.V., Berger, D., Herskowitz, M., "Hydrodesulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes: Fundamental Study of Routes to Deep Desulfurization", *Journal of Catalysis*, 159 (1996) 236-245

[20] Kim, J.H., Ma, X.L., Song, C.S., Lee, Y.K., Oyama, S.T., "Kinetics of Two Pathways for 4,6-Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization Over NiMo, CoMo Sulfide, and Nickel Phosphide Catalysts", *Fuels*, 19 (2005) 353-364

[21] Coulier, L., de Beer, V.H.J., van Veen, J.A.R., Niemantsverdriet, J.W., "On the Formation of Cobalt-Molybdenum Sulfides in Silica-Supported Hydrotreating Model Catalysts", *Topics in Catalysis*, 13 (2000) 99-108

[22] Song, C.S., "An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel", *Catalysis Today*, 86 (2003) 211-263

[23] Tan, A., Harris, S., "Electronic structure of Rh₂S₃ and RuS₂, two very active hydrodesulfurization catalysts", *Inorganic Chemistry*, 37 (1998) 2215-2222

[24] Meille, V., Schulz, E., Lemaire, M., Vrinat, M., "Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study", *Applied Catalysis A-General*, 187 (1999) 179-186

[25] Isoda, T., Nagao, S., Ma, X.L., Korai, Y., Mochida, I., "Hydrodesulfurization Pathway of 4,6-Dimethyldibenzothiophene Through Isomerization over Y-Zeolite Containing CoMo/Al₂O₃ Catalyst", *Fuels*, 10 (1996) 1078-1082

[26] Bacaud, R., Cebolla, V.L., Membrado, L., Matt, M., Pessayre, S., Galvez, E.M., "Evolution

- of Sulfur Compounds and Hydrocarbons Classes in Diesel Fuels During Hydrodesulfurization. Combined Use of Thin-Layer Chromatography and GC-Sulfur-Selective Chemiluminescence Detection", *Engineering Chemistry Research*, 41 (2002) 6005-6014
- [27] Song, C., Ma, X.L., "New Design Approaches to Ultra-Clean Diesel Fuels by Deep Desulfurization and Deep Dearomatization", *Applied Catalysis B-Environmental*, 41 (2003) 207-238
- [28] Daage, M., Chianelli, R.R., "Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model", *Journal of Catalysis*, 149 (1994) 414-427
- [29] Choudhary, T.V., Parrott, S., Johnson, B., "Unraveling Heavy Oil Desulfurization Chemistry: Targeting Clean Fuels", *Environmental Science & Technology*, 42 (2008) 1944-1947
- 30 Whitehurst, D.D., Isoda, T., Mochida, I., "Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds", *Advanced Catalysis*, 42 (1998) 345-471
- [31] Maghsoudi, S., Vossoughi, M., Kheiriloom, A., Tanaka, E., Katoh, S., "Biodesulfurization of Hydrocarbons and Diesel Fuels by *Rhodococcus* sp Strain P32C1", *Biochemical Engineering Journal*, 8 (2001) 151-156
- [32] Kirimura, K., Furuya, T., Sato, R., Ishii, Y., Kino, K., Usami, S., "Biodesulfurization of Naphthothiophene and Benzothiophene Through Selective Cleavage of Carbon-Sulfur Bonds by *Rhodococcus* sp Strain WU-K2R", *Applied and Environmental Microbiology*, 68 (2002) 3867-3872
- [33] Konishi, J., Okada, H., Hirasawa, K., Ishii, Y., Maruhashi, K., "Comparison of the Substrate Specificity of the Two Bacterial Desulfurization Systems", *Biotechnology Letters*, 24 (2002) 1863-1867
- [34] Folsom, B.R., Schieche, D.R., DiGrazia, P.M., Werner, J., Palmer, S., "Microbial Desulfurization of Alkylated Dibenzothiophenes From a Hydrodesulfurized Middle Distillate by *Rhodococcus erythropolis* I-19", *Applied and Environmental Microbiology*, 65 (1999) 4967-4972
- [35] Yu, B., Xu, P., Shi, Q., Ma, C., "Deep Desulfurization of Diesel Oil and Crude Oils by a Newly Isolated *Rhodococcus erythropolis* Strain", *Applied and Environmental Microbiology*, 72 (2006) 58-58
- [36] Maghsoudi, S., Kheiriloom, A., Vossoughi, M., Tanaka, E., Katoh, S., "Selective Desulfurization of Dibenzothiophene by Newly Isolated *Corynebacterium* sp Strain P32C1", *Biochemical Engineering Journal*, 5 (2000) 11-16
- [37] Kirimura, K., Furuya, T., Nishii, Y., Ishii, Y., Kino, K., Usami, S., "Biodesulfurization of Dibenzothiophene and Its Derivatives Through the Selective Cleavage of Carbon-Sulfur Bonds by a Moderately Thermophilic Bacterium *Bacillus subtilis* WU-S2B", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 91 (2001) 262-266
- [38] McFarland, B., "Biodesulfurization", *Current Opinion in Microbiology*, 2 (1999) 257-264
- [39] Zhao, D., Wang, J., Zhou, E., "Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel Using a Bronsted Acid Room Temperature Ionic Liquid in the Presence of H₂O₂", *Green Chemistry*, 9 (2007) 1219-1222

- [40] Zhang, S., Zhang, Q., Zhang, Z., "Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 614-622
- [41] van Rheinberg, O., Lucka, K., Köhne, H., Schade, T. & Andersson, J.T., "Selective Removal of Sulphur in Liquid Fuels for Fuel Cell Applications", *Fuel*, 87 (2008) 2988-2996
- [42] Charrié-Duhaut, A., Schaeffer, C., Adam, P., Manuelli, P., Scherrer, P., Albrecht, P., "Terpenoid-Derived Sulfides as Ultimate Organic Sulfur Compounds in Extensively Desulfurized Fuels", *Angewandte Chemie-International Edition*, 42 (2003) 4646-4649
- [43] Penassa, M., "The Class of Hexahydrodibenzothiophenes - Chromatographic Methods for Sample Preparation and Analysis in Modern Desulfurized Middle Distillates", Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2008)
- [44] Heilmann, J., Heumann, K., "Development of a Species-Unspecific Isotope Dilution GC-ICPMS Method for Possible Routine Quantification of Sulfur Species in Petroleum Products", *Analytical Chemistry*, 80 (2008) 1952-1961
- [45] Vogh, J. & Dooley, J., "Separation of Organic Sulfides From Aromatic Concentrates by Ligand Exchange Chromatography", *Analytical Chemistry*, 47 (1975) 821-821
- [46] Rudzinski, W.E., Aminabhavi, T.M., Sassman, S. Watkins, L.M., "Isolation and Characterization of the Saturate and Aromatic Fractions of a Maya Crude Oil", *Fuels*, 14 (2000) 839-844
- [47] Rudzinski, W., Zhou, K., Luo, X., "Mass Spectrometric Characterization of Organosulfur Compounds Using Palladium (II) as a Sensitivity-Enhancing Reagent", *Energy & Fuels*, 18 (2004) 16-21
- [48] Rudzinski, W.E., Zhou, K., Luo, X.M., "Mass Spectrometric Characterization of Organosulfur Compounds Using Palladium(II) as a Sensitivity-Enhancing Reagent", *Fuels*, 18 (2004) 16-21
- [49] Kuz'menko, I., Nikolaeva, T., Min, R., Bauer, L., "Chromatographic Separation of Petroleum Sulfur Compounds", *Petroleum Chemistry*, 39 (1999) 124-127
- [50] Rudzinski, W., Rai, V., "Detection of Polyaromatic Sulfur Heterocycles in Crude Oil Using Postcolumn Addition of Tropylium and Tandem Mass Spectrometry", *Energy & Fuels*, 19 (2005) 1611-1618
- [51] Andersson, J., "Retention Properties of a Palladium-Chloride Silica Sorbent for the Liquid-Chromatographic Separation of Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles", *Analytical Chemistry*, 59 (1987) 2207-2209
- [52] Andersson, J., "Separations on a Mercuric-Acetate-Substituted Phenylsilica Phase in Normal-Phase Liquid-Chromatography", *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 326 (1987) 425-433
- [53] Andersson, J., "Separation Methods in the Analysis of Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles", *Environmental Analysis (Handbook of Analytical Separations, vol. 3)*. Elsevier, Amsterdam, (2001)
- [54] Sripada, K., Andersson, J.T., "Liquid Chromatographic Properties of Aromatic Sulfur

Heterocycles on a Pd(II)-Containing Stationary Phase for Petroleum Analysis", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382 (2005) 735-741

[55] Nishioka, M., "Aromatic Sulfur-Compounds Other Than Condensed Thiophenes in Fossil-Fuels - Enrichment and Identification", *Fuels*, 2 (1988) 214-219

[56] Nishioka, M., Campbell, R.M., Lee, M.L., Castle, R.N., "Isolation of Sulfur Heterocycles From Petroleum-Derived And Coal-Derived Materials by Ligand-Exchange Chromatography", *Fuel*, 65 (1986) 270-273

[57] Schade, T., "Analytik von alkylierten Dibenzothiophenen in tiefentschwefelten Dieselölen", Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2004)

[58] Sripada, K., "Metal Ion Containing Liquid Chromatographic Stationary Phases for the Analysis of Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles in Fossil Fuels", Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2005)

[59] Jewell, D., "Preparative Trinitrofluorenone Charge-Transfer Chromatography of Petroleum Aromatics", *Analytical Chemistry*, 47 (1975) 2048-2050

[60] Eppert, G., Schinke, I., "Liquid-Chromatographic Separation of Classes of Higher Boiling Aromatic-Compounds by Means of Compact Phases That Form Charge-Transfer Complexes", *Journal of Chromatography*, 260 (1983) 305-327

[61] Thomson, J.S., Reynolds, J.W., "Separation of Aromatic-Hydrocarbons Using Bonded-Phase Charge-Transfer Liquid-Chromatography", *Analytical Chemistry*, 56 (1984) 2434-2441

[62] Panda, S., Schrader, W., Andersson, J., "beta-Cyclodextrin as a Stationary Phase for the Group Separation of Polycyclic Aromatic Compounds in Normal-Phase Liquid Chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1122 (2006) 96-96

[63] Panda, S., "Liquid Chromatography and High Resolution Mass Spectrometry for the Speciation of High Molecular Weight Sulfur Aromatics in Fossil Fuels", Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2006)

[64] Müller, H., "Characterization of High Molecular Weight Sulfur Aromatic Compounds in Vacuum Residues", Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2004)

[65] Ulman, M., "Chemical Transformation for Structural Elucidation of Large Organic Compounds", Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2008)

[66] Rodgers, R.P., White, F.M., Hendrickson, C.L., Marshall, A.G., Andersen, K.V., "Resolution, Elemental Composition, and Simultaneous Monitoring by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry of Organosulfur Species Before and After Diesel Fuel Processing", *Analytical Chemistry*, 70 (1998) 4743-4750

[67] Marshall, A., Hendrickson, C., Jackson, G., "Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Primer", *Mass Spectrometry Reviews*, 17 (1998) 1-35

[68] Marshall, A.G., Rodgers, R.P., "Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis", *Accounts of Chemical Research*, 37 (2004) 53-59

[69] Panda, S., Schrader, W., al-Hajji, A., Andersson, J., "Distribution of Polycyclic Aromatic

Sulfur Heterocycles in Three Saudi Arabian Crude Oils as Determined by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry", *Energy & Fuels*, 21 (2007) 1071-1077

[70] Al-Hajji, A., Muller, H., Koseoglu, O., "Characterization of Nitrogen and Sulfur Compounds in Hydrocracking Feedstocks by Fourier Transform Ion Cyclotron Mass Spectrometry", *Oil & Gas Science and Technology*, 63 (2008) 115-128

[71] Green, T.K., Whitley, P., Wu, K.N., Lloyd, W.G.&G., "Structural Characterization of Sulfur-Compounds in Petroleum by S-Methylation and C-13 Nmr-Spectroscopy", *Energy & Fuels*, 8 (1994) 244-248

[72] Muller, H., Andersson, J., Schrader, W., "Characterization of High-Molecular-Weight Sulfur-Containing Aromatics in Vacuum Residues Using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry", *Analytical Chemistry*, 77 (2005) 2436-2543

[73] Kendrick, E., "A Mass Scale Based on CH₂=14.0000 for High. Resolution Mass Spectrometry of Organic Compounds", *Analytical Chemistry*, 35 (1963) 2146 - 2154

[74] Hsu, C., Qian, K., Chen, Y., "An Innovative Approach to Data Analysis in Hydrocarbon Characterization by Online Liquid Chromatography: Mass Spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 264 (1992) 89-89

[75] Wu, Z., Rodgers, R., Marshall, A., "Two- and Three-Dimensional van Krevelen Diagrams: A Graphical Analysis Complementary to the Kendrick Mass Plot for Sorting Elemental Compositions of Complex Organic Mixtures Based on Ultrahigh-Resolution Broadband Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Measurements", *Analytical Chemistry*, 76 (2004) 2516-2516

[76] Alexander, C., Andersson, H.S., Andersson, L.I., Ansell, R.J., Kirsch, N., Nicholls, I.A. et al., "Molecular Imprinting Science and Technology: A Survey of the Literature for the Years Up to and Including 2003", *Journal of Molecular Recognition*, 19 (2006) 106-180

[77] Caro, E., Marce, R., Cormack, P., Sherrington, D., Borrull, F., "Direct Determination of Ciprofloxacin by Mass Spectrometry After a Two-Step Solid-Phase Extraction Using a Molecularly Imprinted Polymer", *Journal of separation science*, 29 (2006) 1230-1236

[78] Shim, Y., Yilmaz, E., Solange, L., Haupt, K., "Chiral Recognition and Separation of beta(2)-Amino Acids Using Noncovalently Molecularly Imprinted Polymers", *Analyst*, 129 (2004) 1211-1215

[79] Martín-Esteban, A., "Molecularly Imprinted Polymers: New Molecular Recognition Materials for Selective Solid-Phase Extraction of Organic Compounds", *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 370 (2001) 795-802

[80] Adbo, K., Nicholls, I., "Enantioselective Solid-Phase Extraction Using Troger's Base Molecularly Imprinted Polymers", *Analytica Chimica Acta*, 435 (2001) 115-120

[81] Castro, B., Whitcombe, M., Vulfson, E., Vazquez-Duhalt, R., Barzana, E., "Molecular Imprinting for the Selective Adsorption of Organosulphur Compounds Present in Fuels", *Analytica Chimica Acta*, 435 (2001) 83-90

[82] Zhu, Q.Z., Degelmann, P. & Niessner, R., Knopp, D., "Selective Trace Analysis of Sulfonylurea Herbicides in Water and Soil Samples Based on Solid-Phase Extraction Using a

- Molecularly Imprinted Polymer", *Environmental Science & Technology*, 36 (2002) 5411-5420
- [83] Andersson, L.I., Hardenborg, E., Sandberg-Stall, M., Moller, K., Henriksson, J., Bramsby-Sjostrom, I. et al., "Development of a Molecularly Imprinted Polymer Based Solid-Phase Extraction of Local Anaesthetics From Human Plasma", *Analytica Chimica Acta*, 526 (2004) 147-154
- [84] Dmitrienko, S.G., Irkha, V.V. & Kuznetsova, A.Y.&Zolotov, Y.A., "Use of Molecular Imprinted Polymers for the Separation and Preconcentration of Organic Compounds", *Journal of Analytical Chemistry*, 59 (2004) 808-817
- [85] Kandimalla, V.B., Hunagxian, J., "Molecular Imprinting: a Dynamic Technique for Diverse Applications in Analytical Chemistry", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380 (2004) 587-605
- [86] Lai, J.P., Niessner, R., Knopp, D., "Benzo[a]pyrene Imprinted Polymers: Synthesis, Characterization and SPE Application in Water and Coffee Samples", *Analytica Chimica Acta*, 522 (2004) 137-144
- [87] Liu, C.Y., Lin, C.C., "An Insight Into Molecularly Imprinted Polymers for Capillary Electrochromatography", *Electrophoresis*, 25 (2004) 3997-4007
- [88] Szumski, M., Buszewski, B., "Molecularly Imprinted Polymers: A New Tool for Separation of Steroid Isomers", *Journal of Separation Science*, 27 (2004) 837-842
- [89] Mahony, J.O., Nolan, K. & Smyth, M.R., Mizaikoff, B., "Molecularly Imprinted Polymers- Potential and Challenges in Analytical Chemistry", *Analytica Chimica Acta*, 534 (2005) 31-39
- [90] Hung, C., Huang, Y., Huang, H., Hwang, C., "Preparation of (S)-Ibuprofen-Imprinted Polymer and Its Molecular Recognition Study", *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (2006) 2972-2979
- [91] Liu, X.C., Mosbach, K., "Catalysis of Benzisoxazole Isomerization by Molecularly Imprinted Polymers", *Macromolecular Rapid Communications*, 19 (1998) 671-674
- [92] Whitcombe, M.J. & Alexander, C.&V., "Imprinted Polymers: Versatile New Tools in Synthesis", *Synlett*, (2000) 911-923
- [93] Cheng, Z., Zhang, L., Li, Y., "Synthesis of an Enzyme-Like Imprinted Polymer With the Substrate as the Template, and Its Catalytic Properties Under Aqueous Conditions", *Chemistry - A European Journal*, 10 (2004) 3555-3561
- [94] Jenkins, A.L., Uy, O.M., George, M.M., "Polymer Based Lanthanide Luminescent Sensors for the Detection of Nerve Agents", *Analytical Communications*, 34 (1997) 221-224
- [95] Arnold, B.R., Euler, A.C., Jenkins, A.L. & Uy, O.M., George, M.M., "Progress in the Development of Molecularly Imprinted Polymer Sensors", *Johns Hopkins APL Technical Digest*, 20 (1999) 190-198
- [96] Sergeyeva, T., Piletsky, S., Brovko, A., Slinchenko, E., Sergeeva, L., El'skaya, A., "Selective Recognition of Atrazine by Molecularly Imprinted Polymer Membranes. Development of Conductometric Sensor for Herbicides Detection", *Analytica Chimica Acta*, 392 (1999) 105-111

- [97] Do Ki, C., Chang, J., "Preparation of a Molecularly Imprinted Polymeric Nanocapsule with Potential Use in Delivery Applications", *Macromolecules*, 39 (2006) 3415-3419
- [98] Bures, P., Huang, Y., Oral, E., Peppas, N., "Surface Modifications and Molecular Imprinting of Polymers in Medical and Pharmaceutical Applications", *Journal of Controlled Release*, 72 (2001) 25-33
- [99] Haupt, K., "Imprinted Polymers - Tailor-Made Mimics of Antibodies and Receptors", *Chemical Communications*, (2003) 171-178
- [100] Tarassoli, A., Asadi, A., Hitchcock, P., "Synthesis and Crystal Structures of New Complexes of Di- and Tribenzyltin N-ethyl and N-Benzyl-2-amino cyclopent-1-ene-1-carbodithioates", *Journal of Organometallic Chemistry*, 645 (2002) 111-111
- [101] Amado, A., Ribeiro-Claro, P., "Coordination properties of 2-Aminocyclopentene-1-dithiocarboxylic Acid to Transition Metal Ions as Studied by Ab Initio Calculations", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98 (2004) 568-568
- [102] de Oliveria, L.F.C., Santos, P.S., "On the Coordination sites of 2-Aminocyclopentene-1-dithiocarboxylic Acid to Ni(II), Pd(II) and Pt(II): A Resonance Raman Investigation", *Vibrational Spectroscopy*, 10 (1995) 63-63
- [103] Tarassoli, A., Sedaghat, T., Neumuller, B., Ghassemzadeh, M., "Synthesis, Spectroscopic Investigation and Crystal Structures of Organotin(IV) Derivatives of 2-Amino-1-cyclopentene-1-carbodithioic Acid", *Inorganica Chimica Acta*, 318 (2001) 22-22
- [104] Pyell, U., Stork, G., „Characterization of a Chelating Silica-Gel with Immobilized 2-Amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylic Acid (ACDA)“, *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 342 (1992) 380-380
- [105] Seshadri, T., Kettrup, A., "Synthesis and Characterization of Silica-Gel Ion-Exchanger Bearing 2-Amino-1-Cyclopentene-1-dithio-carboxylic Acid (Acda) As Chelating Compound", *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 310 (1982) 1-5
- [106] Pyell, U. Schober, S., Stork, G., "Ligand-Exchange Chromatographic Separation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles on a Chelating Silica Gel Loaded with Palladium (II) or Silver (I) cations", *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 359 (1997) 538-541
- [107] Schade, T., Roberz, B., Andersson, J., "Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles in Desulfurized Diesel Fuels and Their Separation on a Novel Palladium (II)-Complex Stationary Phase", *Polycyclic Aromatic Compounds*, 22 (2002) 311-320
- [108] Milenkovic, A., Schulz, E., Meille, V., Loffreda, D., Forissier, M., Vrinat, M. et al., "Selective Elimination of Alkyldibenzothiophenes from Gas Oil by Formation of Insoluble Charge-Transfer Complexes", *Energy & Fuels*, 13 (1999) 881-887
- [109] Baldwin, S.L., Baughman, R.G., "Structure of the Charge-Transfer Complexes 2,4,5,7-Tetranitro-9-Fluorenone-1-Ethyl-Naphthalene (1/1) (I) and 2,4,5,7-Tetranitro-9-Fluorenone-3,6-Dimethylphenanthrene (1/1) (II)", *Acta Crystallographica. Section C, Crystal Structure Communications*, 49 (1993) 1840-1844
- [110] Sevignon, M., Macaud, M., Favre-Reguillon, A., Schulz, J., Rocault, M., Faure, R. et al.,

- "Ultra-Deep Desulfurization of Transportation Fuels via Charge-Transfer Complexes under Ambient Conditions", *Green Chemistry*, 7 (2005) 413-420
- [111] Koltai, T., Macaud, M., Milenkovic, A., Schulz, E., Lemaire, M., Vrinat, M., "Hydrodesulfurization of Diesel Feeds by Association of a Catalytic Process and a Separation Process using Charge-Transfer Complexes", *Catalysis Letters*, 83 (2002) 143-148
- [112] Félix, G., Thienpont, A., Dentraygues, P., "Synthesis of Acceptor Bonded Phases for Donor-Acceptor Liquid Chromatography", *Chromatographia*, 34 (1992) 177-181
- [113] Milenkovic, A., Loffreda, D., Schulz, E., Chermette, H., Lemaire, M.&S., "Charge Transfer Complexes between Tetranitrofluorenone and Polyaromatic Compounds from Gasoil: A Combined DFT and Experimental Study", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 (2004) 1169-1180
- [114] Chern, C.S., "Principles and Applications of Emulsion Polymerization", Wiley, New York, (2008)
- [115] Wang, B., Dar, Y. & Shi, L., Canebag G.T., "Polymerization Control through the Free-Radical Retrograde-Precipitation Polymerization Process", *Journal of Applied Polymer Science*, 71 (1999) 761-774
- [116] Li, W.H., Stöver, H.D.H., "Porous Monodisperse Poly(divinylbenzene) Microspheres by Precipitation Polymerization", *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 36 (1998) 1543-1551
- [117] Jiang, Y., Tong, A.J., "Synthesis of Molecularly Imprinted Microspheres for Recognition of *trans*-Aconitic acid", *Journal of Applied Polymer Science*, 94 (2004) 542-547
- [118] Bai, F. & Yang, X.L., Huang, W., "Synthesis of Narrow or Monodisperse Poly(divinylbenzene) Microspheres by Distillation-Precipitation Polymerization", *Macromolecules*, 37 (2004) 9746-9752
- [119] Kim, T.H., Do Ki, C., Cho, H., Chang, T., Chang, J.Y., "Facile Preparation of Core-Shell Type Molecularly Imprinted Particles: Molecular Imprinting into Aromatic Polyimide Coated on Silica Spheres", *Macromolecules*, 38 (2005) 6423-6428
- [120] Carter, S.R., Rimmer, S., "Molecular Recognition of Caffeine by Shell Molecular Imprinted Core-Shell Polymer Particles in Aqueous Media", *Physical Letters*, 14 (2002) 667-670
- [121] Perez, N., Whitcombe, M.J., Vulfson, E.N., "Molecularly Imprinted Nanoparticles Prepared by Core-Shell Emulsion Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 77 (2000) 1851-1859
- [122] Li, W.H., Stöver, H.D.H., "Monodisperse Cross-Linked Core-Shell Polymer Microspheres by Precipitation Polymerization", *Macromolecules*, 33 (2000) 4354-4360
- [123] Li, P., Zhu, J.M., Sunintaboon, P., Harris, F.W., "New Route to Amphiphilic Core-Shell Polymer Nanospheres: Graft Copolymerization of Methyl methacrylate from Water-Soluble Polymer Chains Containing Amino Groups", *Langmuir*, 18 (2002) 8641-8646
- [124] Jin, L., Deng, Y., Hu, J., Wang, C., "Preparation and Characterization of Core-Shell Polymer Particles with Protonizable Shells Prepared by Oxyanionic Polymerization", *Journal of*

Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 42 (2004) 6081-6088

[125] Carter, S.R., Rimmer, S., "Surface Molecularly Imprinted Polymer Core-Shell Particles", *Advanced Functional Materials*, 14 (2004) 553-561

[126] Haraoubia, R. & Bonnansplaisance, C., Levesque, G., "Thiocarboxylated Polymers.1. Synthesis and Study of the Free-Radical Polymerization of Dithiocarboxylic Monomers", *Die Makromolekulare Chemie*, 182 (1981) 2409-2419

[127] Furlani, C., Luciani, M.L., "Complexes of Dithiocarboxylic Acids", *Inorganic Chemistry*, 7 (1968) 1586-1592

[128] Newman, M.S., Boden, H., "2,4,5,7-Tetranitrofluorenone", *Organic Syntheses*, 42 (1962) 95

[129] Matsui, M., Fukuyasu, K., Shibata, K., Muramatsuta, H., "Synthesis of N-(Nitrofluorenylidene)Anilines and Their Application as Electron-Transport Materials in Positive Charge Electrophotography", *Perkin Transactions. 2*, (1993) 1107-1110

[130] Dauben, H.J., McCoy, L.L., "N-Bromosuccinimide.3. Stereochemical Course of Benzylic Bromination", *Journal of the American Chemical Society*, 81 (1959) 5404-5409

[131] Aitken, R., Hodgson, P., Morrison, J., Oyewale, A., "Flash Vacuum Pyrolysis over Magnesium. Part 1. Pyrolysis of Benzylic, Other Aryl/Alkyl and Aliphatic Halides", *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions I*, (2002) 402-415

[132] Ashcroft, A.E., "Ionization Methods in Organic Mass Spectrometry", Royal Society of Chemistry, Great Britain (1997)

[133] Diehl, G., Liesener, A., Karst, U., "Liquid Chromatography with Post-Column Electrochemical Treatment and Mass Spectrometric Detection of Non-Polar Compounds", *The Analyst*, 126 (2001) 288-290

[134] Robb, D., Covey, T., Bruins, A., "Atmospheric Pressure Photoionization: An Ionization Method for Liquid Chromatography-Mass Spectrometry", *Analytical Chemistry*, 72 (2000) 3653-3659

[135] Muhlberger, F., Hafner, K., Kaesdorf, S., Ferge, T., Zimmermann, R., "Comprehensive On-Line Characterization of Complex Gas Mixtures by Quasi-Simultaneous Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization, Vacuum-UV Single-Photon Ionization, and Electron Impact Ionization in a Time-of-Flight Mass Spectrometer: Setup and Instrument Characterization", *Analytical Chemistry*, 76 (2004) 6753-6764

[136] Dessent, C., Muller-Dethlefs, K., "Hydrogen-Bonding and van der Waals Complexes Studied by ZEKE and REMPI Spectroscopy", *Chemical Reviews*, 100 (2000) 3999-4021

[137] Cao, L., Muhlberger, F., Adam, T., Streibel, T., Wang, H., Kettrup, A. et al., "Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization and VUV-Single Photon Ionization as Soft and Selective Laser Ionization Methods for On-Line Time-of-Flight Mass Spectrometry: Investigation of the Pyrolysis of Typical Organic Contaminants in the Steel Recycling Process", *Analytical Chemistry*, 75 (2003) 5645-5645

[138] Roth, K., Huang, Z., Sadagopan, N., Watson, J., "Charge Derivatization of Peptides for

Analysis by Mass Spectrometry", *Mass Spectrometry Reviews*, 17 (1998) 255-274

[139] Acheson, R.M., Harrison, D.R., "Synthesis, Spectra, and Reactions of Some S-Alkylthiophenium Salts", *Journal of the Chemical Society C: Organic Articles*, (1970) 1764-1784

[140] Guan, S., Marshall, A., Scheppelle, S., "Resolution and Chemical Formula Identification of Aromatic Hydrocarbons and Aromatic Compounds Containing Sulfur, Nitrogen, or Oxygen in Petroleum Distillates and Refinery Streams", *Analytical Chemistry*, 68 (1996) 46-71

[141] Shevchenko, N., Nenajdenko, V., Balenkova, E., "Triflic Anhydride-Promoted Cyclization of Sulfides: A Convenient Synthesis of Fused Sulfur Heterocycles", *Synthesis*, (2003) 1191-1200

[142] Sill, C., "Entwicklung einer neuen LEC-Phase für die Analytik polycyclischer Stickstoffaromaten", Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2003)

[143] Nolte, T., "Kapillarelektrophoretische Trennung derivatisierter polyaromatischer Schwefelheterocyclen", Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2008)

14 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei meiner Arbeit und auch in der Freizeit drumherum unterstützt haben und so erst das Gelingen dieser Arbeit ermöglichten.

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Jan T. Andersson für die interessante Aufgabenstellung bedanken. Sein umfangreicher Wissensschatz konnte des öfteren das eine oder andere Problem beseitigen. Neben wissenschaftlichen Diskussionen zeigte er sich als sehr kreativ mit Blick auf die Gestaltung von Weihnachtsfeiern oder Arbeitskreisausflügen, was die Gruppe stärker zusammengeschweißt hat.

Mein besonderer Dank gilt meinen „Mitreitern“ während der Zeit der Doktorarbeit. Hier sei zuerst (Dr.???) Markus „Pepe“ Penassa genannt, der nicht nur ein zuverlässiger und angenehmer Laborkollege war, sondern auch ein guter Freund geworden ist. Neben für Außenstehende oft ermüdenden Diskussionen war er immer bereit für lustige Konzerte und spontane sowie geplante Klettertouren. Ebenso danke ich Dr. Nina Kolbe, die für jeden Spaß zu haben war und den Labor- sowie Kletteralltag ein wenig aufhellen konnte. Danken möchte ich auch Magdalena Ulman, die sich auch durch den Wust der Kendrickplots kämpfen musste, sowie Thies Nolte, der in Kürze das Ruder der promovierenden Seite übernehmen wird. Ich danke Margarete Nocun und Stefan „Hille“ Hildebrandt für die Unterstützung bei Geräteinstandhaltung und Laborpflichtenübernahme. Ich möchte auch meinen Vorgängern und Kollegen danken, die mich ein Stück weit begleitet haben (in alphabetischer Reihenfolge, also nicht böse sein, Wasa): Dr. Eiman Fathalla, Peni P. Handayani, Dr. Abdelrahman Hegazi, Jens Künemeyer, Dr. Hendrik „Loony“ Müller, Dr. Saroj Panda, Daniel „Junior“ Plothe, Dr. Benedikte Roberz, Dr. Thomas Schade (der immer noch bemüht ist, mir die alte Danksagung zu verzeihen), Claudia Sill, Dr. Kishore Sripada und Dr. Frank Wasinski.

Nicht unerwähnt bleiben sollen die „außerarbeitskreislichen“ Kollegen in der Arbeitsgruppe Karst, die neben der naturwissenschaftlichen Unterstützung auch immer gut für die eine oder andere soziale Aktivität waren. Des Weiteren gilt mein Dank Karin Weißenhorn, Marianne Lüttmann, wie auch Michael Holtkamp und den hilfsbereiten Geistern, die dafür sorgen, dass der Betrieb im Institut funktionierte: Chemikalienkammer, Werkstatt, Glasbläser und Hausmeister...

Für seine Hilfe und Erläuterungen bei der Interpretation diverser Massenspektren danke ich Dr. Heinrich Luftmann des Organisch chemischen Instituts, sowie den zahlreichen Forschungspraktikanten, die mir bei meiner Arbeit geholfen haben.

Da ich auch ein Leben außerhalb der Uni führte (Ja, wirklich!!!), soll mein Dank an meine Freunde aus dem „normalen“ Leben gehen, da es sehr müßig wäre, diese Menschen hier aufzuzählen, vertraue ich darauf, dass sie wissen, wer gemeint ist. ;-)

Last, but not least geht mein Dank auch an meine Familie. Ohne die Möglichkeiten, die mir durch sie gegeben wurden, wäre ich jetzt nicht da, wo ich heute bin.

Versicherung nach § 2 Absatz 4

Hiermit versichere ich, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst und ohne unerlaubte Mittel angefertigt, alle in Anspruch genommenen Quellen und Hilfsmittel in der Dissertation angegeben habe und die Dissertation nicht bereits anderweitig als Prüfungsarbeit vorgelegen hat.

Münster, 20. August 2008

.....

(Ansgar Japes)

Diese Arbeit wurde weitgehend mit Software gemäß der GNU General Public License  (bzw. GNU Lesser General Public License im Fall der OpenOffice.org Suite) erstellt. Grafiken wurden mit Inkscape  und GIMP  bearbeitet. Die Arbeit selbst wurde ausschließlich mit OpenOffice.org 3.0 Public Beta 2  erstellt. Für die Erstellung des Literaturverzeichnisses kam Bibus  zum Einsatz. An dieser Stelle gilt nochmal der inoffizielle Dank an die Open Source Gemeinde, die für nahezu alle auftretenden Softwarehindernisse eine Lösung hatten.