

Analytische Chemie

Analytik von alkylierten Dibenzothiophenen in  
tiefentschwefelten Dieselölen

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

vorgelegt von  
Thomas Schade  
aus Marl  
-2004-

---

Dekan:	Prof. Dr. Jens Leker
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Jan T. Andersson
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Uwe Karst
Tag der mündlichen Prüfungen:	.....
Tag der Promotion:	.....

---





# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>5</b>
<b>2 Aufgabenstellung</b> .....	<b>7</b>
<b>3 Stand der Forschung</b> .....	<b>8</b>
3.1 Entstehung von Erdöl .....	8
3.1.1 Herstellung von Transportkraftstoffen.....	11
3.2 Alkyldibenzothiophene in Rohölen .....	15
3.3 Analytik der polycyclischen aromatischen Schwefelhetero-cyclen .....	16
3.3.1 Ligandenaustauschchromatographie.....	21
3.4 Der technische Entschwefelungsprozess.....	25
3.5 Entschwefelung von Alkyldibenzothiophenen .....	28
3.6 Alternative Entschwefelungsprozesse.....	34
3.6.1 Verwendung verbesserter Katalysatoren auf Edelmetallbasis .....	34
3.6.2 HDS nach Isomerisierung .....	34
3.6.3 Adsorption der Dialkyldibenzothiophene.....	35
3.6.4 Mikrobielle Entschwefelungsprozesse .....	36
3.7 Zusammenfassung .....	38
<b>4 Analytische Methoden</b> .....	<b>39</b>
<b>5 Die LEC-Phase</b> .....	<b>41</b>
5.1 Synthese der stationären Phase .....	41
5.2 Optimierung der Fraktionierung.....	42
5.2.1 Funktionalitätstest .....	45
5.3 Wahl des internen Standards .....	45
5.4 Wiederfindungsraten der PASH .....	47
5.5 Zusammenfassung .....	48
<b>6 Charakterisierung der Phase</b> .....	<b>49</b>
6.1 Koordinierung des Pd(II) im freien Komplex.....	49
6.2 Komplexierung des Pd(II) im silikagebunden Liganden .....	51
6.3 Elementaranalyse .....	52
6.4 Flusssäurezersetzung .....	53
6.5 Überlegungen zur Geometrie des gebundenen Komplexes .....	54

6.6 Diskussion .....	55
6.7 Chromatographische Charakterisierung.....	56
6.7.1 Charakterisierung anhand ausgewählter Standardsubstanzen .....	57
6.7.2 Langzeitstabilität .....	61
6.7.3 Temperaturstudie zum Retentionsverhalten .....	62
6.7.4 Einfluss der Lösungsmittelfeuchte .....	63
6.8 Zusammenfassung .....	64
<b>7 Validierung der Methode.....</b>	<b>65</b>
7.1 Standardreferenzmaterial SRM 1582.....	65
7.2 Standardarbeitsvorschrift.....	66
7.3 Identifizierung und Quantifizierung mittels GC-MS .....	68
7.4 Quantifizierung mittels GC-AED .....	71
7.5 Zusammenfassung .....	73
<b>8 Synthesen .....</b>	<b>75</b>
8.1 Synthesewege für 4,6-Dialkyldibenzothiophene .....	75
8.1.2 Schmelzpunktbestimmung.....	79
8.2 NMR-Untersuchungen.....	80
8.3 Zusammenfassung .....	82
<b>9 Charakterisierung der DBTs.....</b>	<b>84</b>
9.1 Gaschromatographische Retentionsindices der alkylierten Dibenzothiophene auf unpolaren Phasen.....	84
9.1.1 Methylierte Dibenzothiophene .....	88
9.1.2 Dibenzothiophene mit Ethyl- und Propylsubstituenten .....	89
9.2 Vorhersage des RI für Polymethyldibenzothiophene.....	91
9.3 Massenspektrometrische Untersuchungen der Alkyldibenzothiophene .....	97
9.3.1 Trimethyldibenzothiophene .....	99
9.3.2 Tetramethyldibenzothiophene.....	99
9.3.3 4-Ethyl-6-methyldibenzothiophen .....	100
9.3.4 2,4-Dimethyl-6-ethyl-dibenzothiophen .....	100
9.3.5 4,6-Diethyl-dibenzothiophen .....	101
9.3.6 2,4-Dimethyl-6-propyldibenzothiophen .....	101
9.3.7 Genauigkeit der Intensitätsmessung am GC-MS .....	102
9.4 Zusammenfassung .....	103
<b>10 Untersuchung von Realproben .....</b>	<b>104</b>
10.1 Proben .....	104

10.2	Probenaufarbeitung – Isolierung der PASH-Fraktion .....	105
10.3	Quantifizierung .....	106
10.4	Ergebnisse.....	108
10.4.1	Klassifizierung der Dieselöle .....	110
10.5	Reproduzierbarkeit .....	115
10.6	Fehlerbetrachtung .....	115
10.7	Zusammenfassung.....	116
10.8	Die zweite Versuchsserie .....	118
10.8.1	Identifizierung der PASH mittels GC-MS .....	119
10.8.2	Quantifizierung .....	124
10.8.3	Tiefentschwefeltes Dieselöl .....	125
10.8.4	Diskussion.....	128
10.9	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	129
10.10	Nachtrag: Einfluss des Temperaturprogramms auf die Gesamtschwefelbestimmung .....	131
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>134</b>
<b>12</b>	<b>Summary .....</b>	<b>137</b>
<b>13</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>140</b>
13.1	Synthesen.....	140
13.1.1	Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung alkylierter Thiophenole.....	140
13.1.2	Synthesevorschrift zur Darstellung von 2-Brom-3,5-dimethylcyclo-hexanon .....	140
13.1.3	Synthesevorschrift zur Darstellung von 4,6-Diethyldibenzothiophen .....	141
13.1.4	Synthese des Trimethyldibenzothiophengemisches.....	141
13.2	Charakterisierung der Syntheseprodukte.....	144
13.2.1	C <sub>3</sub> -DBTs .....	144
13.2.2	C <sub>4</sub> -DBTs .....	145
13.3	Synthese von 2-Amino-n-propylcyclopentendithio-carbonsäure.....	146
13.4	Synthese des Pd-ACDA-Kieselgels .....	146
13.5	Optimierung und Response des GC-AED G2350A im schwefelselektiven Modus.....	147
13.7	Verwendete Geräte und Geräteparameter .....	152
13.7.1	Geräte Gaschromatographie: .....	152
13.7.2	Geräte Flüssigchromatographie.....	154
13.7.3	Schmelzpunktbestimmung .....	154
13.7.4	Elementaranalyse .....	154
13.7.5	Kernresonanzspektroskopie .....	154
13.7.6	Atomabsorptionsspektrometrie .....	154

13.8 Liste der verwendeten Abkürzungen.....	155
13.9 Chemikalien.....	155
13.10 Literaturverzeichnis .....	158

# 1 Einleitung

Die Entschwefelung von Erdölfraktionen stellt einen der wichtigsten großtechnischen Prozesse in der Raffinerieindustrie dar. Auf Grund der gestiegenen Anforderungen hinsichtlich des gesetzlich zulässigen Gesamtschwefelgehaltes unternehmen die Erdölraffinerien immer größere Anstrengungen, ihre Entschwefelungsverfahren zu optimieren. Dabei kommt dem Rohstoff Erdöl - neben seiner Wichtigkeit für die Produktion der meisten organisch-chemischen großindustriellen Produkte wie Kunststoffe, Farben und Medikamenten - immer noch außerordentliche Bedeutung als primärer Energieträger zu. Er kommt in Form seiner Raffinerieprodukte wie Benzin, Diesel oder Bitumen in den Handel. Dieselöl ist ein Destillationsprodukt des Erdöls mit einem Siedebereich zwischen 180 und 380 °C. Es besteht zu etwa 80 % aus gesättigten und zu weiteren 20 % aus aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Diesel ist ein wichtiger Treibstoff für den Automobilverkehr, und wird als Heizöl auch für den privaten Gebrauch vertrieben. Der jährliche Verbrauch an Dieselöl betrug in Deutschland im Jahre 2000 28,9 Millionen Tonnen sowie 27,9 Millionen Tonnen leichtes Heizöl. Dabei zeigt der Dieselölverbrauch ansteigende Tendenz, da der Anteil der Diesel-Pkw an der gesamten Pkw-Flotte seit 1990 von 13,4 % auf 18,4 % (01.01.2004) zugenommen hat [1, 2]. Bei Neuzulassungen liegt der Anteil dieselbetriebener Pkw derzeit bei 44 %. Nutzfahrzeuge (Lkw) werden praktisch ausschließlich mit Dieselmotoren betrieben.

Die Schwefelkonzentration kann in unterschiedlichen Rohölen stark variieren, oft stellt Schwefel nach Kohlenstoff und Wasserstoff das am häufigsten vorkommende Element dar. Abhängig von der Quelle kann die Konzentration zwischen 0,05 bis 5 Gewichtsprozent schwanken, teilweise sogar noch darüber hinaus. Der höchste Gehalt wird in dem in Utah vorkommenden Rozel Point Oil mit einem Schwefelgehalt von 14 Gewichtsprozent gefunden [3].

Schwefel liegt in verschiedenen chemischen Formen gebunden vor. In den Fraktionen der Rohöldestillation finden sich große Unterschiede sowohl in Konzentration als auch in der chemischen Bindungsform. In den mittleren Fraktionen kommt der Schwefel zu einem großen Anteil in aromatisch gebundener Form als polycyclische aromatische Schwefelheterocyklen<sup>1</sup> vor.

Um den Ausstoß der Verbrennungsprodukte von Schwefelverbindungen zu reduzieren, welche bekanntermaßen Katalysatorgifte darstellen, hat der Gesetzgeber den Grenzwert für

---

<sup>1</sup> engl.: polycyclic aromatic sulfur heterocycles, PASH

Schwefel in Treibstoffen in der Vergangenheit schrittweise reduziert (auf 50 ppm innerhalb der Europäischen Union, in Deutschland werden Kraftstoffe mit über 10 ppm seit 2003 höher besteuert). Während diese Vorgabe bei Ottokraftstoffen technisch relativ leicht zu erreichen ist, stellen die höhersiedenden Fraktionen wie Dieselöle, welche einen größeren Anteil an Aromaten aufweisen, die Raffinerien vor eine schwierigere Aufgabe [4]. Die Identifizierung der gegenüber der katalytischen Entschwefelung resistenten Schwefelverbindungen steht seit vielen Jahren im Blickpunkt der Forschung. Obwohl viele Studien angestrengt wurden, ist die Kenntnis über individuelle Verbindungen in entschwefelten Treibstoffen nur gering. Zu diesen gehört zum Beispiel das 4,6-Dimethyldibenzothiophen, das geradezu das Synonym einer resistenten Verbindung darstellt. In einer Studie wird zudem eine neue Klasse von potenziell resistenten Verbindungen untersucht, welche sich auch vom Dibenzothiophen ableiten, aber einen geringeren Aromatisierungsgrad aufweisen [5].

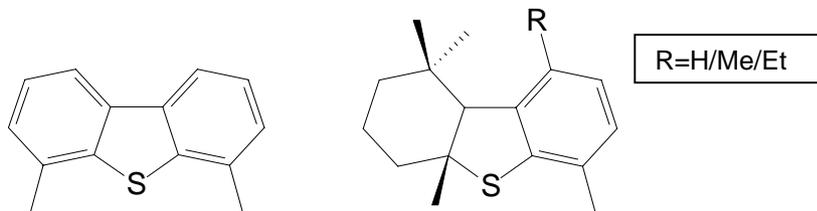


Abb. 1-1: Beispiele für entschwefelungsresistente Verbindungen, links: 4,6-Dimethyldibenzothiophen, rechts: 1,1,4a,6-Tetramethyl-9-alkyl-1,2,3,4,4a,9b-hexahydrodibenzothiophen

## 2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine detaillierte Studie über das Vorkommen polycyclischer aromatischer Schwefelheterocyclen in stark entschwefelten Dieselölen durchgeführt werden. Für die Isolierung dieser in sehr geringen Konzentrationen vorkommenden Verbindungen müssen geeignete chromatographische Trennmethode gefunden oder weiterentwickelt werden. Aufgabe der Arbeit ist es, ein geeignetes Isolierungsverfahren zu etablieren und einzelne entschwefelungsresistente Verbindungen in Ölprodukten zu identifizieren und zu quantifizieren. Das Haupthindernis für die Analyse stellt die schlechte Verfügbarkeit von Referenzverbindungen dar. Vermutlich liegt der Gesamtschwefel in Dieselölen nach katalytischer Hydrierung überwiegend in höher alkylierten Dibenzothiophenen gebunden vor. Demgegenüber sind nur wenige alkylierte (symmetrische) Dibenzothiophene und das Dibenzothiophen selbst kommerziell erhältlich. Daher müssen Standards zunächst im Labor synthetisiert, aufgereinigt und mit spektroskopischen Methoden charakterisiert werden. Anschließend sollen tiefentschwefelte Realproben (unter 50 ppm Schwefel) auf diese Modellverbindungen hin analysiert werden.

Das Ziel liegt in der Aufdeckung der Strukturmerkmale der entschwefelungsresistenten Verbindungen.

Im ersten Teil der Arbeit soll eine flüssigchromatographische Methode zur Isolierung der polycyclischen Schwefelaromaten aus den Aromatenfraktionen der Ölproben etabliert werden. Diese entwickelte Methode wird anschließend auf verschiedene typische Dieselölproben mit unterschiedlichem Gesamtschwefelgehalt angewendet. Da dabei weitgehend unbekannt Verbindungen zu erwarten sind, soll zunächst ein Mustervergleich erstellt werden. Desweiteren soll geklärt werden, welchen Alkylierungsgrad die resistenten Verbindungen aufweisen, die nach dem Entschwefelungsprozess den Hauptteil des verbleibenden Schwefels beinhalten.

In einer zweiten Phase sollen zunächst einige Referenzverbindungen synthetisiert und charakterisiert werden, welche mögliche Vertreter für die relevanten alkylierten Verbindungen darstellen. Diese sollen hinsichtlich ihres massenspektroskopischen Verhaltens und ihres Retentionsverhaltens in der Gaschromatographie untersucht werden. Anschließend soll versucht werden, diese Substanzen in Realproben zu identifizieren und zu quantifizieren. Aus den Ergebnissen dieser Experimente sollen dann die generellen Strukturmerkmale der resistenten Schwefelaromaten nach der katalytischen Hydrierung in diesen Mitteldestillaten gewonnen werden.

## 3 Stand der Forschung

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse über das Vorkommen und die Analytik der PASHs in Erdölen und Erdölprodukten zusammengefasst. Desweiteren wird erläutert, was über den technischen Prozess der Entschwefelung bekannt ist beziehungsweise mögliche Alternativen zum Erreichen der gesetzlich festgelegten Schwefelgrenzwerte für Kraftstoffe aufgezeigt. In diesem Zusammenhang wird insbesondere auf die Bedeutung der alkylierten Dibenzothiophene eingegangen.

### 3.1 Entstehung von Erdöl

Erdöle haben sich aus den organischen Rückständen sowohl von pflanzlichen als auch tierischen Organismen gebildet, so zum Beispiel aus Bakterien, Algen oder Mikroorganismen. Ihre Umwandlung in marinen Sedimenten unter anaeroben Bedingungen erfolgt über Millionen von Jahren und bei erhöhten Temperaturen, wobei der Schwefel im allgemeinen in reduzierten Formen zu finden ist. Schwefel stellt ein ubiquitäres Element dar, welches in allen lebenden Organismen zum Beispiel in verschiedenen Aminosäuren vorkommt, jedoch reichen diese Mengen nicht aus, um die üblicherweise in Erdölen zu findenden Schwefelkonzentrationen zu erklären. Folglich muss er aus nicht fossilen Quellen stammen und erst im Laufe der Umwandlung in organische Moleküle eingebaut worden sein. Eine Theorie geht davon aus, dass der Schwefel von Sulfationen aus dem Meerwasser herrührt. Diese können von Mikroorganismen (z. B. *Desulfovibrio*, *Desulfobacter*) unter anaeroben Bedingungen zu Schwefelwasserstoff<sup>2</sup> reduziert werden, dieser wird schließlich zu elementarem Schwefel und Polysulfiden umgewandelt. Diese Verbindungen können während der Diagenese<sup>3</sup> leicht mit organischen Verbindungen reagieren. Die zunächst entstehenden aliphatischen Schwefelverbindungen können durch Kondensationsreaktionen und Aromatisierungen zu komplexen Ringstrukturen umgewandelt werden. Ebenso kann elementarer Schwefel Cycloalkane durch Wasserstoffabstraktion aromatisieren. Zu weiteren wichtigen Umformungen gehört die Alkylierung der aromatischen Verbindungen, so dass oft ein sehr komplexes Gemisch mit einer Vielzahl isomerer Alkylaromaten entsteht.

---

<sup>2</sup> Schwefelwasserstoff reagiert dabei zunächst mit Eisen zu schwerlöslichem Pyrit. Weitere Reaktionen z.B. mit organischem Material findet erst statt, wenn das verfügbare Eisen verbraucht ist [6].

<sup>3</sup> Unter Diagenese werden in der organischen Geochemie Prozesse zusammengefasst, die unter relativ niedrigen Temperaturen und Drücken während des frühen Stadiums der Versenkung vor der Ablagerung ablaufen. Neben chemische Reaktionen, die häufig durch Mineraloberflächen katalysiert werden, sind hauptsächlich Mikroorganismen für die diagenetischen Umwandlungen des organischen Materials in den Sedimenten verantwortlich.

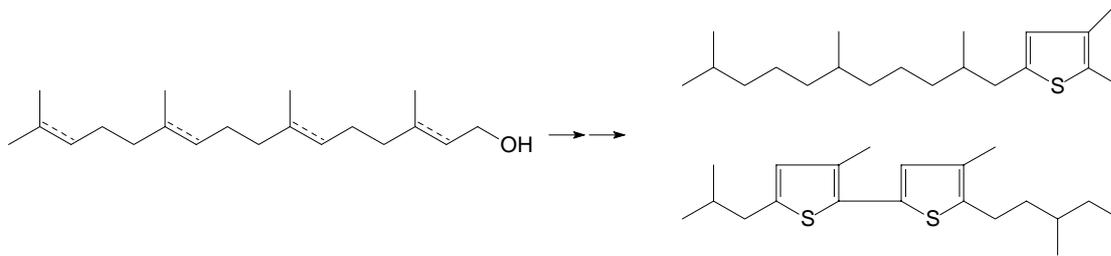


Abb. 3-1: Beispiele für die Entstehung organischer Schwefelverbindungen in Rohölen während der Diagenese. Beispielhaft dargestellt ist die Bildung isoprenoider Thiophene und Bithiophene aus Phytol. Gestrichelte Linien zeigen die Position möglicher Doppelbindungen an. Nach [7,8].

*Damsté et al.* nehmen an, dass der Hauptursprung für den Schwefeleinbau in intra- und intermolekularen Reaktionen geeigneter Vorstufen während der frühen Phasen der Diagenese liegt [7]. Dabei entstehen auch sehr hochmolekulare Substanzen, was den hohen Schwefelanteil in Asphaltenen sowie der Heterofractionen von Rohölen erklären würde. Für funktionalisierte Kohlenwasserstoffe wie Phytol oder Phytene besteht dann die Möglichkeit, zu isoprenoiden Thiophenen oder Bithiophenen zu reagieren (siehe Abbildung 3-1). Als weitere Quelle werden schwefelhaltige Substanzen wie zum Beispiel das Caldariellachinon vorgeschlagen, welche durch Biosynthese gebildet worden sind und während der Diagenese umgeformt werden können.

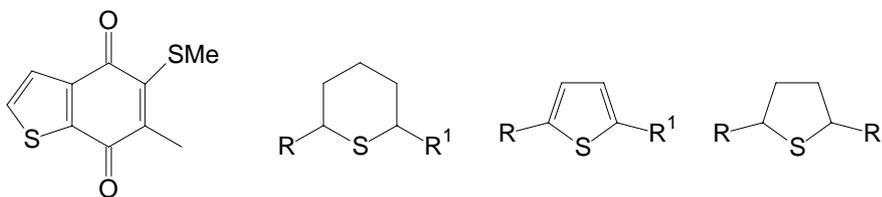


Abb. 3-2: Schwefelhaltige Verbindungen, welche in Rohölen gefunden wurden. Von links nach rechts: Caldariellachinon, 2,6-Dialkylthiane, 2,5-Dialkylthiophene, 2,5-Dialkylthiolane [7].

In Ölen kommt Schwefel in verschiedenen Verbindungsklassen und in einem weiten Molekulargewichtsbereich vor, so dass Organoschwefelverbindungen in nahezu allen Fraktionen der Röhöldestillation zu finden sind, wobei der Schwefelgehalt in höhersiedenden Fraktionen ansteigt. Dabei nimmt im gleichen Maße das Molekulargewicht der Schwefelverbindungen sowie Anzahl möglicher Substanzen zu. Im folgenden soll aufgeführt werden, welche Schwefelverbindungen typischerweise in verschiedenen Siedefractionen gefunden werden [9].

In Fraktionen mit einem Siedebereich unter 150°C kommt Schwefel in Form von Thiolen, Sulfiden, Disulfiden sowie Thiophenen mit ein oder zwei Methylgruppen vor. In Fraktionen bis 250°C liegen neben Vertretern dieser Gruppen mit höherem Molekulargewicht auch Polysulfide, Alkylbenzenthiole und mit einem Ring kondensierte Thiophene wie Benzothiophene, Thienothiophene und Thienopyridine vor.

In höher siedenden Fraktionen (250-540°C) stellen Verbindungen, welche aus Thiophen und aromatischen Ringen kondensiert sind, die wichtigsten Vertreter der Organoschwefelverbindungen dar. Neben substituierten Thiophenen und Benzothiophenen nehmen dreikernige Aromaten wie Dibenzothiophene und Naphthothiophene den größten prozentualen Anteil ein [10]. Ebenso lassen sich weitere Verbindungen wie Benzonaphthothiophene und Phenanthrothiophene identifizieren.

Schwefelverbindungen in Fraktionen mit Siedepunkten oberhalb von 540°C stellen oft über die Hälfte des Gesamtschwefelgehaltes in Rohölen und sind die am schwierigsten zu analysierenden Verbindungen. Dabei wird der Schwefel zum größten Teil (bis zu 80 %) in thiopenischer Form vermutet [9].

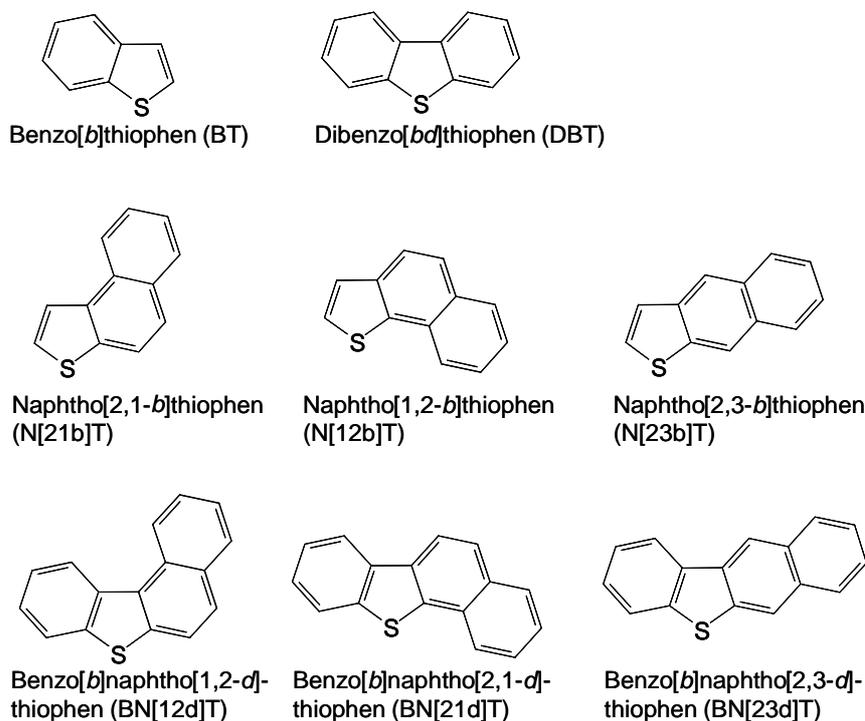


Abb. 3-3: Grundkörper der PASH mit zwei bis vier annelierten Ringen

Verschiedene Grundkörper von polycyclischen aromatischen Schwefelheterocyclen mit bis zu vier aromatischen Ringen sind in Abbildung 3-3 gezeigt. Diese lassen sich formal durch Annelierung von Benzenringen an das Thiophenmolekül darstellen. Im Vergleich zu den PAH tritt bei den PASH auf Grund ihrer niedrigeren Symmetrie eine deutlich höhere Zahl an möglichen Isomeren auf. Diese Regel gilt sowohl für die Grundkörper als auch für substituierte (z.B. alkylierte) Vertreter.

### 3.1.1 Herstellung von Transportkraftstoffen

In diesem Abschnitt soll kurz auf die technischen Raffinerieprozesse eingegangen werden, mit denen aus dem Rohstoff Erdöl die wichtigen Treibstoffklassen gewonnen werden.

Das Rohöl wird zunächst destillativ in Kolonnen unter Atmosphärendruck nach Siedebereichen getrennt. Die wichtigen Destillatfraktionen stellen dabei Benzine und leicht- bzw. schwere Mitteldestillate (Gasöle) dar. Der verbliebene Rückstand wird anschließend einer Vakuumdestillation unterzogen, wobei verschiedene Vakuumgasöle gewonnen werden. Diese werden anschließend katalytisch oder unter Einsatz von Wasserstoff gecrackt, verbliebene Vakuumrückstände werden einer Coker-Einheit zugeführt. Tabelle 3-1 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Fraktionen, die bei der Destillation erhalten werden und deren Namen sich aus ihrem Anwendungsbereich ableiten.

Tab. 3-1: Typische Daten für Erdölfraktionen. Aus [11]

Produkt	Siedebereich	Kohlenwasserstoffmolekül
Gas und Flüssiggas	bis 25 °C	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>
Benzin (Naphta)	ca. 20-200 °C	C <sub>4</sub> -C <sub>12</sub>
Petrol	ca. 175-275 °C	C <sub>9</sub> -C <sub>16</sub>
Gasöl, Dieseltreibstoff	ca. 200-400 °C	C <sub>15</sub> -C <sub>25</sub>
Schmieröl		C <sub>20</sub> -C <sub>70</sub>
Heizöle		≥ C <sub>10</sub>
Bitumen, Koks		große Moleküle

Der Anteil an Benzin-Kohlenwasserstoffen im Bereich von etwa C<sub>4</sub> bis C<sub>12</sub> ist natürlich von dem eingesetzten Erdöl abhängig (siehe Abbildung 3-4), liegt aber im Durchschnitt nur bei 15 bis 20 Massenprozent. Dieses Straight-Run Benzin (gelegentlich auch als Destillat- oder Topppbenzin bezeichnet) besitzt jedoch nur eine Oktanzahl<sup>4</sup> von 20-30. Für die Herstellung von Ottokraftstoff müssen sich jedoch noch weitere Verfahrensschritte zur Veredelung anschließen, wobei unter anderem die Oktanzahl auf über 80 angehoben wird. Desweiteren ist es aus Rentabilitätsgründen nötig, die Benzinausbeute des Rohöles durch Behandeln

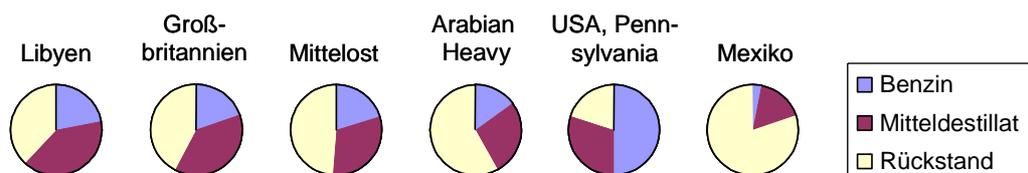


Abb. 3-4: Zusammensetzung einiger Rohöle. Quelle: Mitteilung der Mineralölgesellschaft [12]

<sup>4</sup> Die Oktanzahl (oder Research-Oktanzahl, ROZ) ist ein Maß für die Klopfestigkeit. Definitionsgemäß wird 2,2,4-Trimethylpentan (iso-Octan) ein Wert von 100, n-Heptan ein Wert von 0 zugeschrieben. Bei zu niedrigen Oktanzahlen verbrennt Benzin vorzeitig schon im Verdichtungsprozess durch unkontrollierte Selbstentzündung.

hochsiedender Fraktionen auf etwa 40 Massenprozent zu erhöhen. Diese Ausbeuteerhöhung kann durch *Cracken* erreicht werden, wobei sich durch Isomerisierung auch die Klopfestigkeit erhöht.

Thermokatalytisches Cracken von schweren Ölfractionen wird genutzt, um zusätzliche Mengen an Treibstoffen wie Benzin und Dieselöl zu produzieren. Zu den Crackverfahren gehört das thermische und das katalytische Cracken. Thermisches Cracken bei Temperaturen um 800-900 °C produziert über Radikalkettenreaktionen neben Crack-Gasen das erwünschte olefinreiche Crackbenzin (ROZ 60-80). Vorteilhafter (da unter weniger drastischen Bedingungen) verläuft das katalytische Cracken im Fließbett (engl.: Fluid Catalytic Cracking, FCC), welches wieder Crackbenzin und Crackgas liefert. Geeignete Katalysatoren sind aluminium-, molybdän- und magnesiumhaltige Silikate und Zeolithe, die Verfahrenstemperaturen liegen niedriger bei etwa 700 °C. Die Katalysatoren verlieren dabei langsam an Effektivität und müssen von Zeit zu Zeit durch Abbrennen des angelagerten Kohlenstoffs wieder regeneriert werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Benzinherstellung stellt das Hydrocracken mit Wasserstoff (80-200 bar) in Gegenwart von Ni-Mo-Kontaktkatalysatoren und Temperaturen von 270-450 °C dar. Eine andere Variante ist das *Coking* von Vakuumrückständen, wo durch scharfes thermisches Cracken niedermolekulare Fraktionen gewonnen werden, daneben fällt als Rückstand fester Petrolkoks an, welcher zur Wärmeerzeugung und als Elektrodenmaterial (z.B. in der Aluminiumindustrie) verwendet wird. Benzine können nun durch Mischen (engl.: blending) geeigneter Fraktionen aus den verschiedenen Prozessen hergestellt werden, wobei der höchste Schwefelgehalt aus dem Crackbenzin des FCC stammt [13]. Zum Erreichen der Spezifikationen für Schwefelgehalt und Klopfestigkeit muss das Benzin noch im Hydrofining-Prozess entschwefelt und reformiert werden. Auf den Entschwefelungsprozess soll im späteren Verlauf eingegangen werden. Schließlich werden Benzine zusätzlich noch Komponenten wie Alkohole oder Ether sowie Additive zugemischt. Zur Erhöhung der Oktanzahl mit Hilfe des *Reforming*-Prozesses können sehr klopfeste Komponenten durch Isomerisierung, Cyclisierung und Aromatisierung für einen Molekülumbau erhalten werden. Dazu gehören im einzelnen die Polymerisation von niedrigen Alkenen, die Alkylierung von Alkanen mit Alkenen (Alkylatbenzin) und die Isomerisierung von n-Alkanen zu Isoalkanen. Reforming wird an Edelmetallkatalysatoren durchgeführt, welche häufig Platin enthalten (Platforming) und liefert ein aromatenreiches Plattformat.

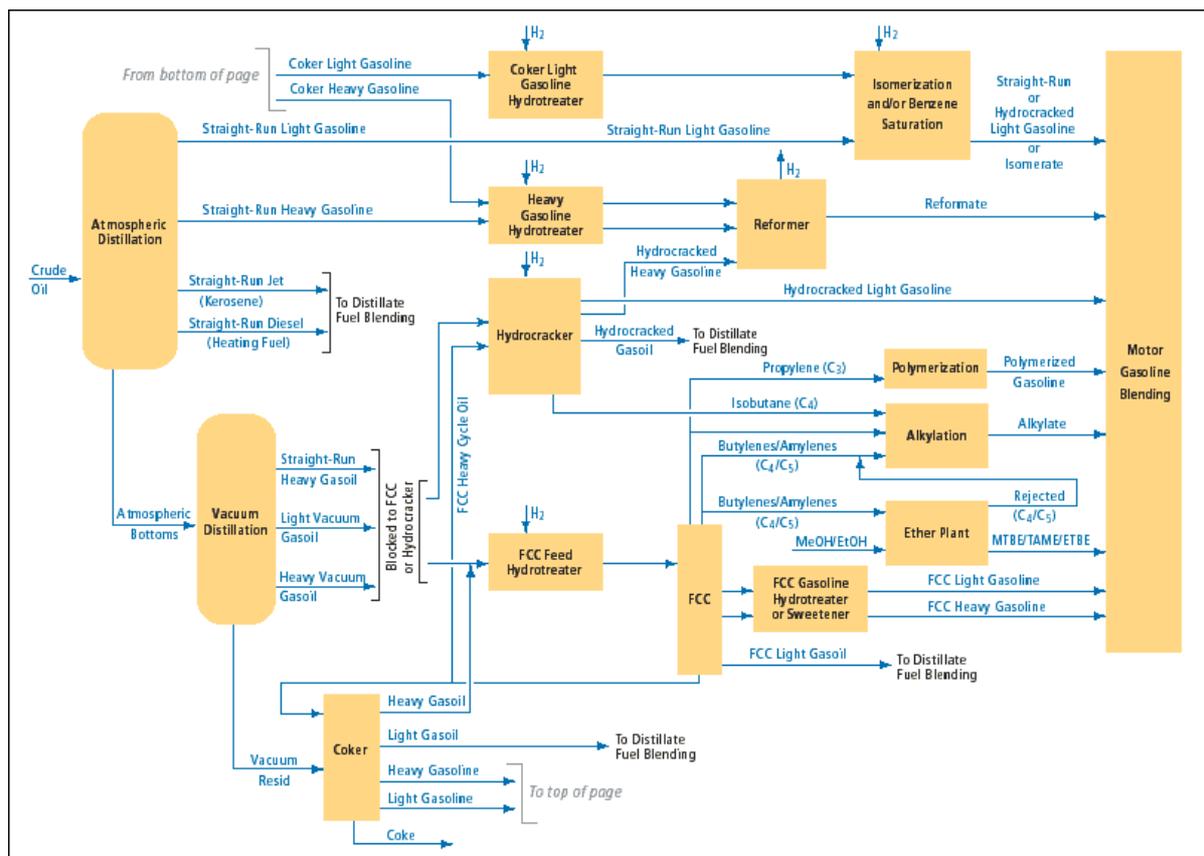


Abb. 3-5: Übersicht der modernen Raffinerieprozesse. Quelle: Chevron [14]

Dieselmotoren setzen sich hauptsächlich aus Mitteldestillaten zusammen, welche in der atmosphärischen Destillation gewonnen werden (Straight-Run Diesel), dem noch Crackgasöle (Light Cycle Oil aus der FCC, Hydrocracker Diesel, Coker Diesel) sowie Additive zugemischt werden [13]. Die Entschwefelung findet durch Hydrierung der verschnittenen Diesel statt. Während Straight-Run Diesel die Spezifikationen wie Cetanzahl, Dichte und PAH-Gehalt und Hydrocracker Diesel die Grenzwerte für den Schwefelgehalt erfüllt, enthalten Diesel aus FCC und Coker bis zu 2,5% Schwefel, haben geringe Cetanzahlen<sup>5</sup> (ungefähr 20), hohe Dichten und hohe Gehalte an Aromaten und PAH (80-90%).

Für Flugturbinentreibstoffe (engl.: aviation turbine fuels, am.: jet fuels) sind zwei verschiedene Typen verbreitet, zum einen Kerosin (Siedebereich 150-250 °C) und ein niedrigsiedendes wide cut fuel (50-220 °C). Zum Erreichen der festgesetzten Spezifikationen ist eine Additivierung notwendig. Abbildung 3-5 zeigt schematisch die unterschiedlichen Prozesse, die in modernen Raffinerien durchgeführt werden sowie die Verläufe, die die verschiedenen Fraktionen bis hin zu den fertigen Produkten nehmen.

<sup>5</sup> Die Cetanzahl ist ein Maß für die Zündwilligkeit von Dieselmotoren. Cetan (= n-Hexadecan) wird ein Wert von 100 zugeordnet, 1-Methylnaphthalen ein Wert von 0. Je höher die Cetanzahl, desto besser laufen Zündung und Verbrennung ab. Handelsübliche Dieselmotoren weisen eine Cetanzahl von 50-55 auf.

Tab. 3-2: Typische Bandbreite von Kennwerten marktüblicher Marken-Dieselmotoren [15]

Kennwert	Sommer	Winter
Dichte bei 15 °C [kg/m <sup>3</sup> ]	830-844	825-842
Siedebeginn [°C]	180-200	175-195
Übergang bis 250 °C [% (v/v)]	22-48	25-50
Übergang bis 350 °C [% (v/v)]	85-95	90-97
95 % (v/v) Punkt [°C]	350-360	345-355
Siedeende [°C]	360-385	350-370
Flammpunkt [°C]	55-75	55-70
Polycyclische Aromaten [% (v/v)]	0,1-8,5	0,1-7,5
Kohlenstoffgehalt [% (m/m)]	86,2-86,6	
Wasserstoffgehalt [% (m/m)]	13,1-13,5	
Heizwert [kJ/kg]	42.800-43.100	

Die Spezifikationen für Dieselmotoren, die zur Marktreife notwendig sind, sind in Tabelle 3-2 gegeben. Wie zu erkennen ist, unterscheiden sich die Treibstoffe in den Wintermonaten geringfügig in ihrem Siedebereich von den in den Sommermonaten erhältlichen, da eine bessere Kältestabilität erfüllt sein muss.

### 3.2 Alkyldibenzothiophene in Rohölen

Dibenzothiophen und seine methylierten Derivate werden häufig gemeinsam mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen Phenanthren und den Methylphenanthrenen als Markerverbindungen zur Bestimmung des Reifegrades eines Rohöles sowie zur Identifizierung bei Ölschmelzen in die Umwelt genutzt. Bei den Dibenzothiophenen sind im Erdöl zumeist die Isomere in höchster Konzentration vorhanden, welche in 4- und/oder 6-Position alkyliert sind. Dies steht in Übereinstimmung mit Überlegungen, welche sich aus der Berechnung thermodynamischer Daten ableiten lassen. Danach ist die molare Bildungsenthalpie  $\Delta H^{\circ}_f$  für Isomere mit Alkylgruppen in 4-Stellung am geringsten, in 1-Stellung am höchsten. Die 3-Position ist weniger stabil als die 2-Stellung [16]. Bei den dimethylierten Vertretern weisen diejenigen, welche sowohl in 4- als auch 6-Stellung substituiert sind, die höchste Stabilität auf, während in 1-Position substituierte Isomere die geringste Stabilität zeigen. Diese Ergebnisse lassen sich gut mit dem Verteilungsmuster der alkylierten Dibenzothiophene in Rohölen korrelieren. Daher eignen sich diese in besonderem Maße dazu, den Reifegrad in Erdölen zu bestimmen. So wurde mit steigendem Reifegrad eine relative Zunahme des 4-Methyldibenzothiophens gegenüber dem in 1-Stellung methylierten Isomer gefunden [16].

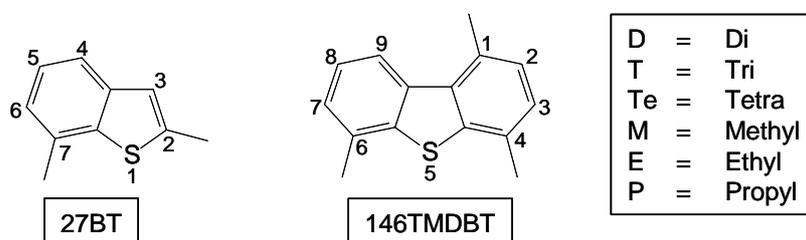


Abb. 3-6: IUPAC-Zählweise und Abkürzungssystem der alkylierten PASH

Bei den Benzothiophenen dominieren die in 2-Stellung alkylierten Vertreter. So wurde in einem texanischen Rohöl für fünf der sechs Methylbenzothiophene folgende Häufigkeitsverteilung der methylierten Positionen gefunden:  $2 > 3 > 7 > 4 > 6$  [17]. Dies steht in Übereinstimmung mit den thermodynamischen Daten für die molare Bildungsenthalpie in flüssiger Phase, die von *Richard* berechnet wurden [18]. Danach nimmt die Stabilität der Methylbenzothiophene in folgender Reihenfolge ab:  $2 > 3 > 4/7 > 5/6$ . Bei den dimethylierten Verbindungen stellt das 2,3- vor dem 2,4- und dem 2,7-Isomer die stabilste Verbindung dar. Zu einem vergleichbaren Ergebnis kommen *Andersson* und *Sielex* bei der Analyse der Dimethylbenzothiophene in fünf verschiedenen Erdölen [19]. Das 2,3-Dimethylbenzothiophen stellt das in höchster Konzentration vorkommende Isomer der  $C_{20}H_{14}S$

dar. Allerdings finden sie mit zunehmendem Reifegrad eine Konzentrationszunahme des 2,4-Dimethylisomers im Vergleich zur 2,3-Dimethylverbindung.

### 3.3 Analytik der polycyclischen aromatischen Schwefelheterocyclen

PASH stellen eine wichtige Substanzklasse in fossilen Brennstoffen dar und ihre chemische Analyse in Rohölen und Fraktionen mit hohem Schwefelanteil ist vielfach beschrieben worden. Dennoch sind sie weit weniger untersucht worden als die PAH, von denen sie sich durch Austausch einer  $C_2H_2$ -Einheit gegen Schwefel ableiten. Dies liegt zum einen daran, dass die Zahl der Strukturisomere gegenüber den PAH wesentlich größer ist. Bei den Dreiringaromaten lassen sich bei den PAH mit dem Anthracen und dem Phenanthren zwei Isomere finden, während bei den PASH bereits vier Grundkörper möglich sind (siehe hierzu Abbildung 3-1). Trägt man außerdem noch der Möglichkeit zur Alkylierung dieser Grundkörper Rechnung, erhöht sich die Zahl möglicher Isomere noch beträchtlich.

Erschwert wird die Analytik zudem aufgrund der deutlich geringeren Konzentrationen der PASH, da die PAH-Konzentrationen in den meisten Fällen um das 10- bis 100-fache höher liegen als die der PASH. Wie bereits erwähnt beträgt der Schwefelgehalt der meisten Erdöle etwa 0,3 bis 3 %, obwohl auch Extremwerte bis zu 14 % bekannt sind [9].

Für die zur Identifizierung und Bestimmung der PASH in fossilen Brennstoffen nötige Trennung stellt überwiegend die hochauflösende Gaschromatographie die Methode der Wahl dar, da die PASH wie auch die übrigen PAC thermostabil sind und eine genügend hohe Verdampfbarkeit verfügen. Die Gaschromatographie lässt sich mit verschiedenen Detektionstechniken koppeln. Als Standarddetektor hat sich der Flammenionisationsdetektor bewährt, der jedoch alle Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen detektiert und keine Schwefelselektivität aufweist. Zu den verbreiteten Möglichkeiten für die Analyse dieser Verbindungsklassen gehört der Einsatz des massenselektiven Detektors (GC-MS) oder eines schwefelselektiven Detektors. Zu letzteren zählt der Flammenphotometrische Detektor (FPD), der Schwefel-chemilumineszenzdetektor (SCD) und der Atomemissionsdetektor (AED). Bei diesen Detektoren werden jeweils Spezies erzeugt, welche ein charakteristisches Licht emittieren. Im folgenden soll jedoch nur auf den Atomemissionsdetektor eingegangen werden, da dieser im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird. Für die übrigen schwefelselektiven Detektoren sei auf die Literatur verwiesen [20-23].

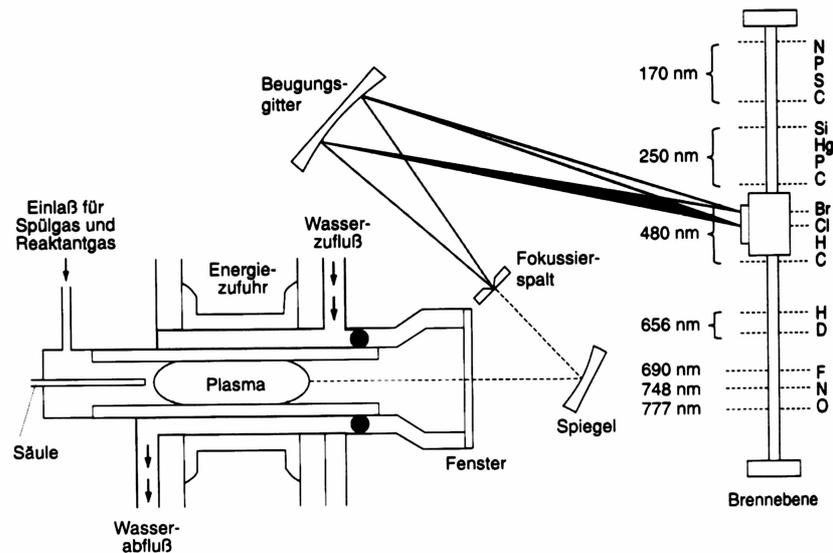


Abb. 3-7: Funktionsprinzip des Atomemissionsdetektors [21]

Der AED ist ein elementselektiver Multielementdetektor für die Gaschromatographie. Sein Aufbau ist in Abbildung 3-7 schematisch dargestellt. Die Analyten werden von der Trennsäule in ein mikrowelleninduziertes Heliumplasma überführt, in dem zunächst Atomisierung und Anregung der einzelnen Atome erfolgt. Dabei emittieren die Atome ihr charakteristisches Elementspektrum, welches an einem Gitter zerlegt und mittels eines Diodenarraydetektors registriert wird. In den resultierenden Chromatogrammen wird die Lichtintensität gegen die Retentionszeit aufgetragen. Dabei ist die Lichtintensität der Analytkonzentration proportional, wobei der Response prinzipiell unabhängig von der Struktur der zu untersuchenden Analyten ist. Nachweisgrenzen und Selektivitäten für die einzelnen Elemente sind jedoch sehr unterschiedlich, wie Tabelle 3-3 zu entnehmen ist.

Tab. 3-3: Detektionseigenschaften des GC-AED (Modell HP 2350A). Aus [24]

Element	Wellenlänge [nm]	Selektivität gegenüber C	Nachweisgrenze [pg s <sup>-1</sup> ]
Kohlenstoff	193	1	5,8
Wasserstoff	656	-	0,2
Chlor	479	13.000	14,3
Brom	478	14.000	18,3
Schwefel	181	37.000	0,6
Stickstoff	174	7.000	4,6
Sauerstoff	171	18.000	43,4
Phosphor	186	14.000	0,5

Bei Proben mit einem sehr geringen Schwefelgehalt zeigen diese Detektoren jedoch den Nachteil, dass coeluerierende Kohlenwasserstoffe die Bestimmung der PASH stören. Dies ist beispielhaft in Abbildung 3-7 dargestellt, welche das GC-AED-Chromatogramm einer verdünnten Dieselölprobe zeigt. Neben den identifizierten Verbindungen erkennt man im linken Teil des schwefelselektiven Chromatogramms auch Peaks, welche durch n-Alkane verursacht werden. Obwohl der AED eine sehr hohe Selektivität von Schwefel gegenüber Kohlenstoff besitzt (siehe Tabelle 3-3), ist diese für Proben mit geringen Schwefelgehalt nicht mehr ausreichend.

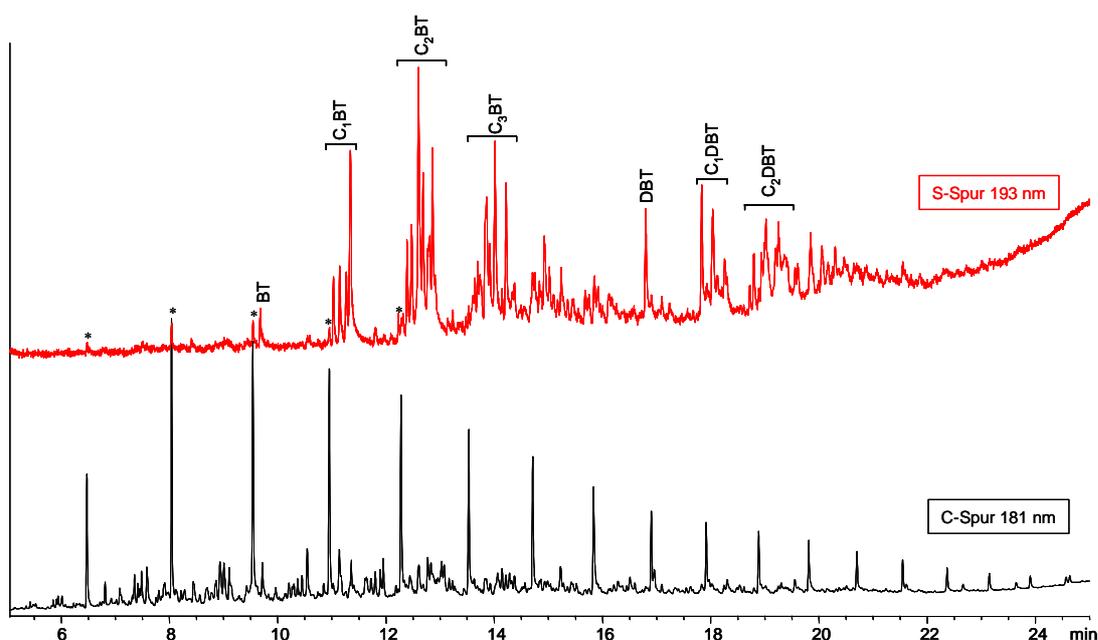


Abb. 3-8: GC-AED-Chromatogramm eines Diesels mit einem Schwefelgehalt von 1,86 %. 60 µL des Dieselöls werden mit Cyclohexan auf 40 mL verdünnt, Injektionsvolumen 1 µL. Markierte Peaks (\*) werden ausschließlich durch n-Alkane verursacht.

Der massenselektive Detektor dagegen zeigt keinerlei Selektivität gegenüber den PASH, da alle Verbindungen mit dem gleichen Masse zu Ladung Verhältnis unabhängig von ihrer Struktur registriert werden. So besitzen Methylthiophene und C<sub>5</sub>-Naphthalene dieselbe nominelle Masse und eluieren bei vergleichbaren Retentionszeiten. Diese Verbindungen können erst mit Hilfe eines hochauflösenden Massenspektrometers unterschieden werden.

Für hochschwefelten Petroleumprodukte wie Dieselöle bedeutet dies, dass sich die Anforderungen für die Analytik der PASHs noch weiter erhöht, da die Konzentrationen im Vergleich zu unbehandeltem Erdöl um mehrere Größenordnungen niedriger liegen. Zwar ist bekannt, dass der gegenwärtig übliche HDS Prozess für sterisch gehinderte PASH wie das 4,6-Dimethylthiophen weniger effektiv ist und daher Verbindungen dieses Typs zu einem grösseren relativen Ausmaß in entschwefelten Treibstoffen vorkommen als andere Alkylthiophene. Es fehlt jedoch eine systematische Arbeit darüber, welche Verbindungen den HDS Prozess überstehen und in welchen Konzentrationen sie vorkommen. Dies ergibt sich aus der grossen Anzahl der möglichen Isomere, für die keine Referenzstandards erhältlich sind.

Um die Schwierigkeiten, welche durch Coelution der PAH verursacht werden, zu umgehen, ist ihre Abtrennung von den PASH nötig. Dies gilt insbesondere für Proben mit sehr geringem Schwefelgehalt, bei denen eine Aufkonzentrierung zur Verbesserung der Detektion notwendig ist, und die hohe Konzentration der PAH im Vergleich zu den PASH sowohl die Chromatographie als auch die Detektion beeinträchtigt. Für dieses Trennproblem werden in der Literatur zwei Methoden beschrieben, welche beide allerdings keine hinreichend befriedigende Lösung darstellen.

➤ *Trennung mit Derivatisierung*

Zum einen bietet das Schwefelatom die Möglichkeit zur Derivatisierung. Dies kann in Form einer Oxidation zur Stufe der Sulfoxide oder der Sulfone erfolgen.

Durch Erhöhung der Polarität ist anschließend eine flüssigchromatographische Trennung auf Kieselgel oder Aluminiumoxid von den PAH leicht möglich. Diese Methode wird jedoch dadurch eingeschränkt, dass die verwendeten Oxidationsmittel keine genügend hohe Selektivität aufweisen. Als Oxidationsmittel wurde häufig Wasserstoffperoxid in einem organischen Lösungsmittel eingesetzt, welches jedoch zu einer Anzahl unerwünschter Nebenreaktionen führt. So werden einige PASH nicht ausschließlich schwefelselektiv oxidiert, ebenso werden auch PAHs angegriffen. So werden auch die aromatischen Kohlenstoffatome unter Bildung von Hydrochinonen und Anhydriden oxidiert [25].

Die Verwendung von m-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel besitzt eine höhere Selektivität, da weniger Nebenreaktionen auftreten und sie unter weniger drastischen Bedingungen ausgeführt werden kann. So konnten methylierte und dimethylierte Benzothiophene zu den korrespondierenden Sulfonen oxidiert, isoliert und bestimmt werden [19]. In gleicher Weise werden auch Dibenzothiophene schwefelselektiv oxidiert. Allerdings wird auch hier bei einigen Vertretern wie den Naphthothiophenen keine Oxidation zu den Sulfonen gefunden wird [26]. Wie bei einigen PASHs mit vier annelierten Ringen erfolgt wohl bevorzugt Oxidation der Ringkohlenstoffatome zu den Chinonen. Tabelle 3-4 fasst die Studien zur PASH-Analytik nach oxidativer Isolierung zusammen.

Tab. 3-4: Untersuchungen zur Oxidation von PASH für ihre Isolierung

Nr.	Autor	Jahr	Lit.
1	A.V. Drushel, A.L. Sommers	1967	[27]
	Zur Untersuchung der Schwefelaromaten in Vakuumgasölen (350-500°C) wurden zwei Methoden zur Abtrennung entwickelt. Die mit einem Überschuss Wasserstoffperoxid zu den Sulfonen oxidierten Schwefelverbindungen wurden über eine Kieselgelsäule von den PAHs abgetrennt. Die Charakterisierung erfolgte mittels MS, UV, IR sowie NMR. Eine Oxidation zu den Sulfoxiden bei begrenzter Zugabe von Wasserstoffperoxid, flüssigchromatographischer Trennung und anschließender Reduktion (LiAlH <sub>4</sub> ) ermöglichte die Untersuchung mittels MS, TLC, UV und NMR-Spektroskopie.		
2	C. Willey, M. Iwao, R.N. Castle, M.L. Lee	1981	[28]
	Zur Untersuchung von Kohleverflüssigungsprodukten und Schieferölen greifen die Autoren die von <i>Drushel</i> und <i>Sommers</i> vorgeschlagene Methode zur Isolierung der PASH auf. Nach Oxidation der Aromatenfraktion mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , säulenchromatographischer Aufreinigung und Reduktion der Sulfonfraktion mit LiAlH <sub>4</sub> werden oxidierte PAHs (z.B. Hydrochinone) erneut säulenchromatographisch abgetrennt. Die PASH werden mittels GC-FID, GC-FPD und GC-MS analysiert. Es werden neben alkylierten Benzothiophenen und Dibenzothiophenen, Thiophene mit vier annelierten Ringen auch alkylierte Dihydrobenzothiophene identifiziert.		
3	J.T. Andersson	1992	[25]
	Die Analysenmethode zur PASH-Isolierung mittels Oxidation und anschließender Reduktion wird evaluiert. Dafür werden Standardverbindungen (0,5-2 mg) in Essigsäure/Benzen (1:1, 10 mL) mit 2 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) unter Rückfluss erhitzt, und nach Extraktion gaschromatographisch analysiert. Reduktion der Sulfone erfolgt entweder mit LiAlH <sub>4</sub> oder einer Reihe anderer Methoden (naszierendem Wasserstoff, Hydride, Desoxidationsmittel). Wiederfindungsraten nach dem Oxidationsschritt liegen bei vielen Verbindungen bei 0 %, dagegen werden zahlreiche Produkte aus Nebenreaktionen (Dimerisierungen, Oxidationen des Kohlenstoffgerüsts) gefunden. Ebenso wird auch das Muster der PAH bei der Oxidation stark verändert. Für die nachfolgende Reduktion mit LiAlH <sub>4</sub> wird für das Benzothiophensulfon eine Hydrierung der Kohlenstoffdoppelbindung gefunden. Die untersuchten Oxidations-Reduktionsmethoden führen zu starken Analytverlusten und verändern die Muster für PASH als auch für die PAH.		
4	J.T. Andersson	2001	[29]
	Mit m-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel für die Umwandlung der PASH in die korrespondierenden Sulfone treten Nebenreaktionen im geringeren Umfang auf. Die Sulfone lassen sich vorteilhaft auch direkt gaschromatographisch untersuchen, da sie thermostabile Verbindungen darstellen und auf unpolaren GC-Säulen weniger Coelutionen auftreten als bei den PASH. Nachteilig ist, dass einige Verbindungen mit terminalem Thiophenring nicht schwefelselektiv oxidiert werden.		

➤ Trennung ohne Derivatisierung

Eine Trennung der PASH von den PAH ist mit Hilfe der Ligandenaustauschchromatographie möglich. Diese soll im nächsten Abschnitt ausführlich dargestellt werden.

### 3.3.1 Ligandenaustauschchromatographie

Der Begriff des Ligandenaustausches bezogen auf die Chromatographie wurde erstmals 1961 von *Helfferich* eingeführt [30], obwohl einige Trenntechniken in der Flüssig- wie in der Gaschromatographie zuvor beschrieben worden sind.

*Davankov* definiert als Ligandenaustauschchromatographie einen Prozess, in dem Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und den zu trennenden Molekülen während der Bildung von Koordinationsbindungen innerhalb der Koordinationssphäre des komplexbildenden Ions stattfinden [31].

Der Trennprozess der LEC unterscheidet sich von denen anderer chromatographischen Techniken (wie Adsorption oder Ionenaustausch) grundlegend darin, dass die Wechselwirkung nicht direkt an der Oberfläche der stationären Phase, sondern in der Koordinationssphäre des komplexbildenden Zentralions stattfindet. Voraussetzung ist die Bildung kinetisch labiler Komplexe, weswegen die Koordinationsbindungen nur schwach sein dürfen. In kinetisch inerten Komplexen ist die Geschwindigkeit des Ligandenaustausches jedoch extrem langsam, so dass diese für einen chromatographischen Prozess nicht verwendet werden können.

Im Gegensatz zur Ionenaustauschchromatographie, wo ungerichtete elektrostatische Wechselwirkungen auftreten und keine sterischen Anforderungen bei der Annäherung eine Rolle spielen, unterscheidet sich der Vorgang der Komplexbildung darin grundlegend. Die Bindung zwischen Ligand und Zentrallion kann nur unter Einhaltung sterischer Ansprüche aus definierter Richtung erfolgen, ebenso sind die Abstände festgelegt. Darin begründet liegt die hohe Selektivität der LEC, welche es ermöglicht, auch Liganden mit ähnlichen Eigenschaften, wie Isomere, zu trennen.

Unterschieden werden können zwei Arten der Ligandenaustauschchromatographie, je nachdem, ob das Metallion in der mobilen Phase beweglich oder an die stationäre Phase gebunden ist. Im ersten Fall werden Komplexe chromatographiert, bei gebundenen Metallionen freie Liganden getrennt.

Metallionen können an die stationäre Phase über elektrostatische, koordinative oder andere Kräfte fixiert werden. Ist die Koordinationssphäre dieses Ions nicht abgesättigt oder werden die freien Koordinationsstellen nur zeitweilig durch schwach gebundene

Lösungsmittelmoleküle besetzt, können Liganden reversibel sorbiert werden. Die Liganden werden gemäß ihrer Befähigung, mit der Koordinationssphäre in Wechselwirkung zu treten, aufgetrennt. Aufgrund der Zahl möglicher Metallionen steht eine große Auswahl möglicher Phasen zur Verfügung.

Ein weiterer Vorteil liegt in der breiten Anwendbarkeit, da viele Anionen und neutrale Moleküle mit freien Elektronenpaaren Metallkomplexe bilden. Wichtige Verbindungsklassen, welche für die LEC geeignet sind, umfassen Amine, Alkohole, Säuren, Sulfide sowie bifunktionelle Verbindungen wie Aminosäuren. Für die Trennung racemischer Aminosäure- oder Peptidgemische ist eine Vielzahl chiraler LEC-Phasen entwickelt worden [32].

Eine häufige Beobachtung in der Ligandenaustauschchromatographie ist, dass die Peaks generell breiter als Peaks in der Ionenaustauschchromatographie sind. Dies lässt sich auf langsame Komplexbildungsgeschwindigkeiten zurückführen, welche einen langsamen Massenaustausch zur Folge haben [33]. Ebenso werden unselektive Wechselwirkungen als Ursache diskutiert [31].

Schwefelhaltige Substanzen besitzen einen ausgeprägt nucleophilen Charakter und daher eine hohe Tendenz zur Komplexbildung, wobei insbesondere die Klasse der Dialkylsulfide intensiv untersucht ist. Diese stellen hinsichtlich ihrer Eigenschaften als weiche Liganden typische Vertreter von Organoschwefelverbindungen dar und sind leicht handhabbar. Da verschiedene Metalle eine ausgeprägte Tendenz zur Komplexbildung mit schwefelhaltigen Verbindungen aufweisen, wurden Studien durchgeführt, ob PAH von den nicht zur Komplexierung befähigten PAH angetrennt werden können, wenn ein Metallsalz auf einem chromatographischen Material wie Silikagel suspendiert wurde. Zu den untersuchten Metallionen gehörten unter anderem Quecksilber, Zink, Cadmium, Kupfer und Silber. Als besonders geeignet hat sich jedoch Palladium in Form seines Chlorids herausgestellt, welches auf Silikagel aufgebracht wurde. Die schwefelaromatische Fraktion konnte erfolgreich von den PAH abgetrennt werden, wobei allerdings ein großer Teil der Benzothiophene sowie Verbindungen mit endständigem Thiophenring (abhängig von ihrem Alkylierungsgrad) nur wenig retardiert und in die PAH-Fraktion gelangt. Die auf dieser Basis entwickelte Methode ist vielfach zur Analyse verschiedener Rohöle, Petroleumdestillaten sowie von Verbrennungsemission von Braunkohle angewandt worden [34-39]. Dabei ist auch gefunden worden, dass sich polycyclische Schwefelaromaten in Gegenwart von Palladium(II) gut mittels Elektrospray-Ionisierung (ESI) in der Massenspektrometrie nachweisen lassen [39].

Tab. 3-5: Untersuchungen zum Retentionsverhalten organischer Schwefelverbindungen in der Ligandenaustauschchromatographie

Nr.	Autor	Jahr	Lit.
1	L.R. Snyder	1969	[40]
	Die stickstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindungen im Destillat (400-700°F) eines kalifornischen Rohöls werden nach flüssigchromatographischer Isolierung mittels GC und MS untersucht. Zuvor werden Sulfide durch selektive Komplexbildung über ein mit Quecksilber beladenes Kationenaustauscherharz abgetrennt. Aufgrund irreversibler Bindung können diese nicht wieder eluiert und analysiert werden.		
2	J.W. Vogh, J.E. Dooley	1975	[41]
	Die flüssigchromatographische Abtrennung von Alkyl- und Arylsulfiden von aromatischen Kohlenwasserstoffen auf einem mit Kupferionen beladenen Kationenaustauscherharz wird beschrieben. Mit Pentan als Laufmittel werden die PAHs rasch in der Reihenfolge ihrer Ringanzahl eluiert. Die Sulfide werden mit Pentan/Ethylether vollständig wiedergefunden. Diese Methode wird für die Analyse der Aromatenfraktionen verschiedener Rohöle verwendet.		
3	H. Takayanagi, O. Hatano, K. Fujimura, T. Ando	1985	[42]
	Mit Kupfer(II)- oder Silber(I)-Ionen beladene ACDA-Kieselgele werden zur Trennung von Dialkylsulfiden verwendet. Bei der Verwendung von Additiven wie Methanol und Acetonitril zum Laufmittel Hexan wird eine lineare Konzentrationsabhängigkeit der Retention gefunden. Weiterhin wird der Einfluss der Art und Konzentration des Metallions sowie der Struktur der Sulfide auf die Retention untersucht.		
4	W.F. Joyce, P.C. Uden	1983	[43]
	Zur Isolierung von thiophenischen Verbindungen aus den aromatischen Fraktionen eines Schieferöls wird eine flüssigchromatographische Aufarbeitung verwendet, welche aus drei Schritten besteht. Nach Abtrennung der Asphaltene (Filtration nach Fällen mit Hexan) werden in zwei Schritten über Kieselgel die Mono- und Diaromaten fraktioniert. Die Trennung der Thiophene bzw. Benzothiophene erfolgt auf einer mit 20% Silbernitrat belegten Silikagelsäule („argentation chromatography“). Anschließend erfolgt die gaschromatographische Analyse mit FID und FPD als Detektoren. Im Vergleich zur Oxidation zu den Sulfonen nach [28, 44] werden für die vorgestellte Methode höhere Wiederfindungsraten der Analyten gefunden.		
5	M. Nishioka, R.M. Campbell, M.L. Lee, R.N. Castle	1986	[35]
	5 g Palladiumchlorid werden auf 100 g Kieselgel suspendiert und nach Aktivierung zur säulenchromatographischen Fraktionierung der Aromatenfraktion eines Petroleumprodukts verwendet. Die Elution erfolgt mit Chloroform/n-Hexan (1:1), PAH werden in der ersten Fraktion (30 mL), PASH in der zweiten Fraktion (50 mL) gefunden. Mit polaren Laufmitteln wird die Elution von PdCl <sub>2</sub> beobachtet. Vor der gaschromatographischen Analyse (GC-FID, GC-MS) wird daher Diethylamin als Komplexbildner zugesetzt. Außerdem wird gefunden, dass Dibenzofuran und Phenanthrene ähnliche Retentionseigenschaften aufweisen, während Benzo[ <i>b</i> ]naphtho[1,2- <i>d</i> ]thiophen stärker retardiert wird.		
6	U. Pyell, S. Schober, G. Stork	1997	[45]
	Zur Trennung von zwei- und dreikernigen Standardverbindungen der PAH und PASH wird mit Silber(I) und Palladium(II) belegtes ACDA-Kieselgel benutzt. Mit Ag(I) gelingt Trennung nach Ringgröße, mit Pd(II) ist eine vollständige Trennung der PASH von den PAH. Isopropanol und Methyl-tert-butylether als Additive zur mobilen Phase werden getestet und führen zu einer Erniedrigung der Retentionsfaktoren, im Falle des Isopropanols in einem stärkeren Maße.		

Während die PAH nur schwach retardiert werden, eluieren die PASH in Form ihrer Palladiumkomplexe von der Säule. Wird diese Fraktion direkt gaschromatographisch untersucht, können ihre Verbindungen Entschwefelungsreaktionen eingehen, wenn Wasserstoff als Trägergas für den Gaschromatographen eingesetzt wird. Daher ist ein weiterer Aufarbeitungsschritt nötig, welcher die PASH vor der weiteren Analyse wieder aus ihren Palladiumkomplexen freisetzt. Dies kann durch Zusatz eines stärkeren Komplexbildners wie Diethylamin [34, 35] oder Cyanid geschehen. In einem anderen Ansatz wird die Trennsäule zunächst mit Aminopropanosilikagel befüllt, so dass die Dekomplexierung noch direkt auf der Säule erfolgt [46].

Dennoch wäre eine Verbesserung der Methode dahingehend wünschenswert, dass kein Verlust an Palladiumionen während der Trennung stattfindet, da dadurch ein zusätzlicher Aufreinigungsschritt entfallen könnte. Dazu wird eine starke Bindung der Metallionen an die stationäre Phase benötigt, welche sich durch Aufbringen eines chelatisierenden Liganden realisieren lässt. Ein mit 2-Amino-1-cyclopenten-1-dithiocarbonsäure (ACDA) kovalent gebundenes Kieselgel, welches mit Palladiumionen belegt ist, zeigt für verschiedene PASH-Standardverbindungen starke Retentionseigenschaften, wird aber nicht für Realproben getestet [45]. Dieser Ansatz wurde dann in der Diplomarbeit des Autors weiter verfolgt [47]. Als Ergebnis konnte diese Methode dahingehend erweitert werden, dass eine Isolierung der schwefelaromatischen Fraktion auch aus komplexen Matrices wie einem Rohöl sowie verschiedener Dieselkraftstoffe erfolgreich gelang. Dies wird beispielhaft an dem unten gezeigten Chromatogramm illustriert.

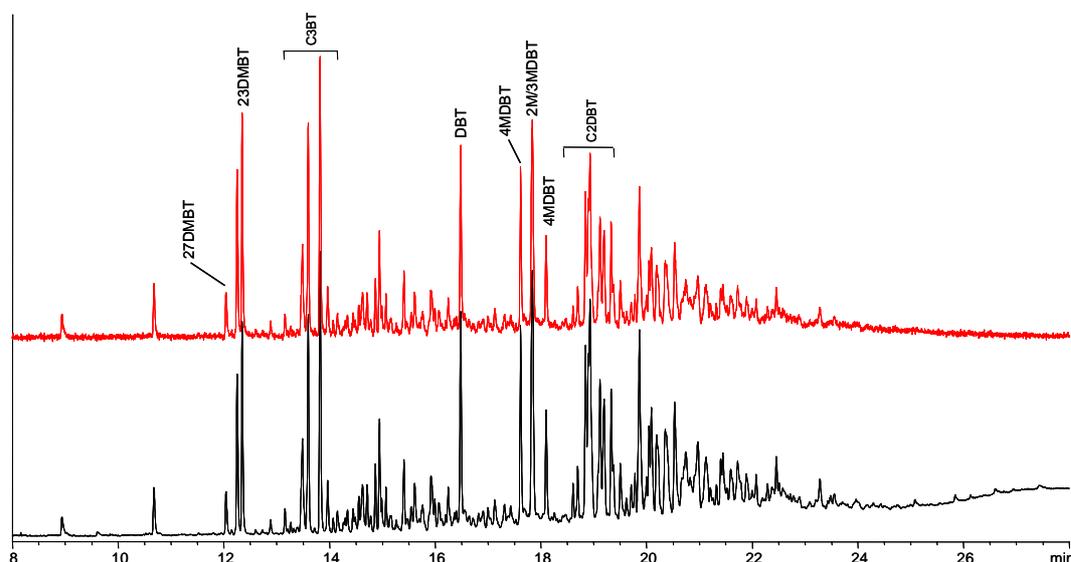


Abb. 3-9: AED-Chromatogramm der PASH-Fraktion einer nicht entschwefelten Dieselölfraction im schwefelselektiven (oben) und kohlenstoffselektiven (unten) Modus.

Damit konnte die Anwendbarkeit dieser Methode auf Proben mit hohen bis mittleren Schwefelgehalten gezeigt werden, mit deren Hilfe sich eine Klassifizierung von Erdölen hinsichtlich ihres Reifegrades über Markerverbindungen vornehmen lässt. Dies erfolgte über das 4MDBT/1MDBT-Verhältnis, welches hierfür als ein verlässlicher Indikator angesehen wird. Desweiteren konnte für eine Serie von Dieselölproben mit unterschiedlichen Gesamtschwefelgehalten qualitativ die Veränderungen im PASH-Muster verfolgt werden, wobei das 4,6-Dimethyldibenzothiophen als eine der resistenten Verbindungen identifiziert wurde, welche nach der HDS als eine der dominierenden Verbindungen verbleibt. Daneben wurden eine Anzahl unbekannter Verbindungen gefunden, die massenspektrometrisch den C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>DBTs zugeordnet, aber nicht identifiziert werden konnten.

### 3.4 Der technische Entschwefelungsprozess

Die ölverarbeitende Industrie beschäftigt sich seit vielen Jahrzehnten mit der Raffination der Rohöle. Unter ihren vielfältigen Prozessen nimmt die hydrierende Entschwefelung (engl.: hydrodesulfurization, HDS) einen herausragenden Platz ein. Bei diesem Prozess werden schwefelorganische Verbindungen zu gasförmigem Schwefelwasserstoff, welcher leicht abgetrennt werden kann, und schwefelfreien organischen Verbindungen umgewandelt. Diese Reaktionen erfolgen mit elementarem Wasserstoff in Gegenwart von heterogenen Katalysatoren. Raffineriereaktoren arbeiten im allgemeinen bei mittleren Temperaturen (300-360 °C) und bei Wasserstoffdrücken von drei bis fünf MPa. Die verwendeten Katalysatoren bestehen aus metallsulfidhaltigen Phasen wie 'CoMoS' oder 'NiMoS' auf einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägermaterial. Bei der aktiven, allgemein als 'CoMoS' bezeichneten Phase ist die Struktur weitgehend aufgeklärt, sie besteht aus MoS<sub>2</sub>-Plättchen, dessen Kanten mit Cobalt im sulfidischen Zustand besetzt sind.

Das Interesse an der Erforschung dieses Prozesses hat in den letzten Jahrzehnten stark zugenommen. Dies ergibt sich aus der Notwendigkeit für die Raffinerieindustrie, den gesetzlichen Grenzwerten für den Gesamtschwefelgehalt in Kraftstoffen zu genügen. Diese werden seit den 1970er Jahren kontinuierlich gesenkt. Innerhalb der Europäischen Union sinkt das zulässige Schwefellimit im Jahr 2004 von 150 ppm auf 50 ppm. In Deutschland beträgt der Grenzwert für Benzin und Diesel bereits 10 ppm, während in den USA der Wert auf 30 ppm ab 2004 für Benzin und auf 50 ppm für Diesel ab 2005 gemäß dem Clean Air Act (Tier II) gesenkt wird [4, 13, 48]. Zukünftig wird in den USA mit einer Senkung auf 15 ppm erwartet. In Japan setzt die Gesetzgebung den Schwefelgehalt ab 2005 ebenfalls auf 50 ppm fest [49].

Die treibende Kraft für den Gesetzgeber stellte die wachsende öffentliche Aufmerksamkeit für Umweltschutzfragen dar. Während zu Beginn dieser Entwicklung der Hauptaugenmerk auf der Freisetzung von Schwefeloxiden lag, welche bei der Verbrennung fossiler Energieträger freigesetzt und für den sauren Regen und das Waldsterben verantwortlich gemacht wurden, ist dies bei dem heutigen Stand der Technik in den Hintergrund getreten. Allerdings senken die schwefelhaltigen Verbrennungsprodukte – hier ist besonders der Schwefelwasserstoff zu nennen – die Effektivität von Autoabgaskatalysatoren und erhöhen somit den Ausstoß an Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen sowie Schwebstoffen in der Luft.

Diese drastische Senkung auf unter 50 ppm und mittelfristig sogar auf unter 10 ppm Gesamtschwefel bedeutet für die Raffinerieindustrie gewaltige Herausforderung, da das Erreichen dieser Grenze auf Grund des Vorkommens extrem stabiler Schwefelverbindungen mit der heute üblichen Technologie nur schwer zu erreichen ist. Dies führt zu der Notwendigkeit, Katalysatoren mit höherer Aktivität zu entwickeln oder alternative Wege zur Entschwefelung fossiler Kraftstoffe zu finden.

Zudem führt die Abnahme der weltweiten Erdölreserven dazu, dass in Zukunft auch Öle mit einem höheren Schwefelanteil verwendet werden. Während der durchschnittliche Schwefelgehalt in der weltweiten Rohölproduktion im Jahr 1990 noch bei 1,13 % lag, wird dieser Wert im Laufe der nächsten beiden Dekaden signifikant zunehmen [50]. Für das Jahr 2010 wird ein Anstieg auf 1,27 % prognostiziert. Dies wird im besonderen Maße auf die USA zutreffen, da der gestiegene Bedarf zu verstärkten Importen insbesondere aus Latein- und Südamerika führt. Die dort produzierten Erdöle weisen durchschnittlich einen hohen Schwefelgehalt von 1,6 bis 2,2 % auf, während die in den USA und Europa geförderten Erdöle deutlich niedriger (0,86 % beziehungsweise 1,10 %) liegen [50, 51]. Diese schwefelreichen Erdöle weisen auch höhere Gehalte an entschwefelungsresistenten Verbindungen auf. Diese Faktoren stellen für die Raffinerieindustrien eine neue Herausforderung dar, welche eine detailliertere Kenntnis über die Umsetzungen während des HDS Prozesses voraussetzen.

Unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung ist eine Vielzahl chemischer Reaktionen möglich. Während bei mäßigen Temperaturen überwiegend Hydrierungen stattfinden, welche zu den gewünschten stabilen Produkten führen, begünstigen höhere Temperaturen vielfältige weitere Umwandlungen [52]. Diese drastischen Reaktionsbedingungen führen neben Dehydrierungen verstärkt zu Crackingreaktionen labiler Moleküle wie Paraffine oder zum Bindungsbruch von Alkylgruppen an aromatischen Ringen. Daneben bedeutet die Bildung kleinerer Moleküle eine Verringerung der Löslichkeit für die Gruppe der Asphaltene, welche sich anschließend während Transport und Lagerung absetzen können. Diese gummiartigen Ablagerungen beschädigen die technischen Anlagen

oder führen noch während des Entschwefelungsprozesses auf Grund von Sinter- oder Verkokungsreaktionen zu einer Deaktivierung und schnelleren Alterung der Katalysatoren durch Blockieren der Katalysatorporen. Generell tragen erhöhte Temperaturen während der Hydrierung zu einer Verringerung der Produktqualität, welche sich in Form von Farbänderungen, Geruch oder verminderter Stabilität bemerkbar machen können, bei. Hohe Wasserstoffdrücke führen außerdem zur Hydrierung von schwefelfreien Aromaten, der dadurch bedingte höhere Wasserstoffverbrauch wiederum zu einer Erhöhung der Produktionskosten. Diese Faktoren haben zur Folge, dass drastischere Temperaturbedingungen bei Verwendung der heutigen Katalysatoren nicht allein zu dem gewünschten Ergebnis (also einem Endprodukt, welches den geforderten Spezifikationen genügen) führen. Daher ist sowohl die Entwicklung neuartiger Katalysatoren mit höherer Aktivität bei mäßigen Temperaturen als auch eine genaue Kenntnis der Strukturmerkmale der entschwefelungsresistenten Verbindungen erforderlich.

### 3.5 Entschwefelung von Alkyldibenzothiophenen

Im Folgenden soll die katalytische Entschwefelung näher beschrieben werden, wobei insbesondere auf die Vorgänge an der Katalysatoroberfläche eingegangen wird. Da die alkylierten Dibenzothiophene als eine Gruppe von Verbindungen bekannt sind, welche eine sehr hohe Resistenz gegenüber dem Entschwefelungsprozess aufweisen, wird in diesem Zusammenhang auf diese Klasse detailliert eingegangen. Dagegen werden Alkylbenzothiophene schneller abgebaut und in hochentschwefelten Proben praktisch nicht mehr gefunden. Das höher kondensierte Benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]thiophen wird im Vergleich zu Dibenzothiophen ebenfalls leichter entschwefelt, da es sich vermutlich leichter hydrieren lässt; die Schwefelabstraktion aus dem teilweise hydrierten Produkt verläuft dann einfacher [53, 54]. Allerdings führt dies zu einem unerwünscht hohen Wasserstoffverbrauch während der HDS. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Ma et al.*, die die HDS Reaktivitäten der Alkylbenzonaphthothiophene in einem Vakuumgasöl untersuchten [55]. Dabei wiesen die gefundenen alkylierten Benzonaphthothiophene Reaktionsraten auf, die zwischen denen von Dibenzothiophen und 4-Methyldibenzothiophen lagen.

Die fundamentalen Reaktionsschritte für die HDS mit einem konventionellen heterogenen Katalysator lassen sich wie folgt zusammenfassen, wobei Variationen in der Abfolge sowie innerhalb einzelner Schritte auftreten können:

1. Adsorption der Schwefelverbindung an eine aktive Stelle der Katalysatoroberfläche
2. Hydrierung von ungesättigten C-C-Doppelbindungen
3. Bindungsbruch (sequenziell oder gleichzeitig) der C-S-Bindungen
4. Wasserstoffaddition an Schwefel und Kohlenstoff
5. Desorption des entschwefelten Kohlenwasserstoffes von der Katalysatoroberfläche
6. Desorption des Schwefelwasserstoffes

Die Reaktivität einer schwefelhaltigen Verbindung hängt nun von einer Reihe von Faktoren ab. Zunächst muss die Verbindung an der Katalysatoroberfläche adsorbieren. Dieser Schritt wird zum einen von der Stärke der gebildeten Bindung beeinflusst, zum anderen spielen andere Spezies eine Rolle, die ebenfalls diese aktiven Koordinationsstellen besetzen können und daher um die freien Plätze konkurrieren. So sind stark inhibierende Effekte durch Schwefelwasserstoff, welches ein Reaktionsprodukt darstellt, sowie polare Verbindungen mit Heteroatomen wie sauerstoff- oder stickstoffhaltige Aromaten, welche stark an die Katalysatoroberfläche adsorbieren und den Katalysator vergiften, in der

Literatur bekannt. Auch die im hohen Überschuss vorkommenden PAH können an freie Plätze an der Katalysatoroberfläche adsorbieren.

In der Literatur werden zwei unterschiedliche Mechanismen für die hydrierende Entschwefelung der Dibenzothiophene diskutiert. Diese Mechanismen gehen von unterschiedlichen Vorstellungen über die Art der Adsorption aus.

Zum einen wird eine Adsorption der Schwefelaromaten an die Katalysatoroberfläche über das Schwefelatom postuliert. Für 4-Alkyl- beziehungsweise 4,6-Dialkyldibenzothiophene führt dies auf Grund der sterischen Hinderung durch die Alkylgruppen zu einer erschwerten Adsorption. Die geringe Reaktivität dieser Verbindungen lässt sich dadurch erklären, dass die Adsorption zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Entschwefelungsprozesses wird. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 3-10 schematisch dargestellt.

Eine zweite Theorie geht davon aus, dass die Adsorption der Dibenzothiophene über die  $\pi$ -Elektronen des aromatischen Ringsystems erfolgt. Bei dieser *side-on*-Anlagerung spielen die sterischen Effekte, welche zum Schwefel benachbarte Alkylgruppen ausüben, nur eine untergeordnete Rolle. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird in der Eliminierung des Schwefels gesehen, bei der den Alkylgruppen in  $\beta$ -Stellung zum Schwefel ein stabilisierender Effekt zugeschrieben wird. Untersuchungen zur Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten zeigen eine Unabhängigkeit vom Alkylierungsmuster, was auf eine Adsorption über die  $\pi$ -Elektronen hindeutet, welche für die Klasse der alkylierten Dibenzothiophene identisch verläuft [56, 57].

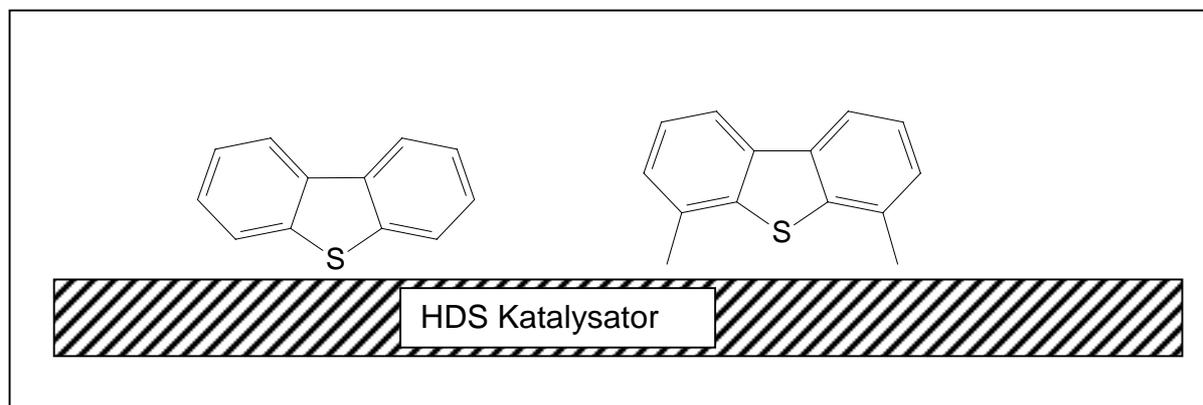


Abb. 3-10: Alkylgruppen in 4- und 6-Position verhindern aus sterischen Gründen eine Annäherung des Schwefelatoms an die Katalysatoroberfläche.

Die nach der Entschwefelung erhaltenen Verbindungen gehören im wesentlichen zu den Klassen der Biphenyle beziehungsweise der Cyclohexylbenzene. Für ihre Entstehung werden zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen postuliert, die der Entschwefelung zu Grunde liegen. Eine direkte Entschwefelung (engl.: direct desulfurization, DDS) der Dibenzothiophene führt nach Eliminierung des Schwefels zu Biphenylen. Dieser

Mechanismus wird auch als Hydrogenolyse (engl.: hydrogenolysis) bezeichnet. Dabei erfolgt ein direkter Bruch der Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen durch Wasserstoff.

Demgegenüber ist auch ein Reaktionsweg möglich, bei dem die Eliminierung des Schwefels erst nach einer zunächst stattfindenden Hydrierung (engl.: hydrogenation, HYD) eines Benzenringes erfolgt. Die dabei intermediär gebildeten Tetra- oder Hexahydrodibenzothiophene zeigen eine erhöhte Reaktivität gegenüber der Schwefelabstraktion und lassen sich somit leichter zu den Cyclohexylbenzenen reduzieren. Die diskutierten Mechanismen sind in Abbildung 3-11 gegenübergestellt.

Welcher dieser Reaktionswege bevorzugt wird, ist dabei im starken Maße vom Substitutionsmuster der Dibenzothiophene abhängig. Die Entschwefelung des unsubstituierten Dibenzothiophens verläuft nach *Houalla et al.* hauptsächlich über die direkte Schwefeleliminierung, welcher nur einen geringen Wasserstoffverbrauch erfordert [58]. Abbildung 3-12 zeigt die in dieser Studie ermittelten Geschwindigkeitskonstanten. Hydrierungen nehmen bei hohen Wasserstoffdrücken, Zunahme der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration sowie bei Verwendung anderer Katalysatoren (welche Ni statt Co enthalten) zu.

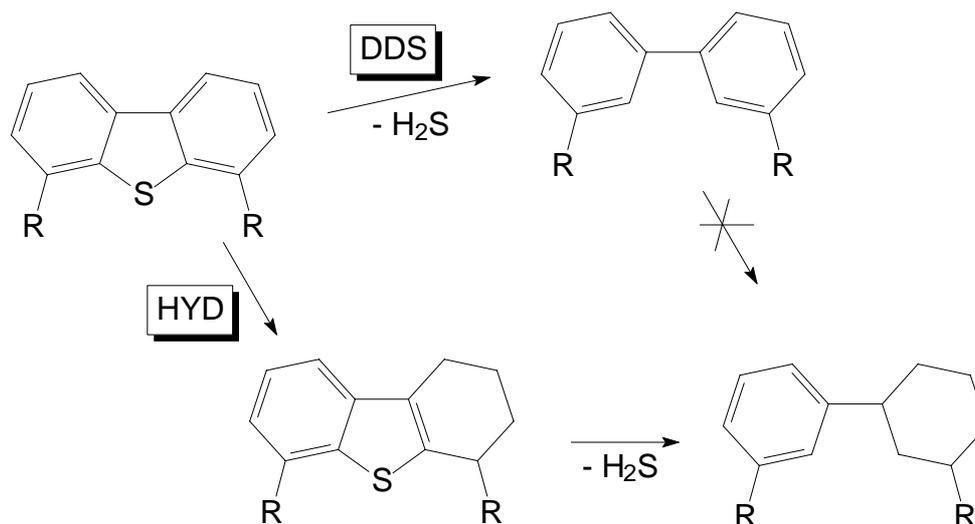


Abb. 3-11: Die für die Entschwefelung alkylierter Dibenzothiophene vorgeschlagenen Mechanismen. Oben: Direkte Schwefelabstraktion (DDS) führt zur Bildung von Biphenylen. Unten: Zunächst wird ein aromatischer Ring teilweise hydriert (HYD) und ein intermediäres Tetrahydrodibenzothiophen gebildet. Nach der Schwefeleliminierung verbleibt ein Cyclohexylbenzen als Produkt.

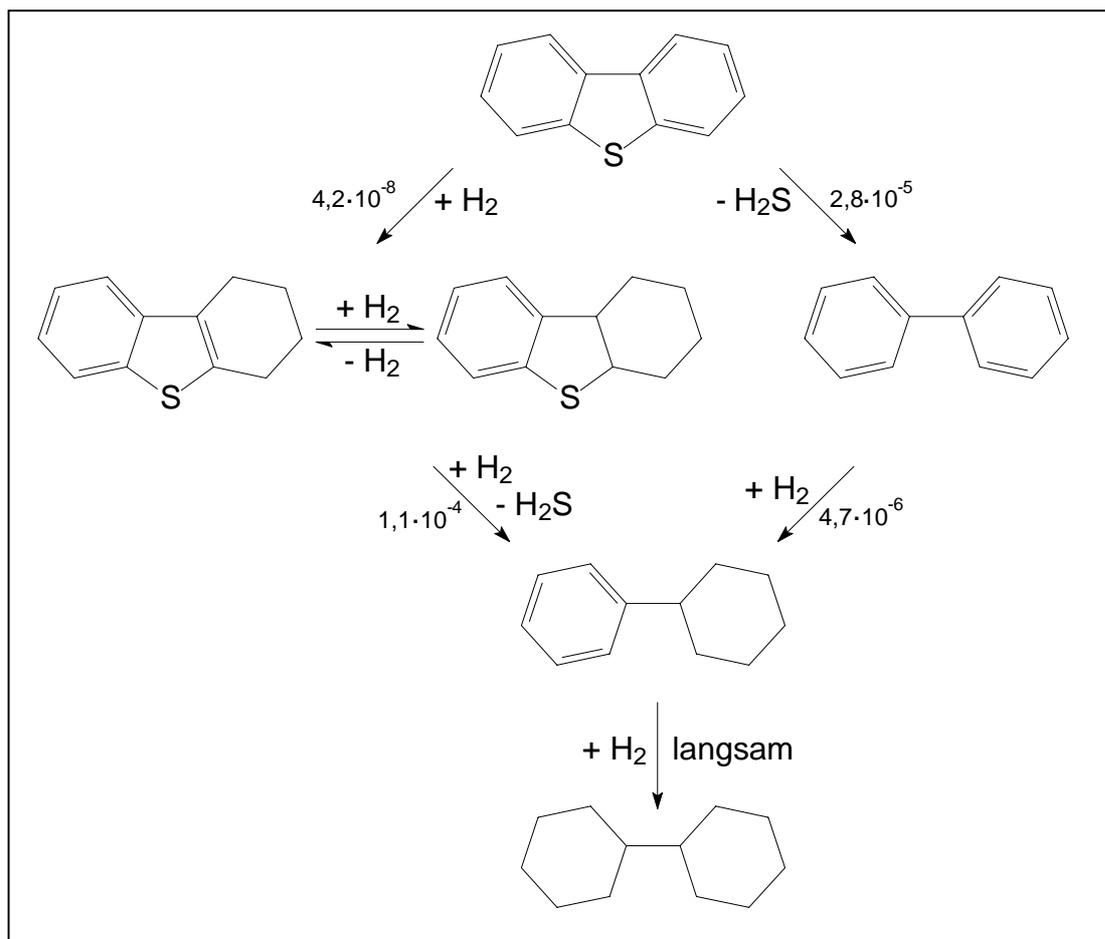


Abb. 3-12: Die von *Houalla et al.* gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Entschwefelung von Dibenzothiophen über einem CoO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator (bei 200°C und 102 atm) [58]. Jede Reaktion ist 1. Ordnung bezogen auf den organischen Reaktanden, die Konstanten sind angegeben in Kubikmeter pro Kilogramm Katalysator pro Sekunde. Bei der Entschwefelung von Dibenzothiophen ist die direkte Schwefelabstraktion bevorzugt.

Methylierte Dibenzothiophene zeigen stark verminderte Reaktivitäten, wenn die Substitution in 4- und/oder 6-Position erfolgt. Die Einführung einer Methylgruppe in 4-Position vermindert die Reaktivität im Vergleich zu DBT um den Faktor 10. Dagegen weisen Verbindungen mit Methylgruppen in 2- und 8- oder 3- und 7-Position nahezu dieselbe Reaktivität wie DBT auf [58] oder sogar eine Reaktivitätserhöhung (für 28DMDBT, [51]). Dies kann durch elektronische und hyperkonjugative Effekte der Methylgruppen, welche sich in *para*-Stellung zur Schwefel-Kohlenstoff-Bindung befinden, erklärt werden.

Dagegen wird für 4,6-Dimethyldibenzothiophen bevorzugt der Hydrierungsmechanismus gefunden, welche zur Bildung von Cyclohexylbenzen bei erhöhtem Wasserstoffverbrauch führt [59]. Dies wird dadurch erklärt, dass die Methylsubstituenten in den Positionen 4 und 6 eine direkte Schwefeleliminierung (DDS) inhibieren. Dagegen bleibt die Reaktionsrate für die Hydrierung (HYD) nahezu unbeeinflusst. Geht man von einer Anlagerung über die  $\pi$ -Elektronen an die Katalysatoroberfläche aus, wird das Molekül zunächst zu einem instabilen Dihydrodibenzothiophen reagieren, welches weiter hydriert werden kann oder

Schwefel eliminieren kann [60]. Die Alkylgruppen beeinflussen diesen Eliminierungsschritt, als Ursachen werden sterische Faktoren (bei der Adsorption der Intermediate oder der Spaltung der C-S-Bindung) oder elektronische Effekte (auf die Acidität des zu eliminierenden Wasserstoffs im Intermediat) diskutiert.

Die meisten Studien, welche sich mit der katalytischen Entschwefelung befassen, untersuchen Modellverbindungen in Lösungsmitteln wie n-Hexadecan oder Decalin. Dabei liegt ihr Hauptaugenmerk auf der Optimierung der Reaktionsführung, der Katalysatorzusammensetzung oder der Erforschung der Reaktionsmechanismen. Dagegen finden sich nur wenige Untersuchungen, welche die Identifizierung der entschwefelungsresistenten Substanzen in komplexen Realproben, welche bereits zur Senkung des Schwefelgehaltes katalytisch hydriert worden sind, zum Ziel haben. Tabelle 3-6 fasst die Ergebnisse einiger dieser Studien zusammen. Zur Analyse kommen nach gaschromatographischer Trennung massen- oder schwefelselektive Detektoren zum Einsatz. Ein gemeinsames Hindernis dieser Untersuchungen ist eine eindeutige Identifizierung über Referenzsubstanzen. Statt dessen erfolgt häufig über die massenselektive Analyse eine Einteilung hinsichtlich des Alkylierungsgrades. Ebenso stellen alle Autoren die Rolle des 4,6-Dimethyldibenzothiophens heraus, welches in diesen Destillaten immer gefunden und nur sehr langsam abgebaut wird.

Tab. 3-6: Untersuchungen von polycyclischen aromatischen Schwefelheterocyclen in katalytisch hydrierten Rohölprodukten

Nr.	Autor	Jahr	Literatur
1	S.S. Shih, S. Mizrahi, L.A. Green, M.S. Sarli	1992	[61]
	Die Autoren untersuchten, welche Temperatur zur Entschwefelung von acht unterschiedlichen Erdölfractionen bis auf 80 ppm Schwefel benötigt wurden. Ein kommerzieller CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wurde als Katalysator verwendet. Die erforderlichen Temperaturbedingungen ließen sich außerdem mit dem Gesamtstickstoffgehalt der zu entschwefelnden Fraktion korrelieren.		
2	X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida	1994	[62]
	Die Entschwefelung eines Dieselöls wurde bei verschiedenen Temperaturen in einem Autoklaven mit CoMo- und NiMo-Katalysatoren zeitaufgelöst untersucht. Die schwefelaromatischen Verbindungen wurden mittels GC-FPD und GC-MS identifiziert und quantifiziert. Nach Bestimmung der Analyten wurden die HDS-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ermittelt; diese ermöglichten eine Einteilung der Schwefelaromaten gemäß der Schwierigkeit ihrer Entschwefelung in verschiedene Klassen: 1. die meisten alkylierten Benzothiophene; 2. einige Benzothiophene (wahrscheinlich mit Alkylgruppen in 2- und/oder 7-Position), Dibenzothiophen sowie Dibenzothiophene mit Alkylgruppen an anderen als 4/6-Position; 3. alkylierte Dibenzothiophene mit einem Alkylsubstituenten in 4- oder 6-Position; 4. Alkyldibenzothiophene mit Alkylgruppen sowohl in 4- als auch 6-Position. Aus dieser Klasse wurde allerdings ausschließlich das 4,6-DimethylDBT identifiziert. Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung betragen etwa 0.25, 0.058, 0.020 und 0.007 min <sup>-1</sup> für die vier Gruppen. Einer der wichtigsten Inhibitoren stellte der während der Entschwefelung der Alkylbenzothiophene gebildete Schwefelwasserstoff dar. Als Gegenmaßnahme wird ein zweistufiger Prozess mit Wasserstoffaustausch vorgeschlagen.		
3	X.L. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida	1996	[55]
	Die Reaktivitäten verschiedener Schwefelverbindungen in einem Vakuumgasöl während der HDS wurden ermittelt. Als wichtigste Vertreter werden alkylierte PASH mit zwei bis vier Ringen (Benzothiophene, Dibenzothiophene, Phenanthrothiophene und Benzonaphthothiophene) untersucht. Alkylbenzothiophene reagierten unter diesen Bedingungen am schnellsten, während Alkyldibenzothiophene, welche Alkylgruppen in Position 4 und/oder 6 besitzen, am langsamsten abgebaut werden. Für die Alkyldibenzothiophene wurde eine starke Abhängigkeit vom Substitutionsmuster gefunden, da viele Isomere (z.B. 28DMDBT oder 37DMDBT) sich relativ leicht entschwefeln ließen. Die Reaktivitäten der gefundenen Alkylbenzonaphthothiophene und Alkylphenanthrothiophene lagen zwischen denen von DBT und 4MDBT. Bei diesen beiden Gruppen trägt ein höherer Beitrag des Hydrierungsmechanismus zu ihrer Aktivität bei. Ebenso wurde versucht, das Verhalten der PASH in der HDS mit Molekülparametern wie der Elektronendichte am Schwefel und der Bindungsordnung zu korrelieren.		
4	R.P. Rodgers, F.M. White, C.L. Hendrickson, A.G. Marshall, K.V. Andersen	1998	[63]
	Der Vergleich eines Dieselöls vor und nach katalytischer Hydrierung (Schwefelgehalt bei 370 ppm) erfolgt mit einem 5,6-Tesla FT-ICR Massenspektrometer (Auflösungsvermögen ca. 100.000). Benzothiophene werden unabhängig von ihrem Alkylierungsmuster praktisch vollständig durch die Hydrierung entfernt. Dagegen werden Dibenzothiophene mit zwei bis vier Alkylkohlenstoffen noch in dem behandelten Dieselöl gefunden. Insgesamt werden etwa 1100 einzelne Massenpeaks zwischen 90 und 300 amu gefunden, von denen viele entweder Schwefel oder Stickstoff enthalten. Lediglich 4,6-Dimethyldibenzothiophen konnte nachgewiesen werden, die Identifizierung höher substituierter Isomere mittels GC-SCD gelang aufgrund Mangels an Referenzverbindungen nicht.		

## 3.6 Alternative Entschwefelungsprozesse

Im Folgenden sollen verschiedene Entschwefelungstechnologien hinsichtlich ihrer Funktion und Perspektiven auf eine industrielle Anwendung hin besprochen werden. Diese neuartigen Entwicklungen beruhen neben der Weiterentwicklung konventioneller HDS-Reaktoren auf unterschiedlichen physikalischen und chemischen Trennprozessen für Schwefelverbindungen [13]. Dazu zählen unter anderem die Extraktion, Adsorptionsprozesse sowie eine selektive Oxidation.

### 3.6.1 Verwendung verbesserter Katalysatoren auf Edelmetallbasis

Die Entwicklung alternativer Katalysatoren, welche Übergangsmetallsulfidphasen als aktive Zentren enthalten, bilden eine Möglichkeit zur Verbesserung der gegenwärtig verwendeten HDS Katalysatoren. Diese zeigen einen systematischen Trend in ihrer HDS Aktivität, welche bei den Metallen Ruthenium und Osmium am höchsten ist, während zum Beginn (Zirkonium, Hafnium) und dem Ende (Palladium, Platin) der Serie hin eine abfallende Aktivität beobachtet wird. Aus diesem Grund haben Katalysatoren auf Basis von Rutheniumsulfid beträchtliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen [64]. Deren Aktivität wird sowohl elektronischen als auch geometrischen Effekten zugeschrieben. So fand *Ho* eine gegenüber herkömmlichen Katalysatoren fünffach höhere Aktivität schon bei deutlich geringeren Wasserstoffdrücken [65]. Nachteilig ist dagegen auch eine höhere Empfindlichkeit dieser Katalysatoren gegenüber den inhibierenden Effekten durch Schwefelwasserstoff. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, den Entschwefelungsprozess mehrstufig durchzuführen, in welchem die Edelmetallkatalysatoren erst bei vorentschwefelten Fraktionen zum Einsatz kommen.

### 3.6.2 HDS nach Isomerisierung

Eine neuartige Modifikation des klassischen CoMo-Katalysators stellt die Kombination mit einem aciden Katalysator wie Zeolithen dar [54]. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, durch Isomerisierung der Alkylgruppen in 4,6-Dialkyldibenzothiophenen die sterische Hinderung aufzuheben. Daneben werden auch Transalkylierungen beobachtet. So zeigten in einer Studie die verwendeten CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zeolithe, welche einen hohen Anteil an aciden Zentren aufweisen, eine grössere HDS Aktivität bei der Entschwefelung von 4,6-Dimethyldibenzothiophen auf als herkömmliche Katalysatoren, welche nicht auf Zeolithbasis beruhen [66]. Dies ist auf den veränderten Reaktionsweg zurückzuführen, bei dem zunächst nach intramolekularer Methylmigration 3,6-Dimethyldibenzothiophen gebildet wird,

welches anschließend entschwefelt wird. Daneben treten auch tri- und tetramethylierten Dibenzothiophenen auf, welche sich durch intermolekulare Transmethylierungen ergeben. Desweiteren treten andere Nebenprodukte aus Hydrocrackingreaktionen auf. Bei einer Gasölprobe kommt es außerdem durch säurekatalysierte Kondensationen besonders bei höheren Temperaturen zur Bildung von polycyclischen Kohlenwasserstoffaromaten mit drei- bis fünf annelierten Ringen, welche eine stark fluoreszierende Farbe aufweisen. In erster Linie führen aber Crackingreaktionen in einem hohen Maße zu Verlusten am gewünschten Produkt, so dass die Kontrolle über die Katalysatoraktivität die entscheidende Rolle für die Einsatzfähigkeit der zeolithhaltigen Katalysatoren spielt. Katalysatoren mit stark aciden Zeolithen lassen sich auch effektiv zum Hydrocracken verwenden, wobei als Hauptprodukte kleine Kohlenwasserstoffe (C2-C4) sowie Benzen- und Cyclohexanderivate entstehen [67].

### **3.6.3 Adsorption der Dialkyldibenzothiophene**

Ein neuer Ansatz zur Entschwefelung liegt in der selektiven Adsorption der schwefelhaltigen Komponenten. Dabei wird ein festes Adsorbens mit dem Dieselkraftstoff in Kontakt gebracht, welcher schwefelhaltige Verbindungen binden soll, während andere Verbindungen wie olefinische oder aromatische Kohlenwasserstoffe diese Komplexe nicht eingehen. Ein Vorteil dieses Prozesses liegt darin, dass er bei sehr niedrigen Temperaturen durchzuführen ist. Nötig ist die Entwicklung von Adsorbentien, welche eine hohe Kapazität für Schwefelverbindungen aufweisen und sich leicht regenerieren lassen. Daneben sollen sie selektiv nur die Schwefelverbindungen binden, bei denen es sich hauptsächlich um polycyclische aromatische Schwefelheterocyclen handelt, welche dem HDS Prozess widerstehen.

Die Selektivität soll durch Bildung von  $\pi$ -Elektronen-Komplexen erreicht werden. Als Adsorbentien werden Zeolite, Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid untersucht. Desweiteren wurden mit Übergangsmetallen belegte Sorbentien getestet, da diese Elemente im besonderen Maße zur Bildung von  $\pi$ -Komplexen befähigt sind.

Ein weiterer vorgeschlagene Weg besteht in der Bildung von unlöslichen Charge-Transfer-Komplexen (engl: charge transfer complexes, CTC). Da die Alkyldibenzothiophene eine hohe Elektronendichte aufweisen, sind sie zur Komplexbildung mit  $\pi$ -Akzeptoren befähigt. Mit geeigneten Komplexbildnern wie Benzochinonen, Anthrachinonen oder Fluorenonen können diese in eine unlösliche Form überführt und durch Filtration entfernt werden [68]. Allerdings ist die gefundene Selektivität für die Adsorption der Dibenzothiophene recht gering, da Gasöle verschiedene polycyclische Aromaten (mit oder ohne Heteroatomen) enthalten, welche ebenfalls Charge-Transfer-Komplexe bilden können. So kann gezeigt werden, dass überwiegend polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

und in geringerem Maße stickstoffhaltige Heteroaromaten komplexiert werden [69]. In Konkurrenzreaktionen hat sich gezeigt, dass Anthracen gegenüber 4,6-Dimethyldibenzothiophen sogar bevorzugt gebunden wird, während 4,6-Dipropyldibenzothiophen und Benzothiophen keine schwerlöslichen Komplexe mit TNF bilden [70]. Da dreikernige PAH gegenüber den Alkyldibenzothiophenen in weit höheren Konzentrationen vorliegen, wird eine große Menge an Komplexbildner verbraucht, während die schwefelaromatischen Verbindungen nicht vollständig entfernt werden. Dies hat zur Folge, dass sich an den Adsorptionsschritt noch eine konventionelle HDS anschließen muss. Durch die Eliminierung stickstoffhaltiger Verbindungen aus der Dieselölfraction, welche starke Inhibitoren für die HDS Reaktion darstellen, erhöht sich die Umsatzrate während der Hydroentschwefelung. Dies ist ein Vorteil dieses Verfahrens, welches sich jedoch wegen der geringen Selektivität bisher nicht durchgesetzt hat.

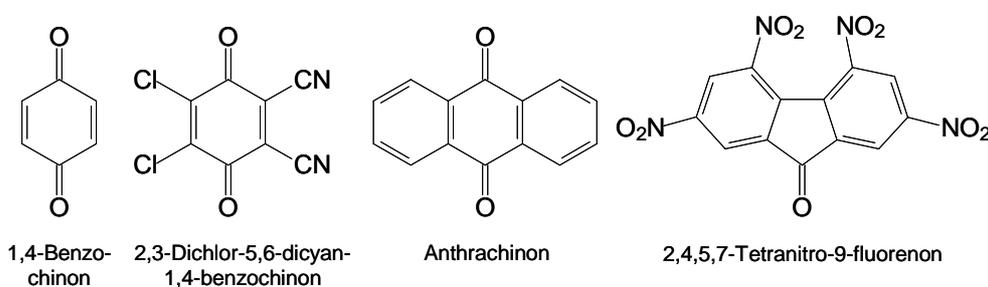


Abb. 3-13: Strukturen von Charge-Transfer-Komplexbildnern

### 3.6.4 Mikrobielle Entschwefelungsprozesse

Unter Bioentschwefelung (engl. biodesulfurization) versteht man einen Prozess, mit dem Schwefel aus fossilen Brennstoffen mit Hilfe einer Reihe von enzymkatalysierten Reaktionen entfernt werden kann [50].

Die Biodegradation wird schon seit Jahrzehnten als eine Alternative zur katalytischen Hydrierung ins Auge gefasst, dennoch hat sie keine weite Verbreitung gefunden. Sehr oft handelt es sich bei der Entfernung des Schwefels nur um zufällige Abbauprozesse, da überwiegend das Kohlenwasserstoffgerüst zersetzt wird. Das Ziel für die Entwicklung geeigneter Bakterienstämme liegt in einer Selektivitätserhöhung, so dass die Kohlenwasserstoffreste intakt bleiben. Für die selektive Entfernung des Schwefels aus Petroleumprodukten sollen idealerweise ausschließlich die Schwefelkohlenstoffbindungen aufgebrochen werden. Seit den späten 80er Jahren ist es gelungen, solche Bakterien zu identifizieren und zu charakterisieren.

Geeignete Bakterienstämme von *Rhodococcus*, *Arthrobacter* und *Escherichia coli* haben eine hohe Selektivität zur mikrobiellen Entschwefelung sowohl von Modellverbindungen als

auch von Erdöldestillaten gezeigt [71-73]. Der zu Grunde liegende biochemische Reaktionsweg ist in den letzten Jahren intensiv studiert und weitgehend geklärt worden. Im folgenden soll er nur kurz beschrieben werden. Die notwendige Selektivität wird mit Hilfe von Monooxygenasen erreicht, mit denen die Oxidation der PASH zu den korrespondierenden Sulfonen erfolgt. Abbildung 3-14 zeigt exemplarisch den Mechanismus der biologischen Entschwefelung für die Modellverbindung Dibenzothiophen.

Die Bakterien metabolisieren Dibenzothiophene, indem sie diese Moleküle zunächst in Zellen transferieren [72]. Das Enzym DBT-Monooxygenase katalysiert die Oxidation zum Dibenzothiophensulfoxid und weiter zum Sulfon. Durch die Enzymreaktion lässt sich eine höhere Selektivität im Vergleich zu chemischen Oxidationssystemen bei der Umwandlung von Dibenzothiophenen erzielen.

Die erste Spaltung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung wird durch Dibenzothiophensulfon-Oxidoreduktase katalysiert. Durch das Enzym Desulfonase wird der Schwefel in Form von Sulfid abgespalten, während 2-Hydroxybiphenyl als öllösliches Produkt verbleibt.

*Arthrobacter* Bakterien haben identifiziert werden können, welche auch sterisch gehinderte Dibenzothiophene mit Alkylgruppen in 4- und 6-Position auf mikrobiellen Wege abzubauen vermögen [72]. *Price* und *Grossman* haben gezeigt, dass mit Behandlung von *Rhodococcus sp.* eine Reduzierung des Schwefelgehaltes in Dieselölfraktionen auf 56 ppm von ursprünglich 669 ppm erreichbar ist [73]. Obwohl dies noch nicht die Einhaltung zukünftiger Grenzwerte bedeutet, konnte nachgewiesen werden, dass Alkyldibenzothiophenisomere mit bis zu vier Alkylkohlenstoffen angegriffen werden. Dabei zeigen interessanterweise die in 4- und 6-Position alkylierten Vertreter eine geringfügig höhere Aktivität als die übrigen Isomere. So lässt sich von den Monomethyldibenzothiophenen das 4-Isomer am leichtesten entfernen, während das 3-Methyldibenzothiophenen den höchsten Widerstand gegenüber der Bioentschwefelung zeigt. Desweiteren konnte mit steigendem Alkylierungsgrad eine geringere Tendenz zur Bioentschwefelung gefunden werden.

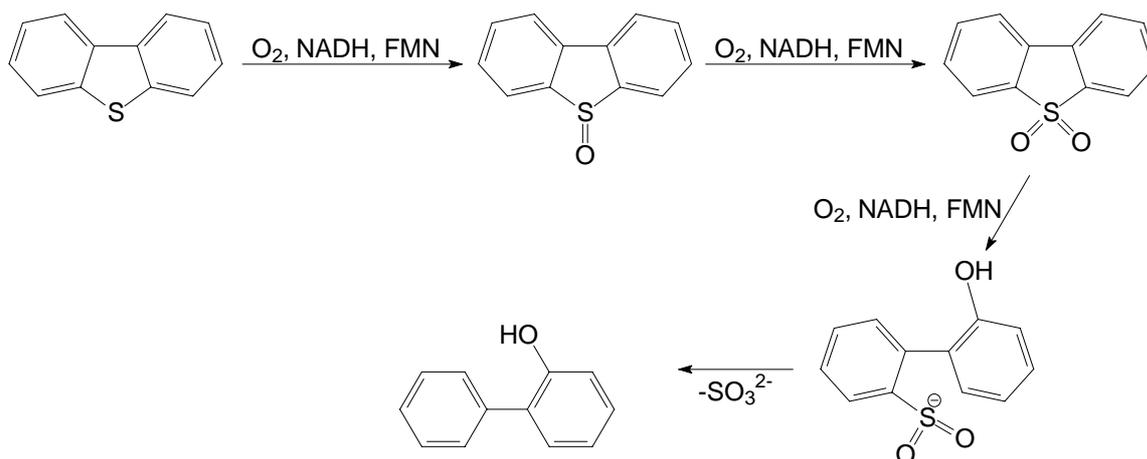


Abb. 3-14: Mikrobielle Entschwefelung am Beispiel des Dibenzothiophens. Aus [50]  
(NADH = Nikotinamidadenosindinukleotid ; FMN = Flavinmononukleotid)

### 3.7 Zusammenfassung

Der Bedarf an umweltfreundlichen Kraftstoffen auf Grund gesteigener gesetzlicher Auflagen hat das Interesse hinsichtlich des Prozesses der Entschwefelung in den letzten Jahren erneut erhöht. Die einzuhaltenden Spezifikationen lassen sich mit den bisherigen Methoden nur schwer erreichen, da der HDS-Prozess auch negative Auswirkung auf andere Treibstoffeigenschaften hat. Die Möglichkeiten bestehen einerseits in der Verbesserung bestehender katalytischer Prozesse, zum anderen auch in der Entwicklung neuer Methoden wie dem mikrobiellen Abbau oder Adsorptionsprozessen. Keine dieser Methoden kann bis jetzt das Problem zufriedenstellend lösen, so dass für das Erreichen sehr niedriger Schwefelgrenzwerte die Kombination verschiedener Ansätze notwendig scheint. Es ist daher ein erstrebenswertes Ziel, die Strukturmerkmale dieser entschwefelungsresistenten Verbindungen, welche nach der HDS in Mitteldestillaten zurückbleiben, zu kennen. Im allgemeinen wird die Gruppe der Dibenzothiophene mit Alkylgruppen in direkter Nachbarschaft zum Schwefel als die Verbindungsklasse mit der höchsten Resistenz angesehen.

Das Vorkommen dieser Verbindungen in hochentschwefelten Kraftstoffen ist jedoch – trotz großen Interesses der Raffinerieindustrie – wegen des Fehlens an leistungsfähigen Trennmethoden sowie an Referenzsubstanzen kaum untersucht.

## 4 Analytische Methoden

Eine Reihe von Verfahren, welche zur Analyse der polycyclischen Schwefelaromaten verwendet werden, ist in Kapitel 3 angesprochen worden. An dieser Stelle sollen kurz die Methoden vorgestellt werden, die in der hier beschriebenen Arbeit zum Einsatz kommen.

Ölproben stellen sehr komplexe Stoffgemische dar, was zwangsläufig die Verwendung leistungsstarker, chromatographischer Trennmethoden wie hochauflösende Gaschromatographie und Flüssigchromatographie bedingt. Zur Identifizierung ist der Einsatz geeigneter selektiver Detektoren vorteilhaft, die z.B. den direkten Nachweis von Schwefel in den Analytverbindungen erlauben.

Bei dem Einsatz der Gaschromatographie werden insbesondere Kopplungen unpolarer GC-Phasen mit verschiedenen Detektoren verwendet. Dabei kommt neben dem Flammenionisationsdetektor (GC-FID) der Atomemissionsdetektor (GC-AED) und der massenselektive Detektor zum Einsatz. Der AED stellt einen selektiven Multielementdetektor dar, welcher die simultane Detektion der Kohlenstoff- und der Schwefelkonzentration erlaubt. Er zeichnet sich im schwefelselektiven Modus durch eine sehr hohe Selektivität gegenüber Kohlenstoff aus und bietet zudem den Vorteil eines verbindungsunabhängigen, linearen Response über mehrere Konzentrationsdekaden.

In der GC-MS wird die Elektronenstoß-Ionisierung (engl.: electron impact, EI) verwendet, als Massenanalysator kommt eine Ionenfalle (engl.: ion trap) zum Einsatz. Diese erlaubt neben der Aufnahme des Massenspektrums über einen weiten Massenbereich (FullScan) auch das Scannen nach einzelnen Nominalmassen (engl.: single ion monitoring, SIM) sowie  $MS^n$  Experimente, was jeweils die Nachweisstärke erhöht. Letztere Möglichkeit kommt im Rahmen ebenso wenig im Rahmen dieser Arbeit zur Verwendung wie die Möglichkeit zur chemischen Ionisierung (CI), da polycyclische Aromaten allgemein nur eine geringe Tendenz zur Fragmentierung zeigen, so dass ausschließlich die harte Elektronenstoß-Ionisierung zum Einsatz kommt.

Die HPLC wird in erster Linie mit UV-spektroskopischer Detektion mit einem UV-Detektor mit variabler Detektionswellenlänge eingesetzt. Dieser erlaubt die Einstellung der Detektionswellenlänge im Bereich von 190 bis 699 nm, üblicherweise werden allerdings zur Detektion aromatischer Verbindungen standardmäßig nur die Wellenlängen 236 und 254 nm genutzt. Als stationäre Phasen werden modifizierte Kieselgele verwendet. Kieselgel als Grundmaterial für stationäre Phasen besitzt den Vorteil, dass es leicht mit Gruppen unterschiedlicher Polarität modifizierbar ist, so dass ein spezielles Trennproblem häufig durch Veränderungen der stationären Phase gelöst werden kann. Die Derivatisierung erfolgt durch Umsetzung des Kieselgels mit Silanen, welche noch einen organischen Rest

tragen, oder mit geeigneten Reagenzien in inerten Lösungsmitteln. Die so hergestellten Kieselgele werden anschließend in HPLC-Säulen überführt. In dieser Arbeit wird hauptsächlich ein mit einem Chelatliganden und Metallsalz belegtes Kieselgel verwendet, daneben auch polares, mit Nitrogruppen modifiziertes Kieselgel, welches zur Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexen geeignet ist.

Als mobile Phasen werden unpolare Lösungsmittel oder Mischungen von diesen eingesetzt, da diese für aromatische Verbindungen ein besseres Lösevermögen als polare Lösungsmittel (Wasser, Methanol) aufweisen, wie sie in der Umkehrphasenchromatographie verwendet werden. Die fraktionierten Mengen sollen so gewählt sein, dass sie eine anschließende gaschromatographische Analyse erlauben. Gleichzeitig muss sichergestellt werden, dass eine vollständige Isolierung der Analyten gewährleistet ist.

Für die Charakterisierung stationärer Phasen auf Kieselgelbasis kommt die Elementaranalyse in Frage, da durch Bestimmung des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehaltes Aussagen über den Belegungsgrad getroffen werden können.

Für die Belegung der stationären Phase mit Palladiumsalz ist nach Zersetzung des Phasenmaterials die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) geeignet, da sie ein elementspezifisches Analyseverfahren darstellt. Sie ist prinzipiell für die Spurenanalytik aller Elemente (insbesondere für Metalle) hervorragend geeignet. Die Flammenatomabsorptionsspektrometrie wird zwar von anderen Atomisierungstechniken im Hinblick auf Empfindlichkeit und Nachweisgrenzen – ihr Hauptarbeitsbereich liegt im ppm-Bereich – übertroffen, sie ist jedoch wegen ihrer einfachen Anwendung, ihrer Effizienz und Robustheit und wegen der relativ geringen Kosten die am weitesten verbreitete Methode von allen atomspektralanalytischen Verfahren.

Die Entwicklung geeigneter analytischer Methoden für die Analyse der PASH in stark entschwefelten Ölproben wird dadurch erschwert, dass die meisten Analyten zu Beginn der Studie unbekannt sind. Erst nach der Synthese von Referenzverbindungen kann die Identifizierung einzelner Verbindungen in den Proben erfolgen.

## 5 Die LEC-Phase

In diesem Kapitel wird zunächst die Synthese der verwendeten Phase beschrieben. Im Anschluss werden die chromatographischen Bedingungen vorgestellt, welche für die Lösung des Trennproblems verwendet werden.

### 5.1 Synthese der stationären Phase

Kieselgele tragen an der Oberfläche freie Silanolgruppen, welche leicht mit organischen Liganden modifiziert werden können. Zur Derivatisierung wird das Kieselgel im allgemeinen mit Chlor- oder Alkoxysilanen umgesetzt, wobei erstere eine höhere Reaktivität aufweisen. Dabei wird eine stabile Siloxanbindung gebildet, als Kondensationsprodukte werden Chlorwasserstoff bzw. Alkohole frei. Jedoch sind aus sterischen Gründen nur etwa die Hälfte der Silanolgruppen einer Modifizierung zugänglich, daher wird zur Verminderung der Polarität das Kieselgel nachträglich mit Chlortrimethylsilan oder Hexamethyldisilazan (HDMS) umgesetzt. Ziel dieses „Endcappings“ ist das Derivatisieren der freien Hydroxygruppen mit der sterisch wenig anspruchsvollen Trimethylsilylgruppe. Dabei muss aber bedacht werden, dass auch diese Reaktion nicht vollständig verläuft, d.h. auch endgecappte Kieselgele besitzen noch freie, nicht derivatisierte Silanolgruppen.

Auch funktionelle Gruppen, welche Chelatbildner für Metallionen darstellen, können chemisch an die Oberfläche eines Trägermaterials wie Kieselgel gebunden werden. Dabei haben besonders schwefelhaltige Liganden ein hohes Interesse erregt, da sie Metallionen effektiv zu binden vermögen und eine höhere Selektivität gegenüber Edel- und Schwermetallen aufweisen als ihre Sauerstoff- und Stickstoff-Analoga [74]. 2-Amino-1-cyclopent-1-enedithiocarbonsäure<sup>6</sup> hat sich als effizienter Ligand erwiesen, der mit vielen Metallionen stark farbige Komplexe eingeht. Als Basiskieselgel wurde kommerzielles Aminopropanokieselgel verwendet.

Die Synthese von ACDA ist von *Takeshima et al.* [75] beschrieben worden, die Synthese von mit ACDA modifiziertem Kieselgel (ACDA-KG) zuerst von *Seshadri* und *Kettrup* [74]. Die Darstellung des modifizierten Kieselgels, welche für die vorliegende Arbeit synthetisiert wird, erfolgt gemäß diesen Vorschriften. Danach kann eine erfolgreiche Belegung des Aminopropanokieselgels erzielt werden, wenn absolutiertes Methanol als Lösungsmittel eingesetzt wird.

---

<sup>6</sup> engl.: 2-Amino-1-cyclopent-1-enedithiocarboxylic acid, ACDA

Nach einer 1,3-H-Umlagerung (analog einer Enolisierung) liegt das Imin (**B**) vor. Imine stellen Stickstoff-Analoga der Carbonylverbindungen dar und können daher von primären Aminen in einer Aminaustauschreaktion<sup>7</sup> angegriffen werden. Dabei wird Ammoniak freigesetzt.

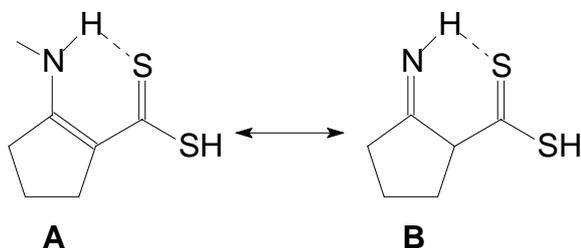


Abb. 5-1: Mögliche Tautomere von ACDA. **A** stellt die stabilste Form dar [76]

2 g LiChrosorb NH<sub>2</sub> (10 μm, 100 Å, getrocknet bei 110 °C) und 0.35 g 2-Amino-1-cyclopent-1-enthio-carbonsäure werden in 20 mL Methanol (getrocknet über Molekularsieb) für fünf Stunden unter Rückfluss in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt. Das Kieselgel wird mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird es mit 150 mL einer wässrigen Palladiumchloridlösung (0,01 mol/L) versetzt und für mehrere Stunden geschüttelt. Das erhaltene Kieselgel wird nach der Druckfiltrations- oder Slurrymethode mit Methanol bei einem Druck von 500 bar in eine HPLC-Leersäule (4,6 x 150 mm) überführt.

Das Überführen der LEC-Phase in eine HPLC-Säule bietet verschiedene Vorteile:

- Einfache Wiederverwendbarkeit
- Vereinfachte Detektion

Das Phasenmaterial wird in der Säule verlustfrei aufbewahrt und ist zudem licht- und sauerstoffgeschützt. Zudem ist durch Verwendung der Säule in einem chromatographischen System die Kopplung mit einem UV-Detektor leicht möglich. Mittels UV-Detektion können nun alle Schritte on-line überwacht werden. Dazu zählen Tests zum Zustand der Säule, der Regenerierungsvorgang sowie der Verlauf der Trennung einer Realprobe.

## 5.2 Optimierung der Fraktionierung

Ziel der Fraktionierung ist eine möglichst vollständige Auftrennung der aromatischen Fraktion einer Ölprobe in eine Fraktion der Schwefelaromaten und der Kohlenwasserstoffaromaten. Die Verwendung der Phase soll analog einer

<sup>7</sup> engl.: *amine exchange reaction, amine scrambling, transamination.*

Festphasenextraktion erfolgen, bei der die Schwefelheterocyclen auf der Phase angereichert werden, während die PAH nicht oder nur schwach retardiert werden. Die Elution der beiden Fraktionen soll optimalerweise jeweils in einem möglichst geringen Volumen erfolgen. Zum einen sollen Kontaminationen durch Lösungsmittel minimiert, desweiteren Verluste bei späteren Aufkonzentrierungsschritten vermieden werden. Zur raschen Elution der PAHs hat sich ein Gemisch von Cyclohexan und Dichlormethan im Verhältnis von 7:3 (v/v) bewährt, wobei auf der Säule PASHs retardiert werden. Dieses Laufmittelgemisch besitzt damit eine ähnliche Zusammensetzung wie bei der Elution der aromatischen Fraktion von der Kieselgelsäule (CH/DCM 3:1 v/v, [47]).

Nach der Elution der PAH sollen anschließend die zunächst retardierten PASHs eluiert werden. Dazu muss die Stärke des Laufmittels erhöht werden, indem dem Laufmittel eine Komponente zugemischt wird, welche Elektronendoneigenschaften aufweist und mit den Schwefelaromaten um die freien Koordinationsstellen des immobilisierten Palladiumkomplexes konkurriert und diese schließlich frei setzt. Gleichfalls soll die Säule nach der Elution der PASHs in einem Konditionierungsschritt wieder den Ausgangszustand erreichen, d.h. die zugemischte Komponente darf die Koordinationsstellen nicht dauerhaft blockieren, sondern sollte sich relativ leicht wieder entfernen lassen. Ebenso wichtig für die Wiederverwendbarkeit der Säule ist, dass die Palladiumionen nicht aus der stationären Phase herausgewaschen werden.

Diese Komponente soll folgende Eigenschaften aufweisen:

- ⇒ Gute Mischbarkeit mit den verwendeten Lösungsmitteln
- ⇒ Niedriger Siedepunkt zur Aufkonzentrierung der Proben nach der Elution
- ⇒ Leichte und vollständige Entfernbarekeit von der Säule
- ⇒ Keine störende UV-Absorption
- ⇒ Geringe Toxizität

Als Laufmitteladditiv hat sich die Zugabe von 2-Propanol (Isopropanol, IP) bewährt, da eine gute Mischbarkeit mit Cyclohexan gegeben ist, was bei Methanol nicht der Fall ist. Der Siedepunkt von Isopropanol (82°C) ist praktisch identisch mit dem des Cyclohexans (81°C).

Erste Vorversuche mit *tert*-Butylmethylether haben ergeben, dass es als Additiv weniger stark wirkt als Isopropanol. Dies steht in Übereinstimmung mit den von *Pyell* gemachten Beobachtungen [45], was sich durch die stärker sterisch gehinderte Sauerstofffunktion erklären lässt. Auch die übrigen Anforderungen wie die leichte Entfernbarekeit des Isopropanols nach Umfahren des Systems zu den Ausgangsbedingungen sind gegeben. Dasselbe trifft auch auf die notwendige Stabilität der stationären Phase zu; dies konnte

bereits während des Packvorgangs in die HPLC-Säule beobachtet werden, da auch bei reinem Methanol als Laufmittel und hohen Drücken von 500 bar das Eluat nicht durch Palladium gefärbt ist. Auch bei Zugabe einer wässrigen Lösung des starken Komplexbildners Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) zu einer Probe der stationären Phase wird kein Verlust an Metallionen beobachtet. Dies lässt sich daran erkennen, dass das mit Palladiumionen belegte Kieselgel seine dunkelbraune Farbe beibehält und nicht wieder die gelbliche Färbung der ACDA-Phase annimmt.

Die Trennung einer Realprobe lässt sich dann sehr einfach online über einen UV-Detektor verfolgen. So kann nach der Totzeit die Elution der PAHs durch einen raschen Anstieg des Detektorsignals verfolgt werden. Ist der Detektorausschlag auf weniger als einem Drittel des Maximalausschlags zurückgegangen, wird die Vorlage gewechselt und die Polarität des Laufmittels erhöht. Für Fraktionierungen hat sich ein Isopropanolanteil von 1 % v/v zum Dichlormethan (0,3 % v/v Isopropanol in der mobilen Phase entsprechend) zur Elution der PASH bewährt. Die Fraktionierung ist beendet, wenn sich nach dem Peak der PASH-Fraktion eine Grundlinie einstellt. Diese ist nach etwa 20 bis 30 Minuten erreicht. Die Fraktion umfasst dann etwa 20 bis 30 mL und muss anschließend zur gaschromatographischen Analyse bei 40°C im Stickstoffstrom auf ein geeignetes Volumen - im allgemeinen auf 1 mL - reduziert werden.

Nach Beendigung der Fraktionierung erfolgt für etwa 10 bis 15 min der Regenerierungsschritt, welcher sich ebenfalls mittels UV-Detektion verfolgen lässt. Die Konditionierung ist beendet, wenn sich eine Basislinie eingestellt hat. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit, viele Realproben nacheinander zu fraktionieren.

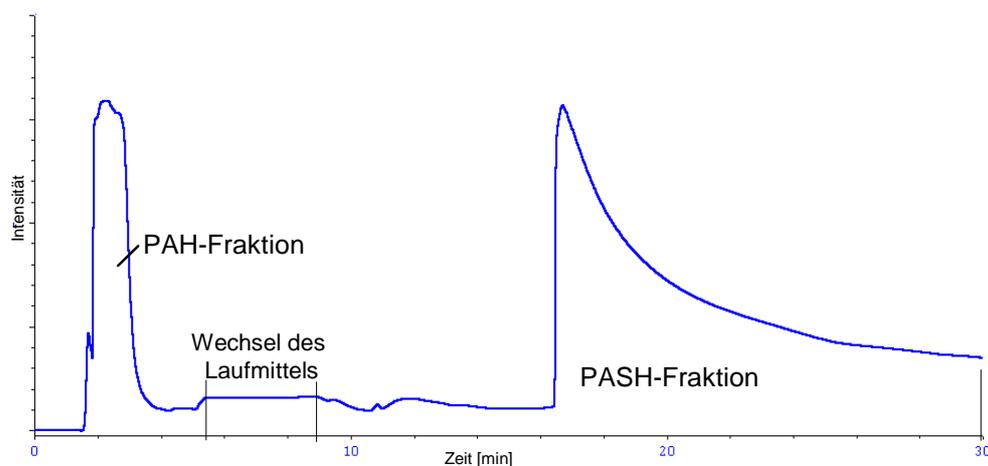


Abb. 5-3: HPLC-UV-Chromatogramm einer Realprobe (Dieselöl). Detektorwellenlänge 236 nm. Die PAH-Fraktion umfasst die ersten 5,5 Minuten. Das Eluat von Minute 9 bis 30 ist die PASH-Fraktion.

### 5.2.1 Funktionalitätstest

Vor der Fraktionierung einer Realprobe soll eine Säule, welche entweder gerade hergestellt oder über einen längeren Zeitraum gelagert worden ist, getestet werden, ob sie die erforderliche Trennleistung aufweist. Eine Bewertung der Fähigkeit einer Säule soll nur im Hinblick auf das Trennproblem stattfinden. Als Kriterien für die „Güte“ der stationären Phase bzw. Säule werden die Retentionszeiten eines Schwefelaromaten, welcher nur schwach retardiert wird, sowie eines mehrkernigen PAH-Grundkörpers herangezogen. Als Testsubstanzen werden Benzothiophen oder 7-Methyl-benzothiophen sowie Chrysen gewählt. Dazu werden nacheinander 20 µL einer Lösung von 10 ng/µL der Analyten in Cyclohexan injiziert und die Retentionszeiten verglichen. Wird die Benzothiophenverbindung stärker retardiert als Chrysen, kann man davon ausgehen, dass die betreffende Säule für die nachfolgende Trennung geeignet ist. Ist dies nicht der Fall, gibt es verschiedene Möglichkeiten das Retentionsverhalten zu verbessern:

1. längere Regenierung mit dem Laufmittel
2. Spülen mit Methanol (nach Umfahren des Lösungsmittels)
3. erneute Beladung des Kieselgels in der Säule mit Palladium(II)ionen

Lässt sich mit keinem dieser Verfahren eine befriedigende Verbesserung der Retentionseigenschaften erzielen, kommt die Säule nicht mehr zum Einsatz und das Kieselgel wird entsorgt.

## 5.3 Wahl des internen Standards

Die Quantifizierung der PASHs soll über die jeweils vor der Aufarbeitung zugesetzten fluorierten Standardverbindungen erfolgen. Da die Quantifizierung nach Detektion auf der Schwefelspur stattfindet und sowohl der Standard als auch die Analyten nur ein Schwefelatom pro Molekül aufweisen, ergibt sich ein einfacher Zusammenhang. Üblicherweise werden die fluorierten PASH mit der gleichen Anzahl an aromatischen Ringen zur Quantifizierung herangezogen. Da in den hochschwefelten Proben überwiegend Alkyldibenzothiophene erwartet werden, bietet sich das 2-Fluordibenzothiophen (2FDBT) als interner Standard an. Dagegen erscheinen das 5-Fluorbenzothiophen (5FBT) sowie das 6-Fluorbenzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]thiophen (6FBNT) als interne Standards wenig geeignet. Ersteres besitzt eine zu hohe Flüchtigkeit, so dass Verluste bei einzelnen Aufarbeitungsschritten wie Aufkonzentrierungen im Stickstoffstrom wahrscheinlich sind. Desweiteren hat sich bei Voruntersuchungen zur Fraktionierung gezeigt, dass 5FBT auch häufig - insbesondere bei Proben mit höheren Schwefelmengen -

in der PAH-Fraktion gefunden wurde. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass 5FBT weniger stark retardiert wird als Alkylbenzothiophene. Erklärt werden kann dieser Effekt durch die hohe Elektronegativität des Fluorsubstituenten, welcher die Elektronendichte am Schwefelatom absenkt. Daher muss man 5FBT als ungeeignet zur Verwendung als internen Standard ansehen.

Bei 6FBNT besteht dagegen die Möglichkeit der Coelution mit alkylierten DBTs aus dem Bereich der C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, so dass sein Einsatz als Quantifizierungsstandard nur zulässig ist, wenn eine Coelution ausgeschlossen werden kann.

Die Berechnung der Schwefelkonzentrationen erfolgt über die bekannte Zugabe des internen Standards 2-Fluordibenzothiophen nach folgender Formel:

$$m_{PASH} = \frac{m_{IS} \cdot A_{PASH} \cdot M_{PASH}}{M_{IS} \cdot A_{IS}} \quad (\text{Gl. 5-1})$$

mit	$m_{PASH}$ :	Masse des PASHs
	$m_{IS}$ :	Masse des zugesetzten internen Standards
	$M_{IS}$ :	Molmasse des internen Standards (202 g/mol)
	$M_{PASH}$ :	Molmasse des PASHs
	$A_{PASH}$ :	Peakfläche des PASHs
	$A_{IS}$ :	Peakfläche des internen Standards

Nach der gleichen Formel lassen sich auch die Schwefelmengen berechnen, welche durch verschiedene Einzelverbindungen oder einzelne Isomerenklassen (z.B. C<sub>2</sub>DBTs) hervorgerufen werden. Dazu wird in Gleichung 5-1 die Molmasse des PASHs durch die Molmasse von Schwefel ersetzt:

$$m_{S-PASH} = \frac{m_{IS} \cdot A_{PASH}}{M_{IS} \cdot A_{IS}} \cdot M_S \quad (\text{Gl. 5-2})$$

mit	$m_{S-PASH}$ :	Masse des Schwefels in einem PASH
	$M_S$ :	Molmasse von Schwefel (32,06 g·mol <sup>-1</sup> )

## 5.4 Wiederfindungsraten der PASH

In dieser Arbeit ist bisher nur qualitativ untersucht worden, wie sich polycyclischen aromatischen Schwefelheterocyclen bei der Fraktionierung verhalten. Im folgenden soll nun anhand einiger Vertreter der PASH detailliert untersucht werden, ob diese sich nach diesem Aufarbeitungsschritt erfolgreich quantitativ bestimmen lassen. Dazu wird eine Standardlösung hergestellt und die schwefelaromatischen Verbindungen der vorgestellten Fraktionierung unterzogen.

Je 50  $\mu\text{L}$  der Standardlösung (Gesamtgehalt an Schwefel beträgt etwa 56  $\mu\text{g}$  oder 1,75  $\mu\text{mol}$ ) werden in einer Dreifachbestimmung über die palladiumbelegte Phase getrennt. Dabei erfolgt der Schnitt für die erste Fraktion nach 7 bis 9 Minuten. Die PASH werden nach Wechsel zu polarem Laufmittelgemisch innerhalb von 30 min aufgefangen. Die erhaltenen Fraktionen werden am Rotationsverdampfer und anschließend im Stickstoffstrom eingeeengt: Die erste Fraktion wird auf ein Endvolumen von 1 mL, die Fraktion der PASH auf 5 mL gebracht und anschließend gaschromatographisch untersucht.

Die Standardlösung enthält die nachfolgenden Verbindungen (in der Reihenfolge ihrer Elution auf unpolaren GC-Phasen):

2-Fluordibenzothiophen, Dibenzothiophen

4-Methyldibenzothiophen, 2-Methyldibenzothiophen

4,6-Dimethyldibenzothiophen, 1,3-Dimethyldibenzothiophen

2,4,7-Trimethyldibenzothiophen

6-Ethyl-2,4-dimethyldibenzothiophen, 2,4,6,8-Tetramethyldibenzothiophen

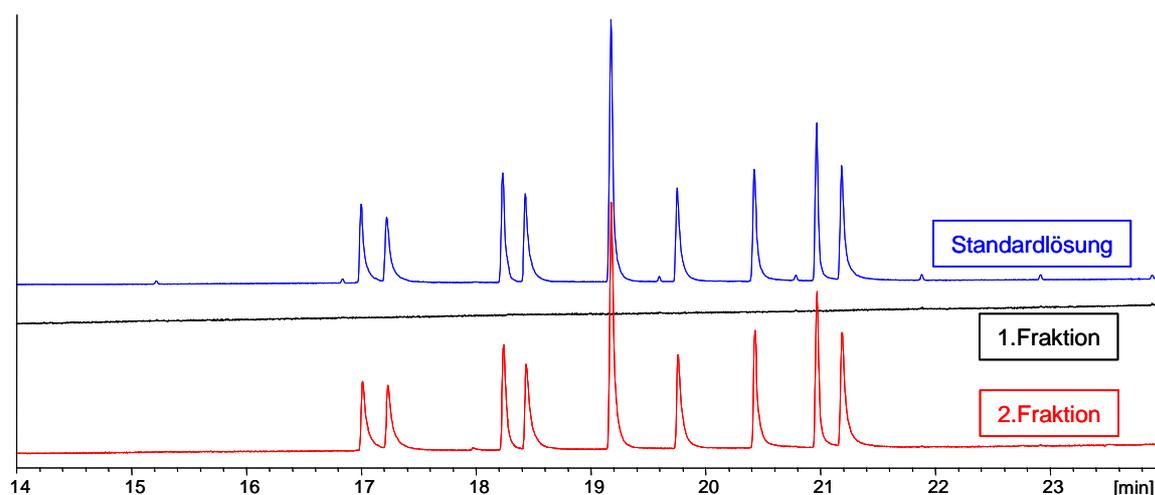


Abb. 5.3: GC-FID Chromatogramme der Kalibrationslösung sowie der isolierten PAH- und PASH-Fraktion (Trennsäule VF5ms)

Die untersuchten PASH werden ausschließlich in der für sie vorgesehenen 2. Fraktion gefunden, während in der 1. Fraktion („PAH-Fraktion“) keine Schwefelaromaten eluieren. Die gefundenen Wiederfindungsraten liegen zwischen 97 und 104 %. Es konnten keine Diskriminierungen zwischen den verschiedenen Verbindungen gefunden werden, so weisen sterisch abgeschirmte Verbindungen (4MDBT, 46DMDBT) ähnliche Wiederfindungsraten auf wie Verbindungen ohne besondere sterische Ansprüche am Schwefelatom (2MDBT, 13DMDBT). Sterisch anspruchsvolle Verbindungen werden also genügend stark retardiert, ebenso wird bei den übrigen Verbindungen keine Adsorption beobachtet. Damit ist eine Dauer von 30 Minuten für eine vollständige Elution aller untersuchten PASH als ausreichend zu betrachten.

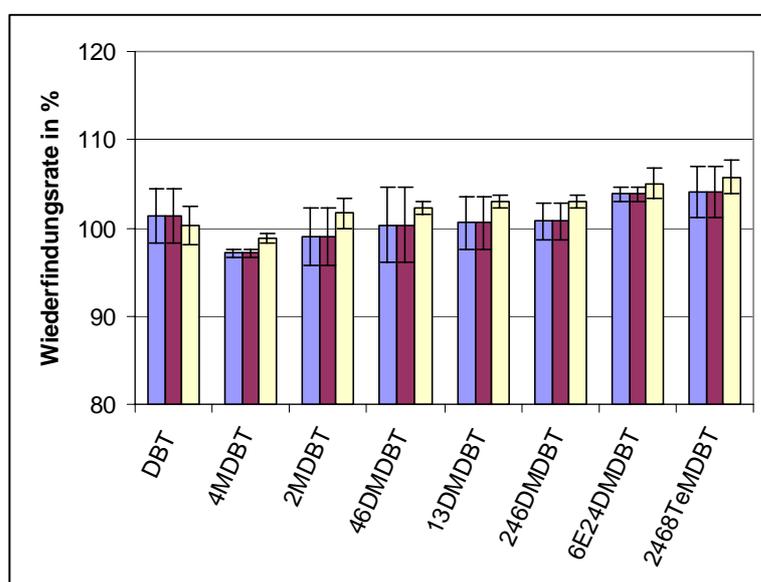


Abb. 5-4: Wiederfindungsraten für acht PASHs bezogen auf den internen Standard. Die Ergebnisse der Dreifachbestimmung sind einzeln aufgeführt

## 5.5 Zusammenfassung

Es kann demonstriert werden, dass ein mit Palladiumionen belegtes ACDA-Kieselgel dazu verwendet werden kann, eine Trennung von polycyclischen Schwefelaromaten zu gewährleisten. Die verwendeten chromatographischen Bedingungen erlauben eine schnelle Durchführung und sowie eine rasche Regenerierung der HPLC-Phase. Gleichzeitig ist eine mehrfache Wiederverwendbarkeit der Säule gegeben. Bei Verwendung eines fluorierten Standards lässt sich die Trennung auch quantitativ durchführen.

## 6 Charakterisierung der Phase

Kieselgele, an die Liganden mit Chelateigenschaften immobilisiert werden, haben auf Grund ihrer Anwendungsmöglichkeiten zur Beantwortung analytischer Fragestellungen ein großes Interesse erregt. Zur Charakterisierung dieser stationären Phasen sind zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden. Obwohl Retentionsmodelle über die auftretenden Wechselwirkungen existieren, ist der genaue Mechanismus nicht aufgeklärt. Dies liegt an der unzureichenden Kenntnis über die Vorgänge an den Phasengrenzen. Häufig wird versucht, zunächst die Chemie der freien Komplexe zu verstehen und diese Vorstellungen dann auf die silikatgebundenen Komplexe zu übertragen.

Daher soll in diesem Kapitel zunächst dargestellt werden, was über die Koordinationschemie des freien Komplexes bekannt ist. Anschließend erfolgen Untersuchungen des silikatgebundenen Komplexes mittels Elementaranalyse und AAS sowie eine chromatographische Charakterisierung der stationären Phase.

### 6.1 Koordinierung des Pd(II) im freien Komplex

Die Metallkomplexe (insbesondere von Übergangsmetallionen) von ACDA sowie von den N- und S-alkylierten Derivaten wurden schon von zahlreichen Autoren untersucht. Das Interesse an diesen Verbindungen liegt in einer Reihe von bemerkenswerten Eigenschaften begründet. So wurde ACDA eine fungizide Wirkung nachgewiesen [76], ebenso lassen sich die Metallkomplexe als Modellverbindungen für redoxaktive Enzyme heranziehen [77].

Trotz intensiver Untersuchungen konnte die Koordinationschemie von ACDA bisher nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden. Dabei steht die Frage nach der Koordinierung der Liganden im Vordergrund, welche entweder über den Aminostickstoff und Schwefel erfolgen kann (N,S) oder ob die Koordinierung ausschließlich über Schwefel erfolgt (S,S). Ebenso ungeklärt ist die relative Geometrie der Liganden in den bis-Ligandenkomplexen, welche entweder *cis* oder *trans* zueinander möglich ist.

Zur Beantwortung dieser Frage stellt die Röntgenstrukturanalyse die geeignete Methode dar, jedoch sind trotz zahlreicher Ansätze nur wenige Metallkomplexe erfolgreich geklärt worden. Dabei erschwert die geringe Löslichkeit der Komplexe in organischen Lösungsmitteln die Züchtung geeigneter Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse. Bisher konnte die Kristallstruktur von  $\text{Co(III)} \cdot (\text{ACDA})_3$  aufgeklärt werden, bei der eine (S,S)-Koordinierung gefunden wurde. Kobalt ist in einem trivalenten Komplex über Thiolatgruppen in einer verzerrt oktaedrischen Anordnung chelatisiert, während die Aminogruppen nicht an der Koordination beteiligt sind. Ebenso konnten (S,S)-Koordinierungen in verschiedenen

Organozinn(IV)-verbindungen vom Typ  $[\text{Ph}_n\text{SnCl}_{3-n}(\text{ACDA})]$  ( $n=2,3$ ) und  $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{ACDA})_2]$  ( $\text{R}=\text{Ph}/\text{Bu}$ ) nachgewiesen werden [78]. Daneben konnten die Kristallstrukturen von Di- und Tributylzinn und den N-Ethyl- und N-Benzylderivaten der ACDA aufgeklärt werden, in denen das Zinn(IV) asymmetrisch über die zwei Schwefelatome der Dithiocarboxylatgruppe gebunden ist [79].

*Nag* und *Joardar* berichten von der Darstellung der Ni(II), Pd(II) und Pt(II) Chelate mit ACDA, welche die allgemeine Zusammensetzung  $\text{Me}(\text{ACDA})_2$  aufweisen [80]. Diese zweiwertigen Kationen ( $d^8$ ) aus der Platingruppe (10. Gruppe des Periodensystems) bevorzugen stark eine quadratisch planare Umgebung ( $dsp^2$ -Hybridisierung). Nach spektroskopischen Untersuchungen (IR,  $^1\text{H-NMR}$ ) wird von den Autoren eine Chelatisierung über Stickstoff und Thiolat ( $N,S$ ) vorgeschlagen. Je zwei verschieden farbige Produkte von gleicher Zusammensetzung können erhalten werden, wenn entweder von der freien Säure oder dem Ammoniumsalz ausgegangen wird, die gefundenen Produkte werden als die *cis-/trans*-Isomere gedeutet.

Dagegen wird von *Choi* und *Wasson* in einer anderen Studie mittels Untersuchung der Protonenresonanz dem Ni(II) Komplex eine ( $S,S$ )-Koordination zugeschrieben [81]. Zum selben Ergebnis kommen die Autoren einer neueren Studie, in der mittels Resonanz-Raman-Spektroskopie die Koordination in den Ni(II), Pd(II) und Pt(II) Komplexen untersucht wird, nach denen eine ( $S,S$ )-Koordination bevorzugt wird [82].

In einer weiteren Arbeit von *Amado* und *Ribeiro-Claro* soll mittels *ab initio* Berechnungen die bevorzugte Koordination der ACDA-Chelatkomplexe von Ni(II), Pd(II) und Pt(II) geklärt werden [77]. Dabei werden als mögliche Koordinationsarten bis- $(S,S)$ ,  $(S,S)(N,S)$  sowie bis- $(N,S)$  in Betracht gezogen. Darüber hinaus ist für jede Chelatisierungsform sowohl *cis*- als auch *trans*-Isomerisierung möglich, bei der sich die zwei Cyclopentenringe auf der selben oder auf gegenüberliegenden Seite der Koordinationsebene befinden. Als Ergebnis ergibt sich ein klarer Trend zugunsten der Ausbildung bis- $(S,S)$ -Komplexe. Für  $\text{Pd}(\text{ACDA})_2$  beträgt die Energiedifferenz  $62 \text{ kJ mol}^{-1}$  gegenüber dem  $(S,S)(N,S)_{\text{trans}}$ - und  $117$  bzw.  $145 \text{ kJ mol}^{-1}$  gegenüber dem bis- $(N,S)_{\text{trans}}$  bzw. bis- $(N,S)_{\text{cis}}$ -Komplex. Für die ersten zwei Chelatisierungsformen sind die Energiedifferenzen für die *cis/trans*-Formen kleiner als  $3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Für die entsprechenden Nickel(II)- und Platin(II)-Komplexe findet man denselben Trend, wobei die Energiedifferenzen von ähnlicher Größenordnung sind. Da bei *ab initio* Berechnungen die intermolekularen Wechselwirkungen, wie sie in kondensierter Phase auftreten, nicht berücksichtigt werden, sondern isolierte Moleküle betrachtet werden, können solch kleine Energiedifferenzen durch besagte Wechselwirkungen kompensiert werden. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass ausschließlich bis- $(S,S)$ -Komplexierung vorherrscht, *cis*- und *trans*-Isomere jedoch aufgrund der geringen Energieunterschiede in kondensierter Phase coexistieren können.

## 6.2 Komplexierung des Pd(II) im silikagebundenen Liganden

Im folgenden soll dargestellt werden, mit welchen Methoden eine Charakterisierung des modifizierten Silikagels vorgenommen worden ist [83]. Dazu ist der silikagebundene Ligand vor der Metallionenaufnahme unter Einsatz von spektroskopischen Methoden untersucht worden. Anschließend erfolgt der Vergleich mit den Spektren des freien Liganden, in diesem Fall der N-Butyl-2-amino-1-cyclopenten-1-dithiocarbonsäure (NACDA) und der ACDA. Hierfür sind folgende Methoden eingesetzt worden:

- Diffuse-Reflexions-UV-VIS Spektroskopie (DR-UV-VIS Spektroskopie)
- Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFT-Spektroskopie)

Zusammenfassend lässt sich aus den Ergebnissen der DR-UV-VIS Spektroskopie die Schlussfolgerung ziehen, dass der ACDA-Ligand über den Aminostickstoff an Silikageloberfläche kovalent gebunden ist. Es handelt sich also nicht um einen reinen Adsorptionsvorgang<sup>8</sup>. Durch die Einführung eines Alkylsubstituenten an der Aminogruppe wird eine Aufspaltung der Bande bei 390 nm bewirkt. Die Spektren des ACDA-KG und von NACDA weisen eine hohe Übereinstimmung auf und zeigen die selbe charakteristische Bandenform.

Tab. 6-1: Übersicht über die UV-Absorptionsbanden [83]

	Maxima (DR-UV-vis)
ACDA-KG	362 nm, 408 nm
ACDA	301 nm, 390 nm (304 nm, 393 nm [47])
NACDA	302 nm, 400 nm, Schulter bei 369 nm

Auf Grund des DRIFT-Spektrums kommen die Autoren zu dem Schluss, dass der Ligand ausschließlich in seiner deprotonierten Form gebunden ist. Dies ergibt sich aus dem Fehlen einer S-H Streckschwingungsbande. Als Kation wird statt dessen das Ammoniumion identifiziert, dem zwei Banden bei 1714 und 1675  $\text{cm}^{-1}$  (Deformationsschwingung des Ammoniumions) zugeordnet werden. Ebenfalls konnten keine freien, underivatisierte

<sup>8</sup> Zu der selben Schlussfolgerung gelangt man, da mit organischen Lösungsmitteln keine Ablösung des Liganden zu erzielen ist.

Aminogruppen nachgewiesen werden, was ihre Protonierung (etwa durch die Dithiocarbonsäuregruppe) wahrscheinlich macht. Möglicherweise fungieren auch nicht umgesetzte protonierte Aminogruppen als Gegenion für den Liganden. Daneben konnte eine Vielzahl underivatisierter Silanolgruppen nachgewiesen werden.

### 6.3 Elementaranalyse

Weiterhin lassen sich die Phasen über die Elementaranalyse charakterisieren. Dabei wird die stationäre Phase in reinem Sauerstoff verbrannt und der Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt bestimmt. Daneben besteht auch die Möglichkeit, den Stickstoff- und den Schwefelgehalt zu ermitteln. Der molare Belegungsgrad des Kieselgels mit dem Liganden kann über den Schwefelgehalt bestimmt werden, da das Kieselgel vor der Modifizierung mit ACDA keinen Schwefel enthält.

Es werden drei Kieselgelproben analysiert, welche bereits mit ACDA umgesetzt und mit Palladiumionen belegt sind. Derivatisierung und Belegung werden in unterschiedlichen Ansätzen durchgeführt. In Tabelle 6-2 sind die Messwerte der CHNS-Analyse sowie die sich daraus ergebenden Ergebnisse für den molaren Belegungsgrad der Phase für Stickstoff und Schwefel.

Tab. 6-2: Ergebnisse der Verbrennungsanalyse dreier mit ACDA und Palladium belegter Kieselgele

	KG1	KG2	KG3
C [%]	4,281	5,593	5,611
	4,209	5,676	5,629
H [%]	1,203	1,322	1,425
	1,202	1,339	1,461
N [%]	0,955	1,246	0,937
	1,080	1,320	0,951
S [%]	1,521	2,370	2,456
	1,617	2,169	2,390
N [mmol/g]	0,73 ± 0,05	0,92 ± 0,03	0,67 ± 0,01
S [mmol/g]	0,49 ± 0,02	0,71 ± 0,03	0,76 ± 0,01

Bei 100%-igem Umsatz erreicht das Verhältnis der molaren Belegungsgrade für Schwefel zu Stickstoff theoretisch den Wert 2. Der gefundene Umsatzgrad liegt jedoch deutlich niedriger, der maximal gefundene Wert liegt bei 1,1. Dies entspricht einem Umsatz von 57 % aller Aminopropangruppen. Bei den übrigen Kieselgelen liegt der Umsatz sogar noch

unter 50 % der Theorie. Die Konzentration des Chelatliganden pro Gramm Kieselgel liegt für die untersuchten Phasen zwischen 0,25 (KG1) und 0,38 mmol (KG3).

*Pyell* und *Stork* finden in einer Untersuchung von ACDA-Kieselgel mittels Elementaranalyse, dass etwa 74% der Aminopropanogruppen mit dem Liganden umgesetzt werden [83]. Das Kieselgel, welches ebenfalls eine Partikelgröße von 10 µm aufweist, ist jedoch noch nicht mit Metallionen belegt. Der gefundene Stickstoffgehalt beträgt 0,99 %, der Kohlenstoffgehalt 7,16 %. Da der Schwefelgehalt dort nicht direkt bestimmt worden ist, muss der Belegungsgrad über die Änderung des C/N-Verhältnisses von derivatisiertem zu underivatisiertem Kieselgel berechnet werden [45].

## 6.4 Flusssäurezersetzung

Eine Möglichkeit zur Bestimmung des Belegungsgrades der HPLC-Phase mit Palladiumionen stellt die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) nach voriger Zersetzung der stationären Phase mit HF-Lösung dar. Die AAS-Untersuchung wird an zwei Kieselgelphasen durchgeführt, welche getrennt derivatisiert und mit Palladiumchlorid belegt worden sind. Dazu ist zunächst eine vollständige Zersetzung der stationären Phase mit HF notwendig.

Es wird jeweils etwa 100 mg getrocknetes Kieselgel in eine Platinschale eingewogen und mit 30%-iger HF-Lösung bedeckt. Nach 10 Stunden wird zunächst zweimal mit HF-Lösung, dann zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Bildung weißer SO<sub>3</sub>-Nebel abgeraucht. Nach Auslaugen mit Wasser und verdünnter HCl-Lösung wird die gelbe Lösung auf ein definiertes Volumen gebracht. Anschließend wird die Lösung auf eine geeignete Konzentration, welche im Arbeitsbereich liegt, verdünnt, mit 0,5%-iger Lanthanlösung versetzt und nach dem Standardadditionsverfahren vermessen. Die ermittelten Werte für die gefundenen Palladiummengen finden sich in Tabelle 6-3.

Tab. 6-3: Ergebnisse der AAS-Analyse nach Flusssäurezersetzung

Kieselgel	Einwaage an Kieselgel [mg]	m(Pd) gefunden [mg]	Belegungsgrad [mmol/g]
I	147,70	17,5	1,11
II	108,64	6,6	0,57

Für die zwei untersuchten Phasen weichen die gefundenen Belegungsgrade an Palladium sehr stark voneinander ab. Dies zeigt, dass es sehr schwierig ist, trotz gleicher Bedingungen bei der Synthese eine Phase reproduzierbar darzustellen. Dennoch liegt der

gefundenen Wert für den Gehalt an Pd(II) in der selben Größenordnung wie der Literaturwert (0,90 mmol/g Kieselgel, [74]).

## 6.5 Überlegungen zur Geometrie des gebundenen Komplexes

Basierend auf diesen Ergebnissen lassen sich nun folgenden Überlegungen über die Art der Komplexierung des gebundenen Chelates anstellen:

Auf Grund der räumlichen Anordnungen, wie sie an der Oberfläche des Silikagelmaterials herrschen, werden die Ergebnisse, die aus der Betrachtung des freien Ligandenkomplexes gewonnen wurden, nicht vollständig übertragbar sein. So ist nicht zu erwarten, dass die sich ausbildenden Komplexe aus Palladiumionen und silikatgebundenen Liganden eine Struktur gemäß der berechneten Energieminima aufweisen. Dennoch ist aufgrund der hohen Bevorzugung hinsichtlich der Ausbildung einer quadratisch-planaren Anordnung von einer solchen Grundstruktur auszugehen, wodurch sich ein 2:1-Komplex ausbilden würde.

In einem Modell lässt sich annehmen, dass zunächst Metallionen stationäre Komplexe bilden, auf deren Oberfläche Liganden in einem räumlich geeigneten Abstand gebunden sind. Mit zunehmender Absättigung der Phase mit den Metallionen werden auch wenig vorteilhaft angeordnete Ligandenpaare zur Komplexbildungsreaktion herangezogen. Um den bis-Chelat-Komplex zu bilden, müssen sich dann die Spacerketten so anordnen, bis ein Abstand erreicht wird, welcher von der Geometrie des Komplexes abhängig ist. Ist die Energie der Komplexbildung höher als die Energie, welche zur Deformation des Gerüsts notwendig ist, ist die Bildung von 2:1-Komplexen möglich. Ansonsten können sich 1:1-Komplexe bilden, ebenso ist auch eine Beteiligung der freien, nicht umgesetzten Aminopropanogruppen an der Komplexierung denkbar.

Für eine Reihe von Metallionen (neben Pd(II) auch Ag(I) und Hg(I)) wurden höhere Kapazitäten erreicht als die Belegung mit dem Liganden erwarten lässt [74]. Für Pd-ACDA-SG wurden eine Belegung an Metallionen von etwa 0,90 mmol/g gefunden, für den Liganden jedoch nur von etwa 0,63 mmol/g [83]. Dies wird auf die Annahme zurückgeführt, dass auch freie Aminogruppen an der Komplexbildung beteiligt sind.

Untersuchungen haben belegt, dass die Kinetik der Metallionenaufnahme sehr schnell erfolgt und Sättigung nach relativ kurzer Zeit erreicht wird. Bei Pd(II) ist nach fünf Minuten ein Sättigungsgrad von 90 % erreicht.

## 6.6 Diskussion

Mittels Elementaranalyse wird die Belegung der Phasen mit dem Chelatliganden bestimmt, die Bestimmung des Metallionengehaltes erfolgt mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie.

Bei der Untersuchung zeigt sich, dass bei der Umsetzung des Basiskieselgels etwa die Hälfte der Aminogruppen mit dem Chelatliganden derivatisiert werden kann. Für den molaren Belegungsgrad werden Werte zwischen 0,25 und 0,38 mmol pro Gramm ermittelt. Dagegen liegt der Gehalt an immobilisierten Palladiumionen zwischen 0,57 bis 1,11 mmol pro Gramm deutlich höher. Dies entspricht einem Masseanteil zwischen 6 und 12 Gewichtsprozent. Damit wird ein höherer Wert erreicht, als bei der zuvor verwendeten Isolierungsmethode für schwefelaromatische Verbindungen (siehe Kapitel 3). Dort wird eine Palladiumchloridlösung direkt auf unbehandeltes Kieselgel suspendiert, so dass das PdCl<sub>2</sub> etwa 5 Gewichtsprozent des Kieselgels ausmacht. Dies entspricht einem Anteil von etwa 3 Gewichtsprozent Palladium.

Ein Vergleich zwischen diesen Werten zeigt, dass die Stoffmenge an Metallionen, welche immobilisiert vorliegen, die Chelatstoffmenge deutlich übertrifft. Dies unterstützt die Vermutung, dass keine gleichartige Art der Komplexierung vorliegen kann. Für die Komplexierung des Palladiums müssen verschiedene Strukturen an der Phasenoberfläche verantwortlich sein, bei denen sowohl freie Amino- und auch Silanolgruppen eine Rolle spielen. Dennoch weisen die gebildeten Komplexe eine sehr hohe Stabilität auf, da keine Palladiumionen bei der Elution mit Methanol freigesetzt werden. Dabei stellt sich auch die Frage, welche der denkbaren Komplexierungsformen für die Retention der Schwefelaromaten verantwortlich ist. Dabei erscheint es wahrscheinlich, dass nur bestimmte Komplexstrukturen einen Beitrag zur Retention leisten.

Da die Studien über den Belegungsgrad keine in sich schlüssigen Ergebnisse liefern, welche eine vollständige Interpretation zulassen, soll eine chromatographische Analyse zur Charakterisierung der stationären Phase erfolgen.

## 6.7 Chromatographische Charakterisierung

Eine chromatographische Charakterisierung von HPLC-Säulen erfolgt im allgemeinen über die Bestimmung wichtiger chromatographischer Parameter wie Bodenzahl, Trennfaktor und Peaksymmetrie für repräsentative Analyten.

Eine Charakterisierung der HPLEC-Phase nach diesen chromatographischen Kennzahlen hat sich jedoch als wenig sinnvoll herausgestellt. Zum einen soll mit dieser Phase weder qualitative noch quantitative Informationen über die zu trennenden Substanzen in den Proben gewonnen werden. Diese sollen erst über die sich anschließende gaschromatographische Trennung und geeigneter Detektion der hochkomplexen Gemische erhalten werden. Zum anderen folgt sowohl aus der Herstellung als auch aus dem Retentionsmechanismus, der dem Trennungsvorgang dieser Phase zugrunde liegt, dass diese Phase nicht die Charakteristika kommerzieller Normal- oder Umkehrphasen aufweist. Dies bezieht sich auf die Peaksymmetrie sowie die Bodenzahl, welche mit diesen handelsüblichen Säulen erreichbar ist. Aufgabe dieser stationären Phase soll stattdessen die Trennung der polycyclischen aromatischen Schwefelheterocyclen von den analogen Kohlenwasserstoffverbindungen sein, ein Trennproblem, welches bisher mit herkömmlichen Methoden nicht befriedigend gelöst werden kann.

Der Retentionsfaktor  $k$  eines Analyten berechnet sich aus seiner Retentionszeit und der Retentionszeit einer nicht retardierten Substanz  $t_0$  („Totzeit“):

$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (\text{Gl. 6-1})$$

Die Peaksymmetrie  $T$  (siehe dazu Abbildung 6.1) berechnet sich nach:

$$T = \frac{b}{a} \quad (\text{Gl.6-2})$$

mit a: Distanz von der Peakfront bis zum Maximum, gemessen bei 10 % der Gesamtpeakhöhe

b: Distanz vom Peakmaximum bis zum Peakende, gemessen bei 10 % der Gesamtpeakhöhe

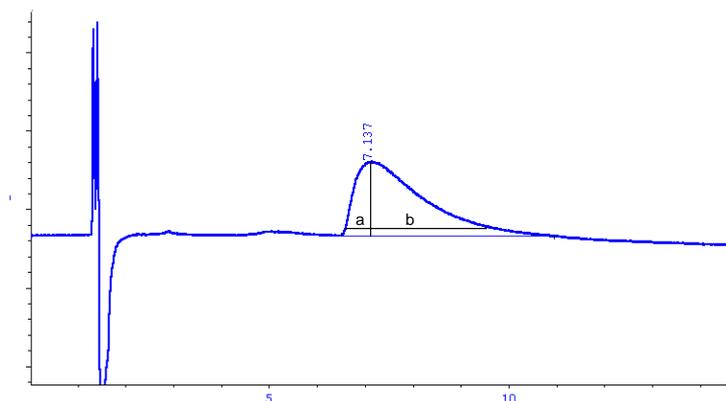


Abb. 6-1: HPLC-UV-Chromatogramm von Benzothiophen; die Peaksymmetrie beträgt im vorliegenden Fall etwa 4,7. Laufmittel CH/DCM 7:3, Wellenlänge 236 nm.

### 6.7.1 Charakterisierung anhand ausgewählter Standardsubstanzen

Die Säule soll anhand des Retentionsverhaltens verschiedener Referenzsubstanzen charakterisiert werden. Dafür werden Verbindungen ausgewählt, welche für die untersuchten Realproben relevant und dort zu erwarten sind. Es sollen Verbindungen von sehr unterschiedlicher Struktur als auch Strukturisomere untersucht werden. Dabei ist die Fragestellung von Bedeutung, welche Strukturmerkmale der Analyten ihre Retention beeinflussen. Daneben ist von großem Interesse, in welche Fraktion der betreffende Analyt bei der Isolierung gelangt. Als Laufmittel für die Bestimmung der Retentionsfaktoren wird daher das unpolare Lösungsmittelgemisch wie zu Beginn der Fraktionierung gewählt. Dazu werden Lösungen der jeweiligen Analyten in Cyclohexan<sup>9</sup> der Konzentration 1 mg/mL hergestellt. Anschließend werden 100  $\mu\text{L}$  der Stammlösung mit Cyclohexan auf 10 mL verdünnt (Verdünnung 1:100, Konzentration 10 ng/ $\mu\text{L}$ ). Bei Analyten, welche relativ stark retardiert werden wie den Dibenzothiophenen, hat es sich als notwendig erwiesen, höher konzentrierte Lösungen zu verwenden. Dazu werden 500  $\mu\text{L}$  der Stammlösung auf 10 mL Cyclohexan verdünnt (Verdünnung 1:20, Konzentration 50 ng/ $\mu\text{L}$ ). Der Grund hierfür liegt in der auftretenden Peakverbreiterung, bei denen die Symmetriefaktoren  $T$  typischerweise zwischen 3 und 5 liegen. Wegen den stark verbreiterten Peaks – es werden Elutionszeiten von bis zu 30 Minuten für einzelne Substanzen beobachtet – kann die Ermittlung des Peakmaximums zur Bestimmung der Retentionszeit allein durch das Untergrundrauschen erschwert werden.

Daneben ist zu sagen, dass die Bestimmung der Retentionsfaktoren und insbesondere die Vergleichbarkeit der Daten verschiedener Verbindungen sich als sehr schwierig erwiesen hat. Dies liegt zum einen daran, dass die Retentionszeiten ganz erheblich

<sup>9</sup> Ist eine ausreichende Löslichkeit eines Analyten in Cyclohexan nicht gegeben (z.B. für Chrysen), wird die Stammlösung in Toluol angesetzt; die anschließende Verdünnung erfolgt dann in Cyclohexan.

schwanken. Auch bei direkt aufeinander folgenden Messungen liegen die Standardabweichungen für PAH bei etwa 5 %, für die PASH dagegen häufig bei 10 bis 20 %. Daher lassen sich Daten, welche mit verschiedenen Säulen ermittelt werden, die sich in ihren Lagerungs- und Einsatzzeiten sowie möglicherweise in der Zahl und Art der Realproben, mit denen sie in Kontakt waren, unterscheiden, nicht miteinander vergleichen. Allerdings wird eine Umkehr der Retentionsreihenfolge für ein gegebenes Analytenpaar nicht beobachtet.

Tab. 6-4: Retentionsfaktoren unterschiedlicher PAH und PASH Standardverbindungen. Daten in getönten Feldern sind auf der gleichen Säule und während einer Messreihe ermittelt worden.

Verbindung	k	Verbindung	k
Toluen	0,07	2,7-Dimethylbenzothiophen	3,1
2-Methylnaphthalen	0,12	Dibenzothiophen	10
Fluoren	0,16	1-Methyldibenzothiophen	13
Phenanthren	0,32	2-Methyldibenzothiophen	21
Chrysen	0,64	3-Methyldibenzothiophen	15
Benzothiophen	1,7	4-Methyldibenzothiophen	8
2-Methylbenzothiophen	3,0	2,6-Dimethyldibenzothiophen	20
5-Methylbenzothiophen	4,5	2,8-Dimethyldibenzothiophen	>40
7-Methylbenzothiophen	1,2	4,6-Dimethyldibenzothiophen	6
Naphtho[2,1- <i>b</i> ]thiophen	0,9	Naphtho[2,3- <i>b</i> ]thiophen	6
Naphtho[1,2- <i>b</i> ]thiophen	0,7	Thiophen	0,14
2-Methylthiophen	0,18	3-Methylthiophen	0,22
3-(1-Naphthalenyl)benzothiophen	7	3-(2-Naphthalenyl)benzothiophen	12
Benzo[ <i>b</i> ]phenanthro[9,10- <i>d</i> ]thiophen	20	2,3-Diphenylbenzothiophen	8
Benzo[ <i>b</i> ]thieno[3,2- <i>d</i> ]thiophen	>40		

Aus diesen Werten lassen sich einige allgemeine Trends für das Retentionsverhalten sowohl der PAH als auch der PASH ableiten.

Bei den PAH ist eine stärkere Retention für höhermolekulare Verbindungen zu beobachten. Wie Abbildung 6-2 zeigt, lässt sich der Retentionsfaktor mit der Anzahl der delokalisierten Elektronen korrelieren. Dies erklärt sich durch Wechselwirkungen des  $\pi$ -Elektronensystems mit freien Silanolgruppen auf der

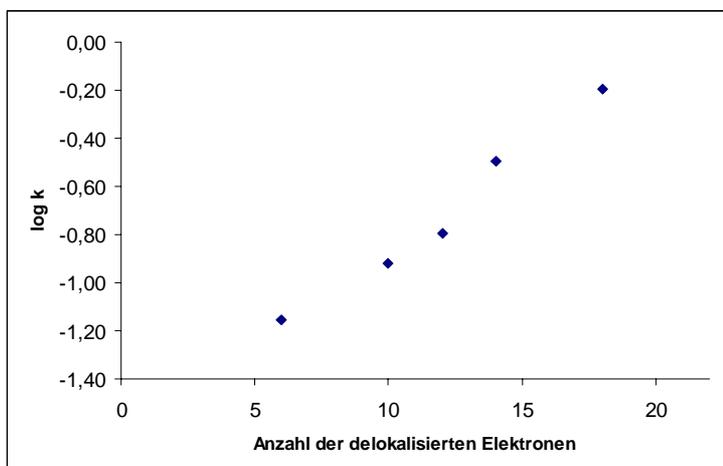


Abb. 6-2: Retentionsverhalten der PAH

Oberfläche der stationären Phase. Der Einfluss des Alkylierungsgrades wurde dabei nicht berücksichtigt.

Die schwefelaromatischen Verbindungen werden generell stärker retardiert als die korrespondierenden kohlenwasserstoffhaltigen Grundkörper. Aus den Retentionsfaktoren ergibt sich, dass es möglich sein sollte, diese beiden Verbindungsklassen zu trennen. Eine Ausnahme bilden Thiophen und die zwei Methylthiophenisomere<sup>10</sup>, welche gemeinsam mit den PAH eluieren und in deren Fraktion erwartet werden.

Bei Annelierung weiterer aromatischer Ringe an das Thiophen gelangt man zum Benzothiophen und dem Dibenzothiophen, deren Retention größer als die des Chrysens ist. Von den Dreiringen zeigen Dibenzothiophen und seine alkylierten Derivate eine sehr starke Affinität, während Verbindungen mit endständigem Thiophenring schwächer retardiert werden. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Retentionsverhalten dieser Verbindungen auf mit PdCl<sub>2</sub> belegtem Kieselgel [35]. Dennoch zeigen die Naphthothiophene ein uneinheitliches Verhalten, da ein Isomer, das Naphtho[2,3-*b*]thiophen, um ein Vielfaches stärker retardiert wird als die beiden übrigen Vertreter. Dagegen wird Benzo[*b*]thieno[3,2-*d*]thiophen, welches zwei Thiopheneinheiten aufweist, sehr stark retardiert.

Sowohl Alkylierungsgrad als auch das Muster der Alkylierung haben einen starken Einfluss auf das Retentionsverhalten. In vielen Fällen führt die Einführung von Methylsubstituenten zu höheren Retentionsfaktoren im Vergleich zum Grundkörper. Dies lässt sich durch die Erhöhung der Elektronendichte am aromatischen Ringsystem und damit der Nucleophilie erklären. Ausnahmen bilden Verbindungen, bei denen sich die Alkylsubstituenten in direkter Nachbarschaft zum Schwefelatom befinden und eine sterische Abschirmung ausüben. Bei den Alkyldibenzothiophenen betrifft dies Isomere, die in 4- und/oder 6-Position substituiert sind. Bei den Benzothiophenen übt nur Alkylierung in 7-Position eine sterische Hinderung aus, während Methylierung in 2-Position eine Erhöhung der Retention hervorruft.

Aus diesen Trends lässt sich folgern, dass die Koordination der PASH mit dem Palladium über das Schwefelatom erfolgt. Diese Bindung ist umso stärker, wenn das Schwefelatom räumlich gut zugänglich ist. Zudem steigt die Retention mit zunehmender Elektronendichte bzw. Nucleophilie der Analyten. Geht man von einem planaren Komplex aus, dann wäre ein wahrscheinlicher Mechanismus eine Annäherung der Analyten entlang der z-Achse.

Für stickstoffhaltige PAHs (N-PAHs) muss auf der Pd-Phase von einer irreversiblen Komplexbindung ausgegangen werden, da ihre Vertreter Acridin und Carbazol auch mit einem polaren Laufmittel wie Methanol nicht wieder eluiert werden können [84]. Diese

---

<sup>10</sup> Dabei ist zu berücksichtigen, dass aufgrund ihrer Siedepunkte Thiophen (Sdp.: 84°C) und seine niedrig alkylierten Derivate nicht in Dieselölen zu erwarten sind. Daneben besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass diese Verbindungen bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung nicht die aromatische Fraktion gelangen oder bei der Aufkonzentrierung wegen ihrer hohen Flüchtigkeit verloren gehen. Daneben zählen Alkylthiophene nicht zu den polycyclischen Verbindungen. Über höher alkylierte Thiophene liegen keine Retentionsdaten vor.

können also potenziell freie Koordinationsstellen blockieren und die Retentionseigenschaften der Säule verringern. Dies könnte nach Fraktionierungen von Realproben auftreten.

Allerdings ist es nur wenig wahrscheinlich, dass PANHs neben den PAHs und PASHs in der aromatischen Fraktion gefunden werden. Diese besitzen eine deutlich höhere Polarität als letztere und sollten bei den verwendeten Aufarbeitungsbedingungen für die Elution der aromatischen Fraktion bereits auf der Schwerkraftsäule verbleiben, da ihre Elution ein Laufmittel höherer Polarität erfordert. So werden als mobile Phase Gemische von Benzen/Methanol (9/1 v/v) (neutrales Aluminiumoxid als stationäre Phase) [27] oder 0,75 % Ethanol in Chloroform (Kieselgel) vorgeschlagen [44]. Für die Elution der aromatischen (PAH und PASH) Fraktion wird Benzen verwendet.

### 6.7.2 Langzeitstabilität

Die Säulen werden direkt nach dem Entfernen aus dem chromatographische System mit Säulenendstopfen verschlossen und gelagert. Vor einer Trennung wird mit Standardsubstanzen ein Test durchgeführt, um die Eignung der Säule zur Trennung der PASH von PAH festzustellen (siehe Kapitel 5.3).

Es lässt sich beobachten, dass in einer ersten Phase nach der Herstellung einer Säule die Standardsubstanzen sehr stark retardiert werden. Allerdings ist mit Alterung der Säule als auch mit der Anzahl an Realproben eine drastische Abnahme der Retentionsfaktoren für die PASHs verbunden. Nach über einem Jahr nimmt die Retention soweit ab, dass Benzothiophen und Chrysen etwa gleich stark retardiert werden (Dies hängt jedoch auch von der Einsatzzeit sowie dem Probendurchsatz ab). Dieses Phänomen lässt sich durch Adsorptionvorgänge erklären, auf Grund derer die freien Plätze der Chelatliganden besetzt werden. Zwar lässt sich durch intensives Spülen der Säulen mit Methanol häufig eine Verbesserung der Retentionseigenschaften erzielen, jedoch nicht wieder auf den Ausgangswert. Daher muss in der überwiegenden Menge von irreversibler Adsorption ausgegangen werden. Als mögliche Ursachen kommen andere Verbindungen mit Heteroatomen (z.B. Stickstoff) oder mit Elektronendonoreigenschaften (z.B. Alkene) in Frage. Für beiden Verbindungsklassen wurden solche irreversiblen Vorgänge beobachtet [84, 85].

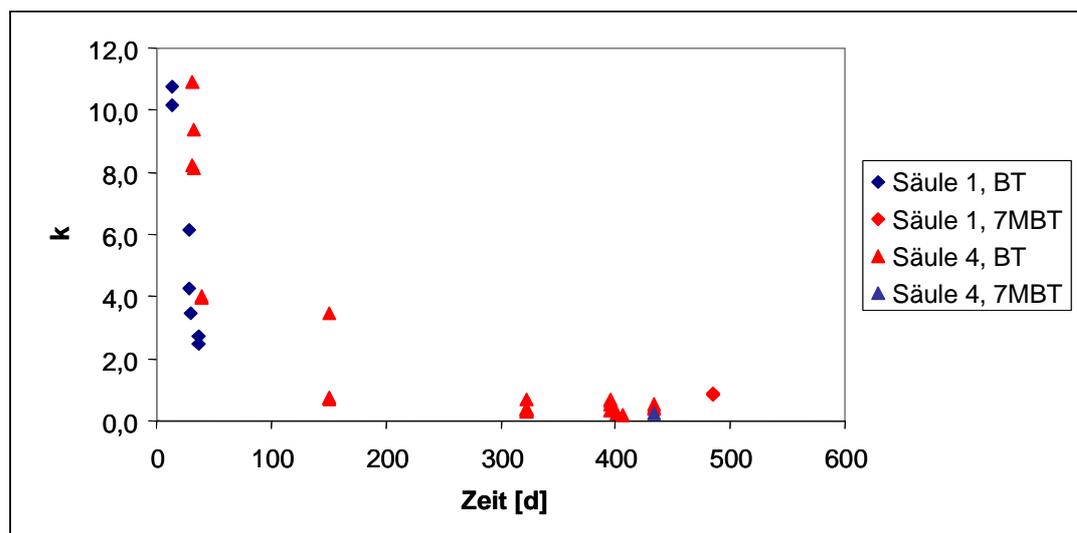


Abb. 6-3: Langzeitstudie des Retentionsverhaltens für die Testsubstanzen auf zwei Säulen

### 6.7.3 Temperaturstudie zum Retentionsverhalten

Im folgenden soll die Temperaturabhängigkeit im Retentionsverhalten der PASH auf der Pd-ACDA Phase untersucht werden. Als Verbindungen zur Untersuchung dieses Verhaltens werden wieder zwei methylierte Benzothiophene, das 7-Methyl- und das 2,7-Dimethylbenzothiophen ausgewählt. Da diese nur eine relativ geringe Retention aufweisen, ist eine stärkere Retention für eine vollständige Abtrennung von den PAHs wünschenswert. Der untersuchte Temperaturbereich liegt zwischen 10 °C bis 50 °C, als Laufmittel wird ein Gemisch von Cyclohexan/Dichlormethan (7:3 v/v) verwendet.

Daneben wird das Retentionsverhalten von Toluol untersucht. Hierbei kann keine Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungen zwischen der Phase und den Schwefelaromaten gefunden werden, lediglich bei einer Temperatur von 10 °C werden höhere Retentionszeiten aufgrund der Viskosität beobachtet. Bei höheren Temperaturen findet man eine asymptotische Abnahme der Retentionszeiten.

Bei den alkylierten Benzothiophenen wird ein abweichender Verlauf aufgefunden. Der Temperaturverlauf ist in Abbildung 6-3 dargestellt. Dabei liegt das Retentionszeitenminimum für beiden untersuchten Substanzen bei 15 °C, steigt jedoch zu höheren Temperaturen wieder an. Das Retentionsmaximum findet man zwischen 35 und 45 °C, wobei die Retentionszeiten in diesem Bereich relativ konstant bleiben, und liegt damit etwa 20 % höher als bei Raumtemperatur.

Auch bei höheren Temperaturen konnte kein Stabilitätsverlust der stationären Phase festgestellt werden. Ebenso wenig kann bei erhöhten Temperaturen ein Verlust an Palladiumionen beobachtet werden, der sich in farbigem Eluat äußern würde. Dies zeigt erneut die hohe Stabilität des Chelatkomplexes.

Weiterhin kann beobachtet werden, dass die Messwerte im untersuchten Temperaturbereich unterschiedlich stark streuen. Insbesondere bei niedrigen Temperaturen wurde eine sehr große Standardabweichung gefunden, während die Differenzen zu höheren Temperaturen hin im Schnitt geringer wurden. Allerdings streuen die Werte im Temperaturbereich von 35 bis 40 °C wieder verstärkt. Die Verwendung temperaturkontrollierter Bedingungen kann die beobachteten Schwankungen in der Retentionszeit folglich nicht signifikant vermindern.

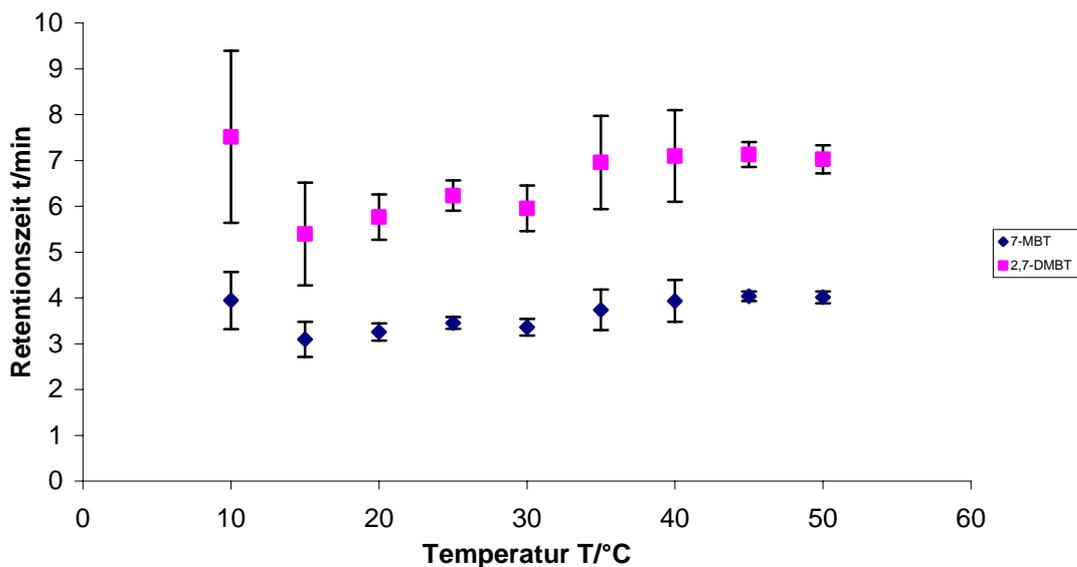


Abb. 6-4: Retentionszeiten von 7MBT und 27DMBT in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Standardabweichungen ergeben sich aus mindestens vier aufeinanderfolgenden Messungen, bei 10 °C aus acht Messungen.

Zusammenfassend lässt sich im Rahmen dieser Temperaturstudie zum Retentionsverhalten als Trend formulieren, dass bei höheren Temperaturen eine bessere Retention mit einem Maximum bei 35-45 °C erreicht werden kann. Das starke Peak tailing auf der Ligandenaustauschphase vermindert sich mit Tailingfaktoren zwischen 3 und 5 jedoch nicht. Die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten lässt sich ebenfalls kaum verbessern, erst bei Temperaturen oberhalb von 45 °C nimmt die Streuung der Einzelmessungen ab. Der starke Anstieg der Retention unterhalb von 15 °C lässt sich wohl auf die steigende Viskosität des Laufmittelgemisches zurückführen, da sowohl Benzothiophene als auch PAHs davon betroffen sind.

#### 6.7.4 Einfluss der Lösungsmittelfeuchte

Eine mögliche Ursache für die relativ großen Unsicherheiten bei der Retentionszeitbestimmung von PASHs könnte die Verdrängung der Schwefelaromaten durch einen kompetitiven Liganden sein, da die Retentionszeit der PAHs, z.B. Chrysen, nicht im gleichen Maße davon betroffen ist (obwohl letztere auch deutlich kürzere Retentionszeiten aufweisen). Die verwendeten Lösungsmittel für die HPLC befinden sich in offenen Vorratsgefäßen, stehen also in Kontakt mit der umgebenden Laborluft. Daher wird im folgenden versucht, ob Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft im Laufmittel einen Einfluss auf die Retention besitzt. Daher wird eine Messreihe unternommen, bei der zum einen Dichlormethan aus einem offenen Gefäß verwendet wird, und anschließend solches,

welches mit Molekularsieb vorgetrocknet ist. Das Voratsgefäß wird zudem mit Parafilm verschlossen, um den Kontakt zur Raumluft zu minimieren. Bei dem verwendeten Cyclohexan wird auf eine Trocknung verzichtet, da es im Vergleich zu Dichlormethan keine Neigung zur Aufnahme von Wasser zeigt. Es zeigt sich in der durchgeführten Messreihe, dass bei Verwendung der üblichen Laufmittelzusammensetzung der Wechsel von ungetrocknetem zu getrocknetem Dichlormethan eine Tendenz zu höheren Retentionszeiten für die Testsubstanz 7MBT zu beobachten ist. In einer Konditionierungsphase wird eine Drift in der Retention zu höheren Werten hin gefunden, bis die Retentionsfaktoren auf verhältnismäßig hohe Reproduzierbarkeit (< 5 %) aufweisen. Obwohl die vorliegenden Daten keine endgültige quantitative Aussage über die Retenzionszunahme bei Verwendung von wasserfreiem Dichlormethan im Laufmittel zulassen, so lassen sie doch erkennen, dass bei Kontrolle dieses Einflusses die Retention für nur schwach retardierte Schwefelaromaten erhöht werden kann.

## 6.8 Zusammenfassung

Die Charakterisierung der hergestellten stationären Phasen erfolgt mittels Elementaranalyse sowie nach Flusssäurezersetzung mit der Atomabsorptionsspektroskopie. Der gefundene Palladiumgehalt für die untersuchten Kieselgele entspricht etwa dem in der Literatur beschriebenen Wert, allerdings zeigt sich, dass eine reproduzierbarer Belegungsgrad trotz gleicher Synthesebedingungen nur schwierig erreichbar ist. Aus den Analysen folgt, dass für die Komplexierung des Palladiums verschiedene Liganden verantwortlich sind. Neben dem ACDA-Liganden, für den eine Chelatisierung über beiden Schwefelatome wahrscheinlich ist, tragen auch freie Amino- und Silanolgruppen für die Bindung des Metallions bei.

Zur chromatographischen Charakterisierung werden die Retentionsfaktoren von Referenzsubstanzen ermittelt. Dabei zeigen Verbindungen von der Klasse der Dibenzothiophene hervorragende Retentionseigenschaften, was ihre Abtrennung von den PAHs auf der LEC-Phase ermöglicht. Dagegen werden vor allem PASHs mit terminalem Thiophenring schwächer retardiert. Bei Optimierung der Temperatur ist es jedoch möglich, die Retention von methylierten Benzothiophenen zu verbessern, so dass auch diese von den PAHs abgetrennt werden können.

## 7 Validierung der Methode

In diesem Kapitel soll die Richtigkeit des entwickelten Verfahrens anhand der Analyse eines Standardreferenzmaterials überprüft werden.

Die Richtigkeit einer Methode gibt an, wie weit das Analyseergebnis vom wahren Wert abweicht. Der wahre Wert wird mit einem akzeptierten Referenzwert gleichgesetzt. Die Richtigkeit wird damit zum Maß für den systematischen Fehler einer Methode.

Der wahre Wert ist bei den meisten Proben natürlich nicht bekannt. Daher erfolgt die Bestimmung der Richtigkeit an zertifizierten Referenzmaterialien, welche in Ringversuchen oder durch unterschiedliche Analysenverfahren untersucht worden sind.

### 7.1 Standardreferenzmaterial SRM 1582

Als Standardreferenzmaterial (SRM) steht in dieser Arbeit das Rohöl SRM 1582 zur Verfügung. Dieses Referenzmaterial ist in erster Linie zur Evaluierung spurenanalytischer Methoden für die Bestimmung von organischen Verbindungen in einer Ölmatrix entwickelt worden, deren Gehalte vom amerikanischen National Institute of Standards and Technology (NIST) als zertifizierte Werte veröffentlicht sind. Als Kriterium für die Zertifizierung müssen die Konzentrationen der Analyten mit mindestens zwei Bestimmungsmethoden, die in allen Schritten (Probenvorbereitung und Bestimmung) auf unterschiedlichen Prinzipien beruhen, analysiert werden und übereinstimmen.

Das oben genannte Rohöl ist auch unter der Bezeichnung „Wilmington Crude Oil“ bekannt. Für dreizehn umweltrelevante Verbindungen liegen zertifizierte Konzentrationsangaben vor, darunter Dibenzothiophen, für das der zertifizierte Referenzwert  $33 \pm 2 \mu\text{g/g}$  beträgt [86]. Dies ist jedoch der einzige zertifizierte Referenzwert für ein PASH in diesem Öl. Das erste Analyseverfahren zur Bestimmung von Dibenzothiophen bestand in der gaschromatographischen Trennung mit massenselektiver Detektion (nach positiver chemischer Ionisierung). Dazu wurde das Öl lediglich verdünnt und direkt injiziert. In der zweiten, davon unabhängigen Methode erfolgte die Bestimmung nach flüssigchromatographischer Fraktionierung und gaschromatographischer Trennung mit flammenphotometrischer Detektion. Die Quantifizierung erfolgte jeweils über einen (deuterierten) internen Standard.

*Mössner* und *Wise* beschreiben in [87] eine analytische Methode zur Identifizierung und Quantifizierung zahlreicher PASH in drei Proben, darunter SRM 1597 (coal tar) und SRM 1582 (petroleum crude oil). Zu den untersuchten Verbindungen zählen Dibenzothiophen,

drei Naphtho[*b*]thiophene sowie drei Benzo-[*b*]naphthothiophene. Von den alkylierten Dibenzothiophenen wurden vier Methyl-, fünfzehn Dimethyl-, drei Ethyl- und sechs Trimethyldibenzothiophene untersucht. Ebenso wurden die Summenkonzentrationen der C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-DBTs bestimmt. Zusätzlich erfolgte die Quantifizierung der drei Benzonaphthothiophene sowie von dreißig Methylbenzonaphthothiophenen.

Zur Probenaufreinigung wird eine Methode entwickelt, welche mehrere Schritte bestehend aus Festphasenextraktionen sowie eine flüssigchromatographische Fraktionierung im Normalphasenmodus umfasst. Die sich anschließende gaschromatographische Analyse erfolgt auf unpolaren Phasen (DB5ms, DB17ms) mit massenselektiver sowie Atomemissionsdetektion. Daneben wird auch eine flüssigkristalline GC-Phase verwendet. Die Quantifizierung erfolgt über perdeuterierte interne Standards. Die gefundenen Konzentrationen liegen zwischen 4 und 77 µg/g für einzelne Verbindungen, bei den Alkylisomergruppen liegt der größte Anteil bei den C<sub>2</sub>-DBT (mit etwa 350 µg/g), die C<sub>1</sub>- und C<sub>3</sub>-DBTs liegen in vergleichbaren Konzentrationen (etwa 130-160 µg/g) vor.

In einer anderen Studie untersuchen *Schmid* und *Andersson* dieses SRM speziell auf Dibenzothiophen sowie die Methyldibenzothiophene [88]. Die Aufarbeitung umfasst mehrere flüssigchromatographische Schritte, so dass die Fraktion der Dreiringschwefelaromaten isoliert vorliegt. Die Quantifizierung verläuft über interne fluorierte Standards mittel GC-FID und GC-AED. In ihrer Arbeit weisen sie besonders auf die Problematik von Coelutionen und auf die Notwendigkeit zur Verwendung von Responsefaktoren hin. Ihre Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Werten vom NIST und von *Mössner* und *Wise*.

## 7.2 Standardarbeitsvorschrift

Für die Analyse der PASH wird eine Standardvorschrift ausgearbeitet. Diese richtet sich nach den Ergebnissen aus Kapitel 5 für die Fraktionierung der Schwefelaromaten aus der aromatischen Fraktion. Die Isolierung der aromatischen Fraktion eines Rohöls folgt den vielfach in der Literatur beschriebenen Standardverfahren.

Das Analysenschema ist in Abbildung 7-1 gezeigt:

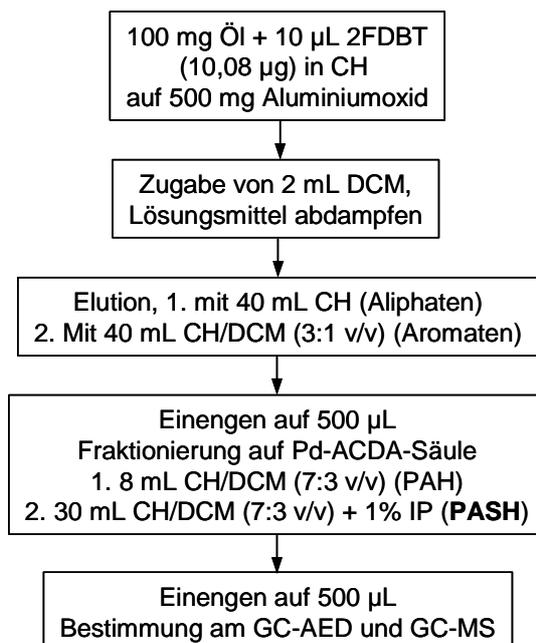


Abb. 7-1: Schema zum Analysengang

Zur Analyse des Wilmington Crude Oils werden 95,98 mg Öl eingewogen, mit 2 mL DCM gelöst und auf 500 mg Aluminiumoxid aufgebracht. Es werden 10 µL einer Lösung des interner Standards (1,008 µg/µL an 2FDBT) zupipettiert. Das Lösungsmittel wird im Stickstoffstrom entfernt, bis das Aluminiumoxid rieselfähig ist. Die Aufreinigung erfolgt über eine Schwerkraftsäule mit 5 g Aluminiumoxid, bei der zunächst mit 40 mL Cyclohexan, anschließend mit 40 mL einer Mischung von Cyclohexan und Dichlormethan (3:1, v/v) eluiert wird. Nach Einengen auf 500 µL am Rotationsverdampfer und im Stickstoffstrom erfolgt die Isolierung der PASH-Fraktion nach ligandenaustauschchromatographischer Trennung. Diese wird zweimal durchgeführt, wobei die injizierte Menge 200 µL (Versuch **A**) und 250 µL (Versuch **B**) betragen. Die Elution der PASHs erfolgt nach Laufmittelwechsel bei **A** nach 7 min, bei **B** nach 9,5 min, bis eine konstante Grundlinie des UV-Signals erhalten wird.

Die PASH-Fraktion wird anschließend jeweils auf ein Volumen von 500 µL eingengt. Die gaschromatographische Analyse erfolgt sowohl mit massenselektiver als auch mit Atomemissionsdetektion.

### 7.3 Identifizierung und Quantifizierung mittels GC-MS

Das GC-MS Chromatogramm einer der beiden Proben ist in Abbildung 7-2 dargestellt. Unter der Darstellung des Totalionenstroms (engl.: total ion count, TIC) ist das Chromatogramm gezeigt, welches durch rechnerische Extraktion einzelner Massen aus dem TIC-Chromatogramm („Selected Ion Monitoring“) generiert wird. Dies ist hier für ausgewählte Massen dargestellt, bei denen es sich um die Molekülmassen des internen Standards, des DBTs sowie der C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-DBTs (m/z = 202,184,198,212) handelt.

Wie aus dem Chromatogramm ersichtlich, handelt es sich bei dem Wilmington Crude Oil um ein Rohöl, welches ein hochkomplexes Muster an polycyclischen Schwefelaromaten aufweist. Die Konzentrationen der PASH in dem Öl liegen im mittleren bis unteren ppm-Bereich.

Die Trennung der PASH von den PAH ist erfolgreich verlaufen, so wird auf der Massenspur m/z = 184 nur ein Peak gefunden, der als DBT identifiziert wird. Daraus ist zu schließen, dass keine C<sub>4</sub>-Naphthalene, welche eine identische nominelle Molmasse aufweisen, in die PASH-Fraktion gelangt sind. Dies gilt auch für die entsprechend höheren Isomere (C<sub>5</sub>-Naphthalene – C<sub>1</sub>-Dibenzothiophene usw.).

Durch die extrem hohe Anzahl an Isomeren und die damit verbundene Möglichkeit von Coelutionen ergeben sich große Probleme für die Quantifizierung. Daher soll versucht werden, neben dem AED auch den MSD zur Quantifizierung heranzuziehen, da dieser Vorteile bei der Identifizierung bietet. Zudem weisen bei der Analyse mittels GC-MS die Peaks kein störendes Tailing auf, sondern besitzen annähernd Gaußform. Nachteilig ist allerdings, dass der MSD natürlich keinen unabhängigen Response für die Analyten bietet. Vielmehr müssen die relativen Responsefaktoren (RRF) der interessierenden Standardverbindungen bezogen auf den internen Standard bestimmt werden. Dies ist unumgänglich, da eine externe Kalibration auf Grund der geringen Reproduzierbarkeit des absoluten Responses am MSD nur mit großen Einschränkungen möglich ist.

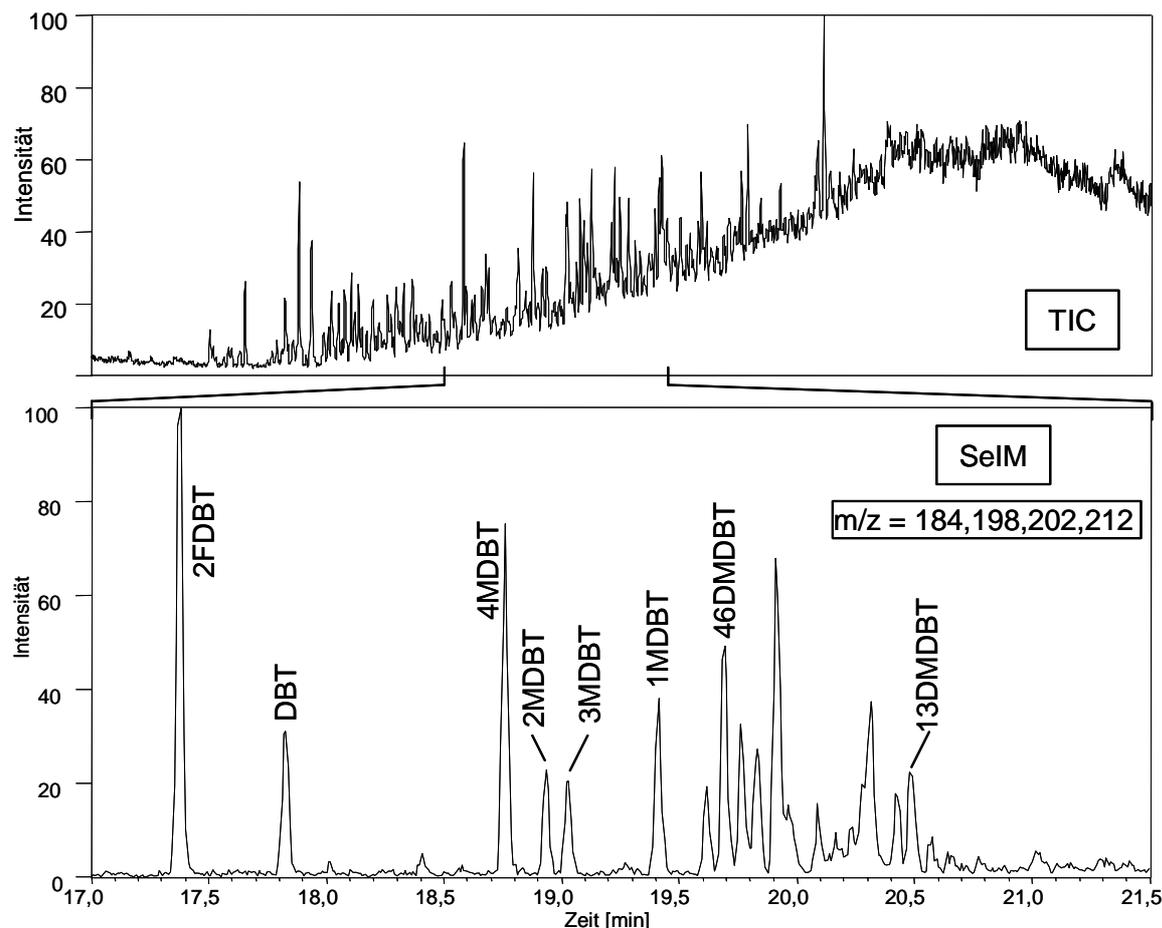


Abb. 7-2: GC-MS Chromatogramm der PASH-Fraktion des Wilmington Crude Oils (Trennsäule DB17ms). Oben ist der Totalionenstrom dargestellt, unten sind daraus die relevanten Massen rechnerisch extrahiert (SeIM).

Die Quantifizierung beschränkt sich aus den genannten Gründen auf Dibenzothiophen sowie einige Dibenzothiophene von geringem Alkylierungsgrad. Die relativen Responsefaktoren für acht Dibenzothiophene bis zu einem Alkylierungsgrad von vier Kohlenstoffatomen in Seitenketten wurden bestimmt und für den interessierenden Bereich (etwa von 2 bis 7 ppm) ermittelt; die genaue Durchführung findet sich im Anhang. Dabei wurde gefunden, dass für 4-Methyl- und 2-Methyldibenzothiophen die Responsefaktoren ähnlich sind (etwa 10 % Abweichung). Daher wird der Mittelwert auch für die übrigen monomethylierten Dibenzothiophene verwendet. Für die untersuchten C<sub>2</sub>-DBTs wurden allerdings stark unterschiedliche Werte gefunden, so dass ein einheitlicher Responsefaktor für diese Isomerengruppe nicht zulässig erscheint. Für 4,6-Dimethyldibenzothiophen wurde der Mittelwert der Einzelmesswerte verwendet. Beim 1,3-Dimethyldibenzothiophen ergibt sich bei diesem Verfahren ein Wert von 0,99; allerdings wurde festgestellt, dass auf der verwendeten GC-Phase eine Coelution mit dem 1,7-Dimethyl- und dem 4-Ethyl-6-methyldibenzothiophen stattfindet. *Wise* gibt den Summenwert für 17- und 13DMDBT an, das 4E6MDBT wird im Rahmen dieser Studie nicht untersucht. Im Massenspektrum dieses

Peaks kann im Rahmen dieser Arbeit festgestellt werden, dass auch die Masse  $m/z = 226$  auftritt, so dass tatsächlich das Ethylmethylisomer in der Probe vorhanden ist. Aus den vorliegenden Daten (auch aus anderen Studien, in denen GC-Phasen unterschiedlicher Polarität verwendet werden) muss man nun folgern, dass alle drei Verbindungen vorhanden sind. Vor diesem Hintergrund mit (mindestens) drei coeluerenden Verbindungen ist es aber praktisch unmöglich, den relativen Responsefaktor zu bestimmen. Daher soll er im folgenden erst einmal auf 1 gesetzt werden, die damit erhaltenen Ergebnisse müssen dann besonders kritisch betrachtet werden.

Zur Quantifizierung wurde jede Probe zweimal gemessen und jedes erhaltene Chromatogramm dreifach ausgewertet. Die gefundenen Konzentrationen sind in Tabelle 7-1 aufgeführt.

Der hier analysierte Wert für Dibenzothiophen (gemittelt  $37 \mu\text{g/g}$ ) liegt geringfügig höher als der vom NIST zertifizierte Wert. Für die vier Monomethyldibenzothiophene stimmen die Gehalte mit den von *Wise* gefundenen Werten überein. Der Wert für 4,6-Dimethyldibenzothiophen liegt jedoch etwa 30 % höher. Dies lässt sich durch die größere Unsicherheit bei der Bestimmung des Responsefaktors für diese Verbindung erklären. Eine vergleichbare Unsicherheit gilt auch für den bestimmten Wert des 1,3-Dimethyldibenzothiophen, bei welchem Coelution mit mindestens zwei weiteren Isomeren auftritt.

Tab. 7-1: Vergleich der analysierten Gehalte an Dibenzothiophenen mit den von *Wise* und *Mössner* bestimmten Werten sowie weiteren in der Literatur angegebenen Methoden; die Konzentrationen sind angegeben in  $\mu\text{g/g}$  und sind für beide Aufarbeitungen getrennt aufgelistet.

	GC-AED DB5ms		GC-MS DB17ms		RRF <sup>a</sup>	GC-MSD DB17ms	GC-AED DB-5ms	andere Methoden	GC- AED
	A	B	A	B		[87]	[87]		[87]
DBT	45	42	36	38	0,99	34,0	34,7	32,4 - 35,4	34,3
4MDBT	69	77	65	61	0,94	72,8	67,5	63,7 - 77,3	72,4
2MDBT	45 <sup>b</sup>	52 <sup>b</sup>	20	20	0,94	22,9	43,4 <sup>b</sup>	17,0 - 20,4	17,0
3MDBT	-	-	20	22	0,94	24,7	-	19,8 - 19,9	19,8
1MDBT	47	55	37	32	0,94	38,5	37,9	34,6 - 39,4	37,2
46DMDBT	47	51	67	64	1,25	49,8	43,4	39,5 - 51,7	-
13DMDBT	34	33	35 <sup>c</sup>	37 <sup>c</sup>	1	28,4 <sup>d</sup>	20,0	20,0 - 22,1	-

<sup>a</sup>: Relativer Responsefaktor, siehe Anhang; <sup>b</sup>: Summe aus 2MDBT und 3MDBT; <sup>c</sup>: Summe aus 13DMDBT, 17DMDBT, 4E6MDBT; <sup>d</sup>: Summe aus 13DMDBT und 17DMDBT.

## 7.4 Quantifizierung mittels GC-AED

Die AED-Chromatogramme der Probe sind in Abbildung 7-3 gezeigt. Ein Vergleich der beiden elementselektiven Spuren zeigt eine weitgehende Übereinstimmung, so dass eine fast vollständige Abtrennung von den PAHs gelungen ist. So sind im vorderen Bereich des Chromatogramms noch einige Verbindungen zu erkennen, welche keinen Schwefel enthalten. Der Peak bei etwa 25,5 Minuten ist auf eine Lösungsmittelverunreinigung zurück zu führen. Deutlich wird hier auch die hohe Komplexität dieses Rohöls.

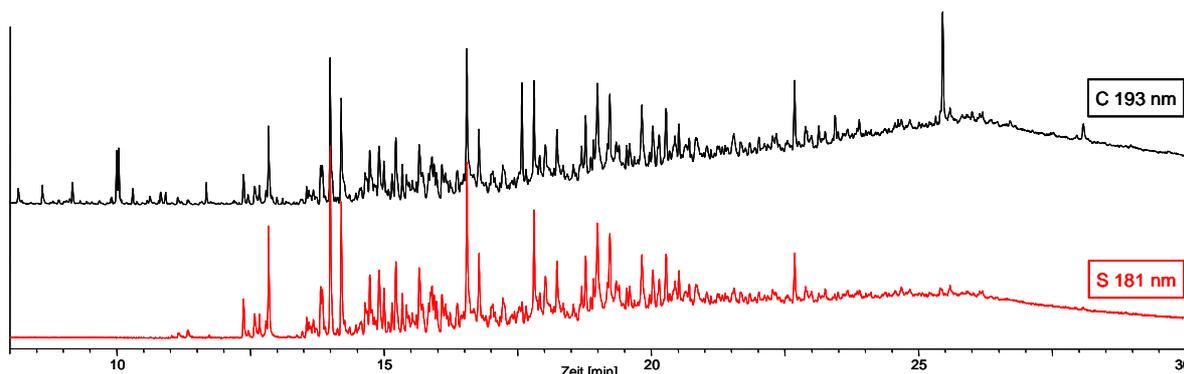


Abb. 7-3: Kohlenstoff- (oben) und schwefelselektive (unten) Chromatogramme der PASH-Fraktion des Wilmington Crude oils (Aufarbeitung **A**). Säule: DB5ms

Im Vergleich zu einem Chromatogramm nur aus Retentionsstandards treten in dem schwefelselektiven AED-Chromatogramm große Probleme bei der Quantifizierung auf. Es kommt zu einer Vielzahl an Coelutionen mit nicht identifizierten Peaks, bei denen es sich vermutlich um höheralkylierte Benzothiophene handelt. Es soll im folgenden der Versuch unternommen werden, mittels GC-AED dieselben Verbindungen zu quantifizieren wie mit dem GC-MS. Im Falle des 1,3-Dimethyldibenzothiophens ist dies jedoch auf Grund mangelnder Auflösung eigentlich nicht mehr zulässig.

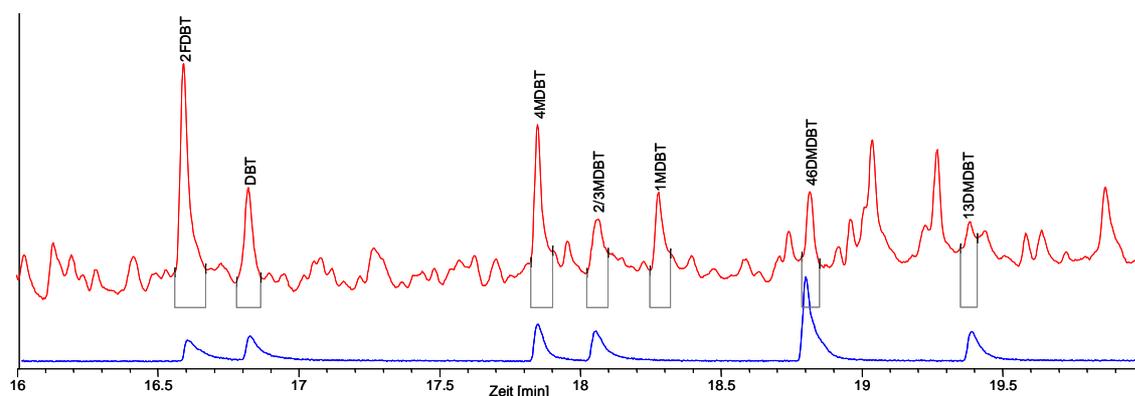


Abb. 7-4: Ausschnitt des schwefelselektiven Chromatogramms im Retentionszeitbereich von 16 bis 20 min. Zur Veranschaulichung der Quantifizierungsprobleme sind für die einzelnen Peaks die Integrale abgebildet. Die mutmaßliche Lage der Basislinie ergibt sich, indem zunächst eine waagerechte Linie über die gesamte Breite des Chromatogramms eingezeichnet wird. Zuunster ist das Chromatogramm mit Referenzsubstanzen (in blau) gezeigt

Da keiner der Peaks vollständig basisliniengetrennt wird, und auch nicht offensichtliche Koelutionen nicht ausgeschlossen werden können, sind die Ergebnisse dieser Analyse mit erhöhten Unsicherheiten verbunden und sollten kritisch hinterfragt werden. Sinnvoll wären bei der Komplexität dieser Probe weitere Fraktionierungen, besonders eine Isolierung der aromatischen Verbindungen nach Ringanzahl, wie dies bei der Analyse von *Mössner* und *Wise* durchgeführt worden ist. Dabei sind weitere Subfraktionierungen auf einer Aminopropanophase erfolgt, wodurch eine Isolierung von Verbindungen nach Anzahl der aromatischen Kohlenstoffe, unabhängig von Alkylierungsmuster, erzielt wird.

Die Analysenergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 7-1 aufgeführt. Die Ergebnisse aus beiden Aufarbeitungen stimmen im Rahmen ihrer Messgenauigkeit überein.

Bei der Quantifizierung wird für Dibenzothiophen im Vergleich zum vom NIST zertifizierten Wert sowie zu [87] ein zu hoher Gehalt von 44 µg/g gefunden. Dies entspricht einem Mehrbefund von etwa 30 %. 4-Methyldibenzothiophen stellt von den untersuchten Analyten die Verbindung mit der höchsten Einzelkonzentration dar. Aus beiden Analysengängen ergibt sich ein gemittelter Wert von 74 µg/g, diese Konzentration stimmt mit dem Ergebnis von [87] überein.

2-Methyl- und 3-Methyldibenzothiophen coeluierten auf der verwendeten DB5ms-Trennsäule und können daher nur in Summe angegeben werden. Dieser Peak zeigt ein etwas breiteres Signal, was möglicherweise auf eine Coelution hinweisen könnte. Der gemittelte Gehalt beträgt 48 µg/g, für die einzelnen Aufarbeitungen liegen die Konzentrationen zwischen 3 und 20 % über dem von *Mössner* und *Wise* gefundenen Wert von 43,4 µg.

Für 4,6-Dimethyldibenzothiophen wird eine Konzentration von 49 µg/g gefunden, was mit den Werten, welche mit anderen Untersuchungsmethoden ermittelt worden sind, übereinstimmt. Allerdings liegt dieser Wert an der oberen Grenze dieser Analysenergebnisse. Der Peak für 1,3-Dimethyldibenzothiophen ist zwar noch als eigenständiger Peak zu erkennen, wird aber deutlich überlagert, so dass eine Quantifizierung nur mit sehr großen Einschränkungen möglich ist. Der gefundene Wert von 34 µg/g ist daher auch etwa 70 % höher als in [87].

Tendenziell liegen die Wiederfindungsraten zu hoch, was durch Elutionsprobleme, fehlerhafte Quantifizierung auf Grund von mangelhafter Peakauflösung sowie Responseunterschiede des AED erklärt werden kann. Außerdem können Verluste an Quantifizierungsstandard über die Aufarbeitungsschritte eine Ursache sein. Eine andere Ursache könnte in der fehlerhaften Integration des internen Standards liegen, welche sich dann auf die Quantifizierung aller Analyten auswirkt. Wegen des starken Peaktailings der Analyten im schwefelselektiven Modus (siehe hierzu das Chromatogramm der

Referenzsubstanzen in Abbildung 7-4) und der Überlagerung mit benachbarten Peaks werden die Integrationsgrenzen so gewählt, dass von der abfallenden Flanke des Peaks das Lot gefällt wird (Abbildung 7-4). Obwohl dies bei allen Peaks in gleicher Weise erfolgt, kann sich auch hieraus ein Fehler ergeben.

Aus fehlerhafter Integration durch überlappende Peaks sollten prinzipiell nur Mehrbefunde resultieren. Die Größe dieser möglichen Fehler ist jedoch nur schwer abzuschätzen, wenn die coeluerenden Verbindungen weder identifiziert noch quantifiziert werden können.

Die Responseunterschiede des AED für die einzelnen polycyclischen schwefelaromatischen Verbindungen liegen für den gewählten Arbeitsbereich der Analysen zu 30 % (siehe hierzu auch den Anhang). Dabei weist der interne Standard im Vergleich zu den alkylierten Dibenzothiophenen eine geringere Empfindlichkeit auf. Dies kann die auftretenden Mehrbefunde bei den Analysenwerten größtenteils erklären. Die Auswirkung von Coelutionen auf das Responseverhalten bleibt ebenfalls ungeklärt, so dass hierbei der Fehler möglicherweise noch höher liegt.

## 7.5 Zusammenfassung

Zur Validierung der Analysenmethode wird ein Rohöl (SRM 1582) auf die Alkyldibenzothiophenkonzentration hin untersucht. In diesem Öl liegen die Gehalte für die einzelnen Verbindungen im unteren ppm-Bereich und maximal bei 77 µg/g. Nur der Gehalt des Dibenzothiophens liegt als vom NIST zertifizierter Wert vor, das Rohöl ist jedoch vielfach untersucht worden, so dass Referenzwerte vorhanden sind. Die Quantifizierung erfolgt über einen internen Standard mittels GC-AED und GC-MS.

Nach GC-MS-Analyse weicht die hier bestimmte Konzentration des Dibenzothiophens von dem zertifizierten Referenzwert um maximal 15 % ab. Für Methyldibenzothiophene liegt die Abweichung häufig bei 10 %, maximal bei 20 % von alternativ bestimmten Analyseergebnissen. Für die beiden analysierten Dimethyldibenzothiophene ergeben sich Gehalte, die etwa 30 % höher liegen als sich aus anderen Verfahren ergeben. Bei letzteren lässt sich dies jedoch noch durch die großen Unsicherheiten für die verwendeten Responsefaktoren erklären.

Der über den AED quantifizierte Wert für Dibenzothiophen liegt 30 % über dem zertifizierten Wert. Für die Monomethyldibenzothiophene liegt die Abweichung bei drei Isomeren (4MDBT, 2M- + 3MDBT) im Rahmen von  $\pm 10$  %, jedoch liegt die Konzentration von 1-Methyldibenzothiophen um 34 % über dem von *Mössner* gefundenen Wert (bei vergleichbarer Trennsäule und Detektor). Für 4,6-Dimethyldibenzothiophen liegt der

gefundene Wert 12 % höher, als im Rahmen derselben Vergleichsuntersuchung, jedoch sind mit alternativen Methoden noch höhere Werte gefunden worden.

Bei einem Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse findet man für DBT und die C<sub>1</sub>DBT, dass die Werte aus der GC-AED-Analyse etwa 17 % höher liegen als bei Verwendung des GC-MS, bei 1MDBT liegt die Abweichung sogar bei 46 %. Für die C<sub>2</sub>DBTs kehren sich die Verhältnisse um, und die Analyse mittels GC-MS liefert höhere Gehalte.

Eine abschließende Bewertung der Richtigkeit der Ergebnisse aus dem hier entwickelten Analyseverfahren ist nur schwierig durchzuführen. Im Vergleich zu den von *Mössner* und *Wise* bestimmten Werten liegen die Analysenergebnisse bei diesem Verfahren bis zu maximal 35 % höher. Diese lassen sich jedoch größtenteils durch Probleme auf Grund von Responseeigenschaften der Detektoren und der hohen Komplexität der analysierten PASH-Fraktion erklären. Da die entwickelte Methode eine geringere Anzahl an Fraktionierungsschritten umfasst, werden Alkylbenzothiophene nicht abgetrennt, wie dies in der Arbeit von *Mössner* und *Wise* der Fall gewesen ist. Diese Verbindungen sollten bei der Analyse von entschwefelten Dieselölproben jedoch nicht auftreten, da dort die Isomerenanzahl der Alkyldibenzothiophene stark reduziert ist und Benzothiophene kaum noch gefunden werden. Ebenso sprechen die Ergebnisse der Wiederfindungsexperimente aus Kapitel 5 für die Richtigkeit des hier entwickelten Analyseverfahrens.

## 8 Synthesen

Ein Ziel dieser Arbeit soll es sein, einige höher alkylierte Dibenzothiophene zu synthetisieren. Da diese später zur Identifizierung in stark entschwefelten Treibstoffen herangezogen werden sollen, liegt das Interesse auf Verbindungen, bei denen auf Grund ihrer Struktur eine hohe Resistenz gegenüber dem Entschwefelungsprozess vermutet werden kann. Wie in vorigen Kapiteln erläutert wurde, wird insbesondere bei 4,6-dialkylierten Dibenzothiophenen von einer hohen Resistenz ausgegangen. Von diesen sollen einige Verbindungen hergestellt werden, die neben Methylgruppen auch längere Alkylsubstituenten besitzen. Zudem sollen auch Verbindungen vertreten sein, welche eine unsymmetrische Struktur aufweisen.

### 8.1 Synthesewege für 4,6-Dialkyldibenzothiophene

Es ist seit langem bekannt, dass in 4-Stellung substituierte Dibenzothiophene nach Lithiierung mit *n*-Butyllithium und anschließender Umsetzung des 4-Lithiodibenzothiophens mit Elektrophilen darstellbar sind [89-91].

Die Darstellung von 4,6-Dimethyldibenzothiophen auf diesem direkten Wege mit dem entsprechenden Überschuss an Base und Elektrophil (Dimethylsulfat) gelingt jedoch nicht, es bleibt bei der einfachen Methylierung [87]. Stattdessen wird als eine alternative Strategie vorgeschlagen, ausgehend von Dibenzothiophen zwei Monolithierungen in nacheinanderfolgenden Schritten auszuführen. Auf diese Weise werden 4,6-dialkylierte Dibenzothiophene zugänglich, allerdings nicht das 4,6-Dimethyldibenzothiophen. Dies liegt daran, dass bei 4-Methyldibenzothiophen die Methylgruppe gegenüber der 6-Position bevorzugt lithiiert wird. *Katritzky* und *Perumal* fanden als Hauptprodukt 4-Ethyldibenzothiophen in 74 % Ausbeute [90]. Dagegen ist die Darstellung disubstituierter DBTs mit Ethylgruppen auf diesem Wege möglich.

Nach [91] lässt sich 4,6-Dimethyldibenzothiophene mit dreifachem Überschuss an Butyllithium und N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) als Additiv bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in einer Ausbeute von 48 % aus Dibenzothiophen darstellen, wenn das Elektrophil (Methyliodid) auf einmal zugegeben wird.

Bei den Synthesen über Lithierungen bereiten allerdings häufig der nicht quantitative Umsatz und die aufwändige Abtrennung der sehr ähnlichen Nebenprodukte (der einfach alkylierten 4-AlkyldBT) sowie des Edukts DBT Schwierigkeiten.

Die Synthese von 4,6-Diethyldibenzothiophen<sup>11</sup> erfolgte nach Vorschrift [91], welche sich im Anhang findet. Abbildung 8-1 zeigt den Reaktionsweg. Das erhaltene Produktgemisch bestand allerdings zu etwa gleichen Teilen neben dem gewünschten Produkt auch aus dem Edukt und 4-Ethylidibenzothiophen. Daneben gab es eine Vielzahl weiterer Verbindungen in geringen Konzentrationen, welche mittels GC-MS ebenfalls als ethylierte Dibenzothiophene identifiziert werden konnten.

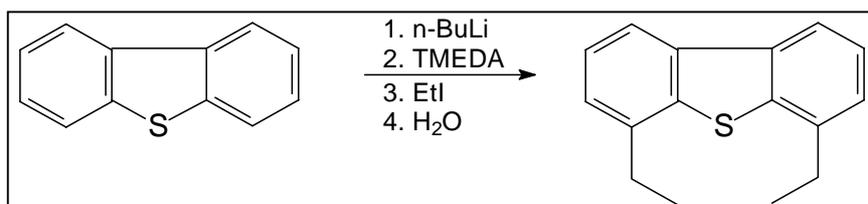


Abb. 8-1: Reaktionsschema zur Darstellung von Diethyldibenzothiophen [91]

Eine andere Möglichkeit zur Synthese alkylierter Dibenzothiophene verläuft über die Kupplung zweier aromatischer Ringe durch nukleophile Substitution zu einem Diphenylsulfid und anschließendem Ringschluss. Der Reaktionsweg ist am Beispiel von 4,6-Dimethyldibenzothiophen in Abbildung 8-2 dargestellt.

Ausgehend von 2-Brom-3-nitrotoluen und *o*-Thiokresol in *N*-Methyl-2-pyrrolidinon erhält man das Diphenylsulfid nach Behandlung mit Kaliumhydroxid. Die Nitrogruppe wird anschließend bei niedrigem Wasserstoffdruck katalytisch reduziert. Das erhaltene primäre Amin wird in das Diazoniumsalz überführt, die abschließende intramolekulare Cyclisierung erfolgt in Dimethylsulfoxid mit Kupfer als Katalysator.

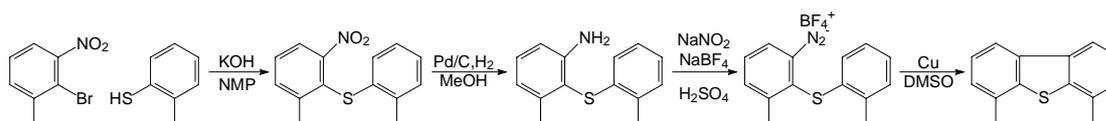


Abb. 8-2: Synthese von 4,6-Dimethyldibenzothiophen nach [89]

<sup>11</sup> 4,6-Diethyldibenzothiophen ist seit 2004 bei Sigma-Aldrich in 97%-iger Reinheit erhältlich.

Eine Reihe der untersuchten Dibenzothiophene war in der Arbeitsgruppe bereits synthetisiert worden und somit im Labor vorhanden. Dazu gehören die Dimethyl- und Ethyldibenzothiophene sowie sieben trimethylierte Isomere. Daneben ist auch das 4-Ethyl-6-methyldibenzothiophen vorhanden. Dibenzothiophen sowie einige Monomethyldibenzothiophene waren kommerziell erhältlich. Einige der höher alkylierten Dibenzothiophene ( $C_3$ - $C_5$ ) mussten dagegen zunächst synthetisiert und aufgereinigt werden. Bei den Trimethyldibenzothiophenen sollte das 1,4,6- und 3,4,6-Isomer dargestellt werden, das 2,4,6-Isomer war bereits vorhanden. Bei der Synthese entstehen diese Vertreter allerdings nur im Gemisch mit einem weiteren Isomer. Bei den  $C_4$ - und  $C_5$ -Isomeren sollten diejenigen Vertreter synthetisiert werden, welche sowohl in 4- und 6-Position Alkylgruppen tragen und welche auf diesem Syntheseweg zu einem einzelnen Produkt führen. Die hierfür gewählte Synthesestrategie wurde bereits von *Andersson et al.* veröffentlicht [92]. Daher soll an dieser Stelle nur die allgemeine Vorschrift zur Synthese beschrieben werden, deren Reaktionen in Abbildung 8-3 dargestellt sind. Dabei wird zunächst ein Thiophenol mit einem Bromcyclohexanon unter alkalischen Bedingungen gekuppelt. Anschließend erfolgt der Ringschluss unter Wasserabspaltung in Anwesenheit von Polyphosphorsäure. In einem letzten Schritt wird das Zwischenprodukt mit DDQ aromatisiert.

Bei dem hier beschrittenen Syntheseweg für mehrfach alkylierte Dibenzothiophene mit Substituenten in 4 und 6-Position müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Das eingesetzte Thiophenol besitzt eine Alkylgruppe in 2-Position sowie ein Wasserstoffatom in 6-Position.
- Das eingesetzte 2-Bromcyclohexanon ist in 3-Position alkyliert und besitzt in 6-Position ausschließlich Wasserstoffatome.

Desweiteren ist es vorteilhaft, wenn theoretisch nur die Bildung eines Isomers möglich ist. Dafür ist es erforderlich, dass das zu bromierende Cyclohexanon eine symmetrische Struktur aufweist. Dies ist jedoch bei den synthetisierten Trimethyldibenzothiophenen nicht der Fall, wodurch zwangsläufig ein Produktgemisch entsteht.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen werden des weiteren NMR-spektroskopisch charakterisiert und sind in Tabelle 8-1 aufgeführt. Dort finden sich auch die zugehörigen Edukte, für weitere Informationen sowie die spektroskopischen Daten sei auf den Anhang verwiesen. Die für die Herstellung benötigten Thiophenole aus den entsprechenden Anilinen verwendete Synthesevorschrift findet sich ebenso im Anhang wie die Vorschrift zur Bromierung des Alkylcyclohexanons.

## ALLGEMEINE SYNTHESVORSCHRIFT ZUR DARSTELLUNG ALKYLIERTER DIBENZOTHIOPHENE

Eine Mischung von 50 mmol 2-Bromcyclohexanon und 50 mmol Thiophenol wird bei 0°C in Stickstoffatmosphäre gerührt. Anschließend werden 52 mmol Kaliumhydroxid<sup>12</sup> in 15 mL Wasser langsam zugegeben. Die weiße Suspension wird mit 20 mL Wasser verdünnt, 1 h bei Raumtemperatur und 2 h unter Rückfluss gerührt. Der pH-Wert der Lösung wird kontrolliert, gegebenenfalls mit wenig Kaliumhydroxid alkalisch gemacht und erneut für 1 h erhitzt. Nach Abkühlen wird dreimal mit Toluol extrahiert, die vereinigte organische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Das Rohprodukt wird zusammen mit 100 g Polyphosphorsäure (PPA) für 3 h bei 80°C unter Rühren erhitzt. Nach Hydrolyse mit 500 mL Eiswasser wird zweimal mit Dichlormethan extrahiert, mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert.

Das erhaltene Rohprodukt wird mit 2 Äquivalenten Dichlordicyanobenzochinon (DDQ) in 100 mL Toluol für 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration wird mit Toluol gewaschen. Das erhaltene rotbraune Öl wird auf Kieselgel aufgebracht, im Stickstoffstrom getrocknet und mit Cyclohexan über Kieselgel aufgereinigt.

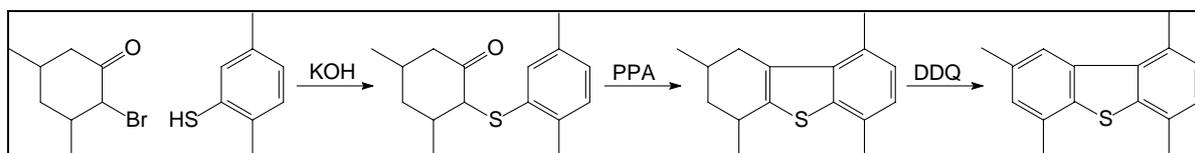
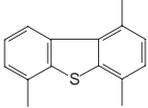
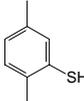
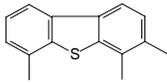
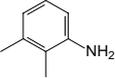
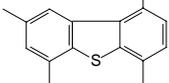
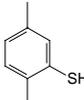
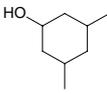
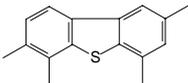
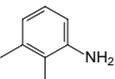
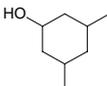
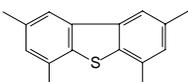
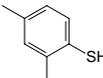
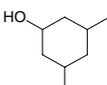
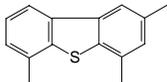
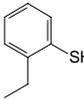
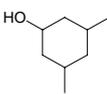
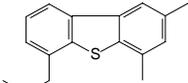
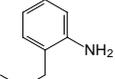
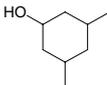


Abb. 8-3: Reaktionsschema nach *Andersson et al.* am Beispiel des 1,4,6,8-Dimethyldibenzothiophens.

<sup>12</sup> Ist das Thiophenol mit merklichen Mengen des Disulfids verunreinigt, wird Natriumborhydrid zur Spaltung und Thiolatbildung verwendet.

Tab. 8-1: Synthetisierte Alkyl-DBTs sowie Edukte nach Schema 1. Bei Edukt A handelt es sich um ein Thiophenol oder dessen Vorstufe (das entsprechende Anilin), bei Edukt B um die Precursor der eingesetzten Bromcyclohexanone.

Produkt (Abkürzung)	Struktur	Edukt A	Edukt B
1,4,6-Trimethyl- dibenzothiophen <sup>a)</sup> (146TMDBT)			
3,4,6-Trimethyl- dibenzothiophen <sup>b)</sup> (346TMDBT)			
1,4,6,8-Tetramethyl- dibenzothiophen (1468TeMDBT)			
2,4,6,7-Tetramethyl- dibenzothiophen (2467TeMDBT)			
2,4,6,8-Tetramethyl- dibenzothiophen (2468TeMDBT)			
6-Ethyl-2,4-dimethyl- dibenzothiophen (6E24DMDBT)			
2,4-Dimethyl-6-propyl- dibenzothiophen (24DM6PDBT)			

<sup>a)</sup> entsteht im Gemisch mit 1,4,8- und 1,4,7-Trimethyldibenzothiophen.

<sup>b)</sup> entsteht im Gemisch mit 2,6,7-Trimethyldibenzothiophen. Letzteres konnte auch über einen alternativen Syntheseweg dargestellt und isoliert werden. Siehe dazu im Anhang.

### 8.1.2 Schmelzpunktbestimmung

Wenn die synthetisierten Alkyldibenzothiophene in kristalliner Form erhalten werden können, werden die Schmelzpunkte bestimmt. Liegt das Syntheseprodukt jedoch nur als Gemisch vor bzw. ist die Reinheit nicht ausreichend, wird von der Bestimmung des Schmelzpunktes abgesehen. Von den hier synthetisierten Verbindungen kann lediglich für

das 2,4,6,8-Tetramethyldibenzothiophen ein Literaturdatenwert für den Schmelzpunkt gefunden werden. Ein Vergleich zeigt eine recht gute Übereinstimmung.

Die gemessenen Schmelzpunkte sind im Anhang aufgeführt.

## 8.2 NMR-Untersuchungen

Die NMR-Spektroskopie stellt eine leistungsfähige Methode zur Charakterisierung des Alkylierungsmusters in polycyclischen Aromaten wie den Dibenzothiophenen dar. Besonders mit Hilfe der Protonenkernresonanzspektroskopie lässt sich die Art der Alkylierung eindeutig bestimmen, da über die chemische Verschiebung und die Multiplizität der Signale die Struktur einer Verbindung nachgewiesen werden kann. Über die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren substituierter Dibenzothiophene haben bereits *Campaigne* und *Ashby* [93] sowie *Katritzky* und *Perumal* [94] berichtet. Erstere befassten sich überwiegend mit Dibenzothiophenen, welche einfach substituiert waren, während letztere auf in 4- und/oder 6-Position substituierte Verbindungen beschränkt blieben. Von weiteren alkylierten Dibenzothiophenen sind NMR-Daten für sieben trimethylierte Vertreter ebenfalls bereits bekannt [92], für das 2,4,6,8-Tetramethyldibenzothiophen finden sich Daten in [95], für 4,6-Diethyldibenzothiophen in [90].

Für Dibenzothiophen werden drei getrennte Multipletts gefunden. Ihre Zentren liegen bei  $\delta$  8,1 ppm (für die Protonen 1 und 9),  $\delta$  7,8 ppm (für die Protonen 4 und 6) und  $\delta$  7,4 ppm (für die Protonen in 2,3,7,8). Im folgenden soll kurz auf die Auswirkungen eingegangen werden, die durch die Einführung zusätzlicher Alkylgruppen ausgeübt werden:

- Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  der aromatischen Protonen ändern sich bei zunehmender Alkylierung hin zu kleineren Werten (Hochfeld-Verschiebung); für die Einführung einer Methylgruppe um etwa 0,1-0,2 ppm.
- Bei einer mehrfachen Methylierung an einem Ring gilt eine Additivität der Substituenteneinflüsse, so bewirken zwei ortho-ständigen Methylgruppen eine stärkere Verringerung der  $\delta$ -Werte
- Eine Methylgruppe in Position 1 ist zu tieferem Feld hin verschoben und befinden sich im Bereich von 2,8 – 2,9 ppm
- Methylgruppen in anderen Positionen finden sich im Bereich 2,4 – 2,6 ppm.

Dies steht in Übereinstimmung mit den Substituenteneinflüssen an aromatischen Systemen. Die chemischen Verschiebungen sind in der folgenden Tabelle nochmals zusammenfassend dargestellt.

Tab. 8-2: Bereiche der chemischen Verschiebung der aromatischen Protonen für substituierte und unsubstituierte Dibenzothiophene.

Position	$\delta(\text{DBT})$ in ppm	$\delta(\text{C}_3\text{DBT})$ in ppm	$\delta(\text{C}_4\text{DBT})$ in ppm
$\text{C}_{1/9}\text{-H}$	8,1	7,8 – 8,0	7,7 – 8,0
$\text{C}_{2/8}\text{-H}$	7,4	7,2 – 7,4	7,0 – 7,3
$\text{C}_{3/7}\text{-H}$	7,4	7,1 – 7,3	7,0 – 7,1
$\text{C}_{4/6}\text{-H}$	7,8	7,7	7,5

Mit diesen Informationen wird die Identifizierung alkylierter Dibenzothiophene mit unbekanntem Alkylierungsmuster möglich, sofern diese Verbindungen in genügend hoher Reinheit isoliert werden können. Dies soll im folgenden an einem Beispiel gezeigt werden. So ist bei der Synthese von 2,4,6,7-Tetramethyldibenzothiophen neben dem gewünschten Produkt noch mindestens ein bis dahin unbekanntes Produkt entstanden. Etwa 20 mg des Produktgemisches können über eine Dinitroanilinopropanophase (DNAP) weiter aufgereinigt werden (Laufmittel Cyclohexan). Dadurch wird entstandenes Disulfid abgetrennt, man erhält 9,57 mg eines Gemisches zweier Verbindungen. Bei der Analyse mittels GC-MS findet man jeweils den Molekularionenpeak bei  $m/z = 240$ .

Aus den Kernresonanzdaten (siehe Abbildung 8-4) ergibt sich ein Produktverhältnis von etwa 1 : 0,6, wobei das gewünschte Produkt als das in höherer Konzentration vorliegende identifiziert werden kann. Bei dem zunächst unbekanntem Isomer handelt es sich ebenfalls um ein tetramethyliertes Dibenzothiophen, welches eine Methylgruppe in Position 1 (aufgrund des Signals bei 2,84 ppm) besitzt, während es in 9-Position unsubstituiert ist (Dublett bei 8.03 ppm). Aufgrund der Kopplungskonstante ( $J = 8,1$  Hz, also handelt es sich um eine  $^3\text{J}$ -Kopplung) dieses Signals ergibt sich, dass diese Verbindung in 8-Stellung ebenfalls unsubstituiert ist.

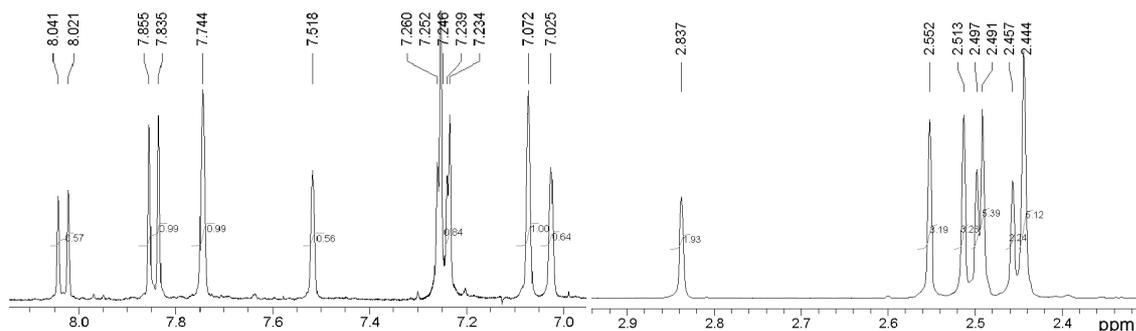


Abb. 8-4:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Gemisches aus 2,4,6,7- und 1,3,6,7-Tetramethyldibenzothiophen, dargestellt sind die Bereiche zwischen 7,0 bis 8,1 und 2,4 bis 2,9 ppm.

Zusätzlich wird ein Singulett bei 7,52 ppm gefunden, welche durch ein Proton in 4/6-Stellung verursacht wird. Da keine *ortho*-Kopplung gefunden wird, ist die direkt benachbarte Position methyliert.

Bei einer chemischen Verschiebung von 7,25 ppm werden zwei Dubletts gefunden, wovon eines der unbekanntes Verbindung und eines dem Proton in 8-Position von 2467TeMDBT zugeordnet werden kann. Dieses ineinander geschobene Dublett-paar wird zusätzlich durch das Lösungsmittelsignal ( $\delta(\text{CHCl}_3) = 7,25 \text{ ppm}$ ) überlagert. Die  $^3\text{J}$ -Kopplungskonstante stimmt mit der in 9-Position gefundenen überein.

Aus der Interpretation dieser Daten ergibt sich die Identifizierung der zunächst unbekanntes Verbindung als 1,3,6,7-Tetramethyldibenzothiophen. Das bei der Kupplung eingesetzte 2,3-Dimethylthiophenol hat sich in erwarteter Weise umgesetzt. Daher bleibt unklar, warum dieses Isomer bei der Synthese entstanden ist.

### 8.3 Zusammenfassung

Die gezielte Synthese von mehrfach alkylierten Dibenzothiophenen mit bekanntem Substitutionsmuster ist auf dem eingeschlagenen Syntheseweg prinzipiell problemlos durchführbar. Allerdings ist es von großem Vorteil, wenn die Edukte so gewählt werden können, dass bei einer Synthese theoretisch nur ein Produkt entsteht. Dies erleichtert die Aufreinigung stark, da sich die sehr ähnlichen Isomere nicht oder nur sehr schwer trennen lassen. Eine Abtrennung anderer Nebenprodukte (hier sind vor allem die gebildeten Disulfide zu nennen) über eine säulenchromatographische Aufreinigung ist eine sehr effektive Methode.

Die dargestellten Verbindungen können in den meisten Fällen mit Hilfe der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektroskopie sowie über ihr Schmelzpunktverhalten charakterisiert werden. Liegt ein Isomerengemisch aus zwei Komponenten vor, so können die Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums dennoch den einzelnen Verbindungen zugeordnet werden. In diesen Fällen kann auf eine weitere Aufreinigung verzichtet werden.

## 9 Charakterisierung der DBTs

Zur Identifizierung und Bestimmung alkylierter Dibenzothiophene in fossilen Brennstoffen wie Rohölen sowie in Dieselölfraktionen ist auf Grund der sehr hohen Zahl möglicher Isomere die Synthese von Referenzsubstanzen unumgänglich. Nachdem im Rahmen dieser Arbeit einige Standardverbindungen synthetisiert worden sind (siehe Kapitel 8), sollen diese nun gaschromatographisch mit massenselektiver Detektion untersucht werden. Da die Anzahl möglicher Isomere mit Erhöhung der Alkylkohlenstoffatome exponentiell zunimmt, was die Synthese aller möglichen Verbindungen praktisch unmöglich erscheinen lässt, sollen folgende Fragen geklärt werden:

1. Lassen sich aus der Molekülstruktur Rückschlüsse auf das gaschromatographische Retentionsverhalten ziehen?
2. Liefern die massenspektroskopischen Daten zusätzliche Informationen über das Alkylierungsmuster der Dibenzothiophene?

### 9.1 Gaschromatographische Retentionsindices der alkylierten Dibenzothiophene auf unpolaren Phasen

Der Begriff der Retentionsindices wurde 1958 von *Kováts* eingeführt [96]. Dabei wird die Retention der Analytverbindungen über ihr Retentionsvolumen mit denen von Kalibrationsstandards verglichen. Unter dem Retentionsvolumen versteht man das um das Totvolumen korrigierte durch die Säule geflossene Gasvolumen am Peakmaximum. Mit den Retentionsindices lässt sich nun allen Substanzen ein stoffspezifischer Wert zuordnen, der nur vom Verteilungskoeffizienten zwischen stationärer und mobiler Phase, nicht aber von apparativen Gegebenheiten abhängig ist.

Nach *Kováts* ist der Retentionsindex  $I$  einer Substanz über das Retentionsvolumen gemäß folgender Gleichung definiert:

$$I = 200 \cdot \frac{\log V_R^\circ(S) - \log V_R^\circ(P_z)}{\log V_R^\circ(P_{z+2}) - \log V_R^\circ(P_z)} + 100 \cdot z \quad (\text{Gl. 9-1})$$

$$V_R^\circ(nP_z) \leq V_R^\circ(S) \leq V_R^\circ(nP_{z+2})$$

$V_R^\circ$	Retentionsvolumen
$nP_z$	n-Paraffin mit z C-Atomen
z	eine gerade Zahl

Für die ursprüngliche Retentionsindexskala nach *Kováts* handelt es sich bei den Referenzstandards um die homologen geradzahligen n-Alkane. Der Vorteil der Retentionsindices liegt darin, dass sie nur von der Substanz selbst, der Temperatur und der stationären Phase abhängen. Dabei folgt die Temperaturabhängigkeit einem linearen Verlauf und ist oft vernachlässigbar klein. Die Daten zur Berechnung des Retentionsindex I basieren auf isothermen Bedingungen.

*Van den Dool* und *Kratz* haben aufgezeigt, dass es möglich ist, das Retentionsvolumen  $V^{\circ}_R$  durch die Retentionszeit  $t_R$  zu ersetzen, wobei sich dann eine lineare statt einer logarithmischen Interpolation zwischen zwei Standardsubstanzen ergibt [97]. Darüber hinaus zeigten sie, dass auf dieser Basis auch bei nicht-isothermen Bedingungen der Retentionsindex annähernd konstant bleibt, also auch bei Temperaturerhöhung während der Aufnahme eines Chromatogramms. Dieses Retentionsindexsystem lässt sich auch bei Gaschromatographie mit Temperaturprogrammierung anwenden.

Die RI-Werte werden nach folgender Gleichung berechnet:

$$RI = 100 \cdot \frac{t_{Rx} - t_{Rz}}{t_{Rz+1} - t_{Rz}} + 100 \cdot z \quad (\text{Gl. 9-2})$$

Dabei bezeichnet  $t_R$  die Retentionszeit, x die Substanz, dessen Retentionsindex bestimmt werden soll, sowie z und z+1 die n-Alkane, welche unmittelbar vor und nach der Verbindung x eluieren. Referenzsubstanzen sind im Gegensatz zu *Kováts* n-Alkane mit beliebiger Kohlenstoffzahl.

*Lee et al* haben auf dieser Grundlage vorgeschlagen, andere Referenzsubstanzen bei der Analyse polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe zu verwenden, da auf diese Weise eine bessere Reproduzierbarkeit als bei der Verwendung von n-Alkanen zu erreichen ist [98]. Es hat sich herausgestellt, dass die Reproduzierbarkeit auf verschiedenen Säulen gleicher Polarität durch eine Vielzahl an Einflüssen beeinflusst wird. Zu diesen Faktoren gehören Filmdicke, Temperatur und Rate der Temperaturprogrammierung, aber auch Unterschiede bei der Fertigung der GC-Säulen (batch zu batch) und Grad der Abnutzung der stationären Phase durch Polymerisation, Aktivierung oder Zersetzung. Für Analyten von höherer Polarität hat es sich generell als nachteilig erwiesen, Alkane als Bezugsstandards zu verwenden, statt dessen sollten die Referenzstandards eine ähnliche Polarität aufweisen wie die zu untersuchenden Substanzen. Für die Analyse polycyclischer aromatischer Verbindungen bietet es sich an, einige PAH-Grundkörper als Referenzsubstanzen (mit dem definierten RI-Wert in Klammern) zu verwenden: Benzen (RI<sub>C</sub>=100), Naphthalen (200), Phenanthren (300) sowie Chrysen (400). In Gleichung 9-2 bezeichnet nun  $t_R$  die

Retentionszeit,  $x$  den Analyten, sowie  $z$  und  $z+1$  die Anzahl der aromatischen Ringe der Referenzverbindungen, welche unmittelbar vor und nach der Verbindung  $x$  eluieren.

*Andersson* wählte für Anwendungen mit schwefelselektiver Detektion wie den Flammenphotometrischen Detektor (FPD) oder den Atomemissionsdetektor (AED) polycyclische aromatische Schwefelheterocyclen als Indexmarker: Thiophen ( $RI_S=100$ ), Benzo[*b*]thiophen (200), Dibenzothiophen (300) und Benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophen (400) [99].

Über gaschromatographische Trennungen alkylierter Dibenzothiophene liegen mehrere Untersuchungen vor. *Boberg et al* berichten über die erfolgreiche Auftrennung von 42 Verbindungen (30 Monoalkyl-, 11 Dialkyl- und 1 Tetramethyl-DBT) sowie der korrespondierenden Sulfone auf einer DB5 sowie einer DB1701-Kapillarsäule (7%-Cyanopropyl-7%-Phenyl-86%-Methylpolysiloxan) [100]. Der Alkylierungsgrad reicht dabei bis C8 für zwei (symmetrische) Dibutyldibenzothiophene. Da die Retentionsfaktoren jedoch nach einem eigenen System berechnet sind, welches ausschließlich auf Dibenzothiophen als Referenz basiert, und die Verbindungen nicht während einer konstanten Aufheizrate eluieren, ist die Möglichkeit zur Übertragung auf andere Systeme nicht gegeben. *Budzinski et al.* untersuchten das Retentionsverhalten von 22 (von 24 möglichen) Methyl- bis C2-Dibenzothiophenen auf einer flüssigkristallinen Phase (SB-Smectic) [16], während in einer weiteren Studie von *Wise et al.* die Retentionsfaktoren von insgesamt 80 PASH, davon 28 Alkyldibenzothiophenen mit dem Alkylierungsgrad C1 bis C3, auf drei verschiedenen Phasen ermittelt wurden: DB5ms, DB17 und SB-Smectic. In dieser Arbeit wird weiterhin die Retention mit dem Länge-zu-Breite-Verhältnis (engl. length-to-breadth ratio, L/B) korreliert. Weitere Retentionsdaten zu PASH finden sich unter anderem bei *Becker et al.* [101].

Die Analyse petrochemischer Produkte erfolgt heute überwiegend mittels hochauflösender Gaschromatographie auf unpolaren Phasen mit anschließender massenselektiver Detektion. Daher sollen die synthetisierten Standardverbindungen bezüglich ihrer Retentionseigenschaften auf unterschiedlichen unpolaren stationären Phasen untersucht werden. Als Phasen werden eine DB5ms (5%-Phenyl-95%-Methylsiloxan) und eine DB17ms (50%-Phenyl-50%-Methylsiloxan) gewählt, da diese die weiteste Verbreitung gefunden haben und als Standardphasen für die Analyse unpolarer Analyten, insbesondere für die PAC, angesehen werden können. Den nachfolgend aufgeführten Retentionsindices liegen die Systeme nach *Lee* ( $RI_C$ ) und *Andersson* ( $RI_S$ ) zu Grunde.

Die Retentionsindices der synthetisierten alkylierten Dibenzothiophene sowie einiger weiterer, weniger substituierter Vertreter der DBTs sind Tabelle 9.1 zu entnehmen. Zum Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werten sind auch die Retentionsindices aufgeführt, welche von *Wise et al.* [102] auf vergleichbaren Phasen gefunden wurden. Die RI-Werte nach *Wise* liegen für beide Phasen etwa 1 bis 2 Einheiten auf der RI-Skala niedriger sowohl auf der Basis für PAH ( $RI_C$ ) als auch für PASH ( $RI_S$ ). Diese Unterschiede ergeben sich möglicherweise auf Grund verschiedener Temperaturprogramme.

Die Verbindungen werden in Cyclohexan gelöst, das Injektionsvolumen beträgt 1  $\mu$ L. Die Elution aller zu bestimmender Substanzen muss während eines konstanten Temperaturgradienten erfolgen, das hierfür verwendete Temperaturprogramm findet sich im Anhang. Die Bestimmung der Retentionsindices erfolgt aus mindestens drei Messungen, wobei Analyten und die Markerverbindungen coinjiziert werden. Die Abweichung der Retentionszeiten aus den Einzelmessungen beträgt etwa eine Sekunde.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen eluieren nach Dibenzothiophen und vor dem Benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophen beziehungsweise nach Phenanthren und vor Chrysen. Daher nehmen die Retentionsindices aller Analyten in beiden RI-Systemen Werte zwischen 300 und 400 an.

Tab. 9-1: Die ermittelten RI-Werte für alkylierte Dibenzothiophene auf unpolaren GC-Säulen: links DB5ms, rechts DB17ms. Zum Vergleich die zuvor literaturbekannten Daten nach Wise. Das dort verwendete Temperaturprogramm: 60 °C, 1 min Haltezeit, 45 °C/min auf 150 °C, 2 min Haltezeit, 2 °C/min auf 300 °C, 25 min halten.

Verbindung	DB 5ms				DB 17ms			
	RI <sub>S</sub>	RI <sub>C</sub>	RI <sub>S</sub> [102]	RI <sub>C</sub> [102]	RI <sub>S</sub>	RI <sub>C</sub>	RI <sub>S</sub> [102]	RI <sub>C</sub> [102]
1M	324,87	318,65	322,86	317,10	323,77	317,54	322,90	317,27
2M	321,13	315,11	319,21	313,71	316,59	310,92	315,39	310,36
3M	321,65	315,51	319,51	313,98	317,99	312,12	316,65	311,51
4M	317,67	311,92	316,05	310,76	313,95	308,42	312,91	308,08
4E	333,06	326,52	330,91	324,59	326,63	320,42	326,01	320,13
13DM	343,98	336,65	341,81	334,73	339,76	332,39	338,96	332,09
14DM	341,85	334,66	339,51	332,53	336,92	329,52	335,55	328,91
17DM	344,59	337,21	342,67	335,55	339,71	332,41	338,67	331,78
23DM	347,11	339,70	344,94	337,58	341,11	333,64	339,58	332,62
24DM	337,76	329,92	334,62	328,05	328,90	322,40	327,09	321,13
27DM	341,13	333,15	338,89	332,02	333,80	326,93	332,06	325,70
28DM	341,08	333,19	338,86	332,00	332,29	325,50	330,51	324,28
34DM	344,00	336,34	342,21	335,09	338,88	331,65	337,39	330,61
37DM	341,20	333,38	339,11	332,23	334,78	327,83	332,95	326,52
46DM	334,25	327,55	332,15	325,75	327,83	321,38	326,33	320,42
137TM	362,64	354,34	360,82	352,37	355,12	346,77	354,11	345,70
146TM	357,13	349,02	n.b.	n.b.	350,00	342,12	n.b.	n.b.
147TM	360,82	352,62	358,87	350,56	352,17	343,91	350,94	342,79
148TM	357,91	349,83	n.b.	n.b.	348,41	340,58	n.b.	n.b.
246TM	352,47	344,63	350,18	342,49	342,19	334,67	341,04	333,66
247TM	356,00	347,99	353,90	345,94	345,69	337,81	344,48	336,83
248TM	355,94	347,99	353,70	345,76	344,20	336,51	343,03	335,50
267TM	361,96	352,91	n.b.	n.b.	354,23	345,90	n.b.	n.b.
346TM	359,42	350,52	n.b.	n.b.	351,89	343,75	n.b.	n.b.
347TM	363,49	354,95	361,40	352,91	354,98	346,60	353,96	345,56
4E6M	347,65	340,21	n.b.	n.b.	339,83	332,55	n.b.	n.b.
1367TeM	383,16	373,77	n.b.	n.b.	374,45	364,72	n.b.	n.b.
1468TeM	371,15	362,34	n.b.	n.b.	360,81	351,78	n.b.	n.b.
2378TeM	388,72	378,95	n.b.	n.b.	378,43	368,35	n.b.	n.b.
2467TeM	375,36	366,40	n.b.	n.b.	365,51	356,40	n.b.	n.b.
2468TeM	368,33	359,69	n.b.	n.b.	355,86	347,39	n.b.	n.b.
46DE	360,94	352,57	n.b.	n.b.	350,07	342,18	n.b.	n.b.
6E24DM	364,65	356,14	n.b.	n.b.	353,23	345,03	n.b.	n.b.
24DM6P	377,73	368,70	n.b.	n.b.	362,89	353,99	n.b.	n.b.

### 9.1.1 Methylierte Dibenzothiophene

Beide stationäre Phasen zeigen eine hohe Trennleistung für die meisten Verbindungen. Allerdings kommt es jeweils auch zu mehreren Coelutionen. So werden auf der DB5ms Säule 2-Methyl- und 3-Methyldibenzothiophen nicht getrennt, während auf der DB17ms Phase alle vier Monomethylisomere aufgelöst werden.

Bei den Trimethyldibenzothiophenen werden auf DB5ms die Isomere 247- und 248- sowie 146- und 148TMDBT nicht aufgetrennt, während auf DB17ms 137TMDBT und 347TMDBT

coeluieren. Ebenfalls lassen sich 13DMDBT, 17DMDBT und 4E6MDBT auf der DB17ms Säule nicht trennen.

Die Reihenfolge der Elution ist für beide Phasen recht ähnlich und abhängig vom Alkylierungsgrad. Je größer die Zahl der Kohlenstoffatome in Alkylseitenkette ansteigt, desto später eluiert die Verbindung. Allerdings wird die Differenz der „Fenster“, innerhalb der eine Isomerengruppe eluiert, mit zunehmendem Alkylierungsgrad kleiner. Desweiteren spielt das Substitutionsmuster eine Rolle, bei der die folgenden Trends gefunden werden. Isomere mit Methylgruppen in 4-Position eluieren zuerst, während Isomere mit 1-Methylsubstituenten zuletzt eluieren:  $4 < 2/3 < 1$ . Der gleiche Trend gilt für Verbindungen, welche sowohl in 4- wie in 6-Position Methylgruppen tragen und schwächer retardiert werden. Generell finden sich Isomere mit Methylgruppen an 3/7-Position am Ende einer Isomerengruppe. Dies lässt sich auf ein höheres L/B-Verhältnis der Moleküle erklären [102].

Bei den Dimethyldibenzothiophenen eluieren oft Verbindungen mit zwei Methylgruppen an einem Benzenring nach Verbindungen mit Methylgruppen an verschiedenen Ringen. Schließlich erhöht sich die Retentionszeit für Verbindungen mit zwei Methylgruppen in unmittelbarer Nachbarschaft (*ortho*-Effekt).

### 9.1.2 Dibenzothiophene mit Ethyl- und Propylsubstituenten

Die gaschromatographische Trennung der Monoethyldibenzothiophene, welche in 2-, 3- und 4-Stellung ethyliert sind, ist basisliniengetrennt auf unpolaren Phasen möglich [102]. Die Elutionsreihenfolge ist bei beiden Phasen gleich:  $4E < 2E < 3E$ . Dieses Verhalten lässt sich sowohl über die ansteigende L/B-Verhältnisse erklären als auch über Unterschiede in den Dampfdrücken der gelösten Stoffe.

Ethylierte Dibenzothiophene eluieren meist vor Isomeren mit gleicher Anzahl an Alkylkohlenstoffatomen, bei denen es sich aber ausschließlich um Methylsubstituenten handelt. Sind jedoch letztere in 4-/6-Position methyliert, kann sich die Elutionsreihenfolge umkehren. So werden 4,6- und 2,4-Dimethyldibenzothiophen schwächer retardiert als 2- und 3-Ethyldibenzothiophen.

Ist eine Verbindung mehrfach ethyliert, eluiert diese vor den übrigen Vertretern der Isomerengruppe: 4,6-Diethyldibenzothiophen retardiert weniger als das einfach ethylierte 6-Ethyl-2,4-dimethyldibenzothiophen und vor allen TetramethylDBT. Dabei kommt es auch vor, dass Ethyldibenzothiophene vor DBT mit einer Methylengruppe weniger eluieren. So ist auf beiden Phasen die Retention der genannten Ethyldibenzothiophene vor 3,4,6- und 3,4,7-Trimethyldibenzothiophen. Das noch höher alkylierte 6-Propyl-2,4-

dimethyldibenzothiophen besitzt eine den C<sub>4</sub>DBT vergleichbare Retention:  
6P24DM<1367TeM<2367TeM.

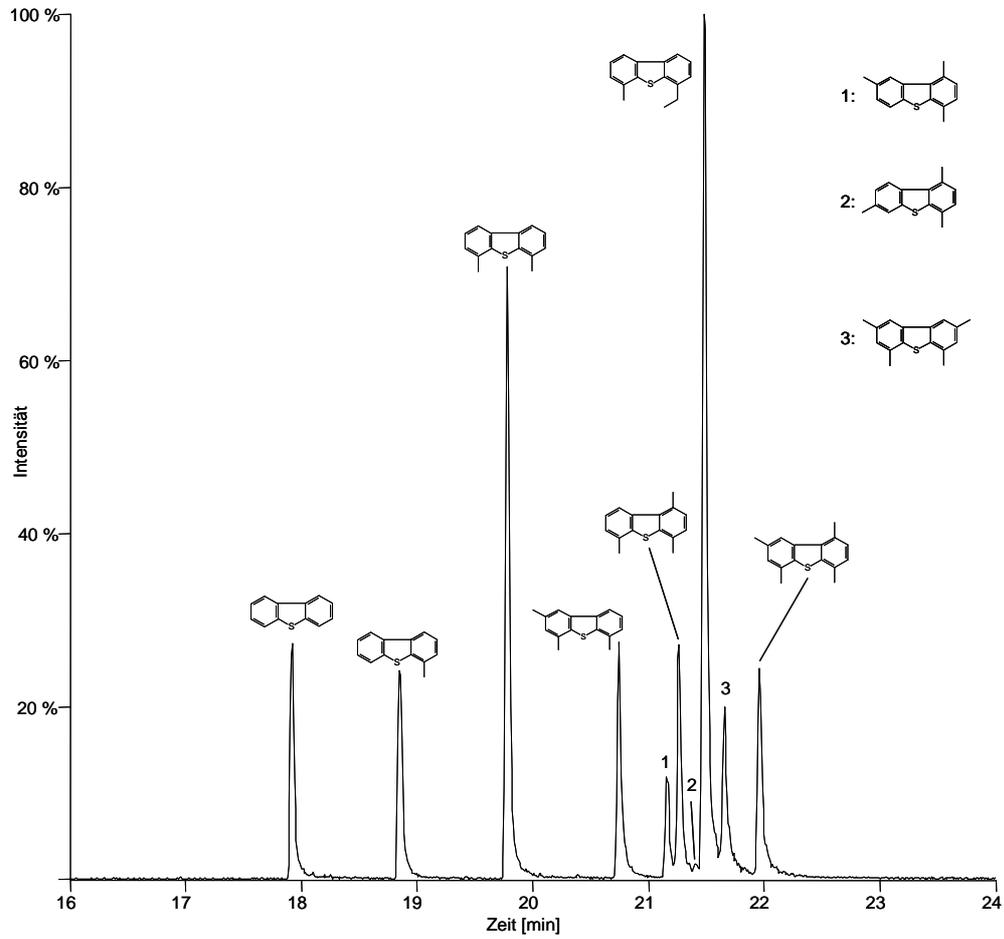


Abb 9-1: GC-MS-Chromatogramm eines Standardgemisches alkylierter DBTs. (Trennsäule: DB17ms)

## 9.2 Vorhersage des RI für Polymethyldibenzothiophene

Ein System zur Vorhersage der Retentionsreihenfolge stellt ein nützliches Werkzeug dar. Es basiert auf einer Gleichung, welche die Retentionseigenschaften mit der Molekülstruktur in Verbindung setzt. Zu den Parametern, welche für die Beschreibung des Moleküls herangezogen werden, gehören der Substitutionsgrad für die verschiedenen Positionen im Molekülgrundgerüst sowie für das Substitutionsmuster innerhalb eines Ringes (*ortho*-, *meta*- und *para*-Effekte). Aus diesen Überlegungen ergibt sich folgende Gleichung:

Inkrementregeln zur Berechnung des erwarteten Retentionszeitfaktors:

$$RI_{\text{ber}} = 300,00 + a_0 + a_{19}n_{19} + a_{28}n_{28} + a_{37}n_{37} + a_{46}n_{46} + a_{\text{or}}n_{\text{or}} + a_{\text{me}}n_{\text{me}} + a_{\text{pa}}n_{\text{pa}} \quad (\text{Gl. 9-3})$$

$a_{ij}$ :	Regressionskoeffizienten
$n_{ij}$ :	Anzahl der Methylgruppen in den Positionen i oder j
$n_{\text{or}}$ :	Anzahl der <i>ortho</i> -Substitutionen
$n_{\text{me}}$ :	Anzahl der <i>meta</i> -Substitutionen
$n_{\text{pa}}$ :	Anzahl der <i>para</i> -Substitutionen

Diese Gleichung gilt jedoch nur für solche Verbindungen, welche (wie alle hier betrachteten) zwischen den Standards Dibenzothiophen beziehungsweise Phenanthren (300,00) und Benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophen beziehungsweise Chrysen (400,00) eluieren. Desweiteren werden nur Methylsubstituenten betrachtet, da für höhere Alkylsubstituenten wie Ethylgruppen nicht genügend Standardverbindungen vorliegen. Ebenso bleiben mögliche intercyclische Wechselwirkungen unberücksichtigt. Effekte dieser Art, welche durch sterische Behinderungen zustande kommen, sind insbesondere bei 4,6-beziehungsweise 1,9-dimethylierten Vertretern denkbar. Auf Grund geometrischer Überlegungen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass ein solcher Effekt bei gleichzeitiger 4,6-Dimethylierung nur gering ist, da das Dibenzothiophen am Schwefelatom nur einen kleinen Bindungswinkel (C-S-C) von 91,5 ° aufweist. Ebenso lässt sich aus den vorhandenen Daten schließen, dass dieser Effekt geringe Auswirkungen hat. So lässt sich aus den Retentionsindices des 4-Methyldibenzothiophens auf diejenigen des 4,6-Dimethyldibenzothiophens schließen. Für die chlorierten Dibenzothiophene konnte ebenfalls ein solcher Effekt nicht gefunden werden [103].

Für Isomere mit Methylgruppen in 1- und 9-Stellung lässt sich wegen des Bindungswinkels am Schwefel nun vermuten, dass ein starker intercyclischer Effekt auf

Grund sterischer Hinderung auftritt. So ist für 1,9-Dimethyldibenzothiophen ein außergewöhnlich hoher Diederwinkel von  $20,0^\circ$  berechnet worden [16], der eine starke Verdrillung der beiden Benzenringe gegeneinander bedeutet.

Die Berechnung der Koeffizienten erfolgt durch multiple Linearregression, für die die gemessenen Retentionsindices von 23 Monomethyl- bis Tetramethyldibenzothiophenen herangezogen werden. Die multiple Linearregression für Gleichung 9-2 wird mit Hilfe des Programms MATLAB 6.5 durchgeführt, die Überprüfung der ermittelten Koeffizienten mit dem Programm EXCEL 2000. Die Koeffizienten sind in Tabelle 9-2 aufgeführt.

Tab. 9-2: Parameter für die Berechnung der Retentionsindices der polymethylierten Dibenzothiophene

	DB 5ms		DB 17ms	
	RI <sub>S</sub>	RI <sub>C</sub>	RI <sub>S</sub>	RI <sub>C</sub>
a <sub>0</sub>	3,52	-1,78	2,61	-2,31
a <sub>19</sub>	21,65	20,73	20,94	19,78
a <sub>28</sub>	18,52	17,63	14,57	13,63
a <sub>37</sub>	19,51	18,54	16,16	15,08
a <sub>46</sub>	15,50	14,74	12,60	11,95
a <sub>or</sub>	4,77	4,42	7,27	6,68
a <sub>me</sub>	-1,29	-1,43	-0,58	-0,82
a <sub>pa</sub>	-0,15	-0,38	-0,75	-0,92

Die Abbildungen 9-2 bis 9-5 zeigen die berechneten Regressionsgraden. Es ist ersichtlich, dass eine Korrelation erster Ordnung vorliegt, die mit einer linearen Funktion (Regressionsgrade) beschrieben werden kann. Der Regressionskoeffizient liegt für die Verbindungen, welche zur Ermittlung der Koeffizienten herangezogen worden sind, zwischen 0,9987 und 0,9989, die Varianz R<sup>2</sup> zwischen 0,9975 und 0,9979.

Aus den berechneten Koeffizienten lassen sich nun einige Trends bei den Retentionseigenschaften ableiten, wie sie sich teilweise schon qualitativ in den Abschnitt 9.1.1 und 9.1.2 aus den Retentionsindices abzulesen sind. Methylierungen in 1-/9-Stellung bewirken die stärkste Verschiebung zu höheren Retentionszeiten, Methylgruppen in 4-/6-Position im geringsten Maße. Der Effekt bei Substitution in 2-/8- und 3-/7-Stellung ist etwa gleich stark und liegt zwischen diesen Werten. Bei Substitutionen in ortho-Stellung ist eine starke Verschiebung hin zu höheren Retentionszeiten erkennbar. Substitutionen, welche in meta- oder para-Stellung zueinander stehen, haben dagegen nur einen geringen Einfluss hin zu geringerer Retention zur Folge.

Im weiteren soll nun die Eignung des aufgestellten Systems überprüft werden, das Retentionsverhaltens unbekannter Isomere vorherzusagen. Die Überprüfung erfolgt an

Hand von Isomeren, welche *nicht* in die Koeffizientenberechnung eingehen. Durch Vergleich der gemessenen mit den aus dem Inkrementsystem berechneten Retentionswerten soll getestet werden, ob die Effekte zu brauchbaren Vorhersagen führen. Dazu werden die RI-Werte für vier dimethylierte und zwei trimethylierte Verbindungen für beide GC-Phasen berechnet, diese sind in Tabelle 9-3 aufgeführt.

Berechnung des Retentionszeitindex  $RI_S$  am Beispiel 2,6,7-Trimethyldibenzothiophen auf Phase DB17ms.

		302,61
Anzahl der Methylgruppen in 1/9-Position:	0	0 x 20,94
Anzahl der Methylgruppen in 2/8-Position:	1	1 x 14,57
Anzahl der Methylgruppen in 3/7-Position:	1	1 x 16,16
Anzahl der Methylgruppen in 4/6-Position:	1	1 x 12,60
Anzahl der ortho-Sustitutionen:	1	1 x 7,27
Anzahl der meta-Sustitutionen:	0	0 x (-0,58)
Anzahl der para-Sustitutionen:	0	0 x (-0,75)
		353,21

Tab. 9-3: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Retentionsindices für sechs Isomere, welche nicht für die Koeffizientenberechnung herangezogen worden sind.

Verbindung	DB 5ms				DB 17ms			
	$RI_S$	$RI_{S,ber}$	$RI_C$	$RI_{C,ber}$	$RI_S$	$RI_{S,ber}$	$RI_C$	$RI_{C,ber}$
17DM	344,46	344,68	337,21	337,49	339,71	339,71	332,41	332,55
27DM	341,13	341,55	333,15	334,39	333,80	333,34	326,93	326,40
37DM	341,20	342,54	333,38	335,30	334,78	334,93	327,83	327,84
34DM	344,00	343,30	336,34	335,92	338,88	338,64	331,65	331,40
267TM	361,96	361,82	352,91	353,55	354,23	353,21	345,90	345,03
346TM	359,42	358,80	350,52	350,66	351,89	351,24	343,75	343,35

Sowohl für die DB5ms als auch für die DB17ms Phase stimmen die vorausgesagten Retentionsindices für die mehrfach methylierten Dibenzothiophene mit den gemessenen hervorragend überein. Die Abweichungen betragen im allgemeinen weniger als eine nominelle Einheit auf der RI-Skala. Unterscheidet sich der gemessene Retentionsindex vom berechneten Wert um 1 RI Einheit, so ergibt sich eine Differenz in der Retentionszeit unter den gewählten Bedingungen von etwa 4 Sekunden. Die Abweichung der berechneten von den gefundenen Retentionswerten liegt im gleichen Rahmen wie für die Verbindungen, welche der Koeffizientenberechnung zu Grunde liegen. So wird die Elutionsreihenfolge der untersuchten sechs Isomere für beide Phasen korrekt vorhergesagt. Auf der DB5ms Phase

beobachtet man allerdings eine Coelution der Isomere 27DMDBT und 37DMDBT, während dies auf Grund der berechneten RI-Werte erwartet wird. Für diese Verbindungen wird jeweils eine Differenz von etwa 1 RI-Einheit vorhergesagt.

Daraus ergibt sich, dass mit Hilfe dieses Inkrementsystems sich Aussagen über das Retentionverhalten unbekannter Verbindungen treffen lassen. Es erreicht eine bessere Übereinstimmung bei der Vorhersage als Systeme, welche Parametern zur Analytgeometrie berücksichtigen [102]. Daher kann es als nützliches Werkzeug für die Identifizierung in komplexen Gemischen dienen. Obwohl weiterhin für eine eindeutige Identifizierung die Synthese der betreffenden Substanz unumgänglich bleibt, können durch das vorgestellte System bei der Identifizierung unbekannter Verbindungen zumindest gewisse Isomere ausgeschlossen werden.

Allerdings wäre ein größerer Datensatz, also mehr Verbindungen mit bekanntem Substitutionsmuster, besonders solche mit 4 oder 5 Alkylkohlenstoffatomen, nötig, um die hier vorgestellten Berechnungen weiter abzusichern.

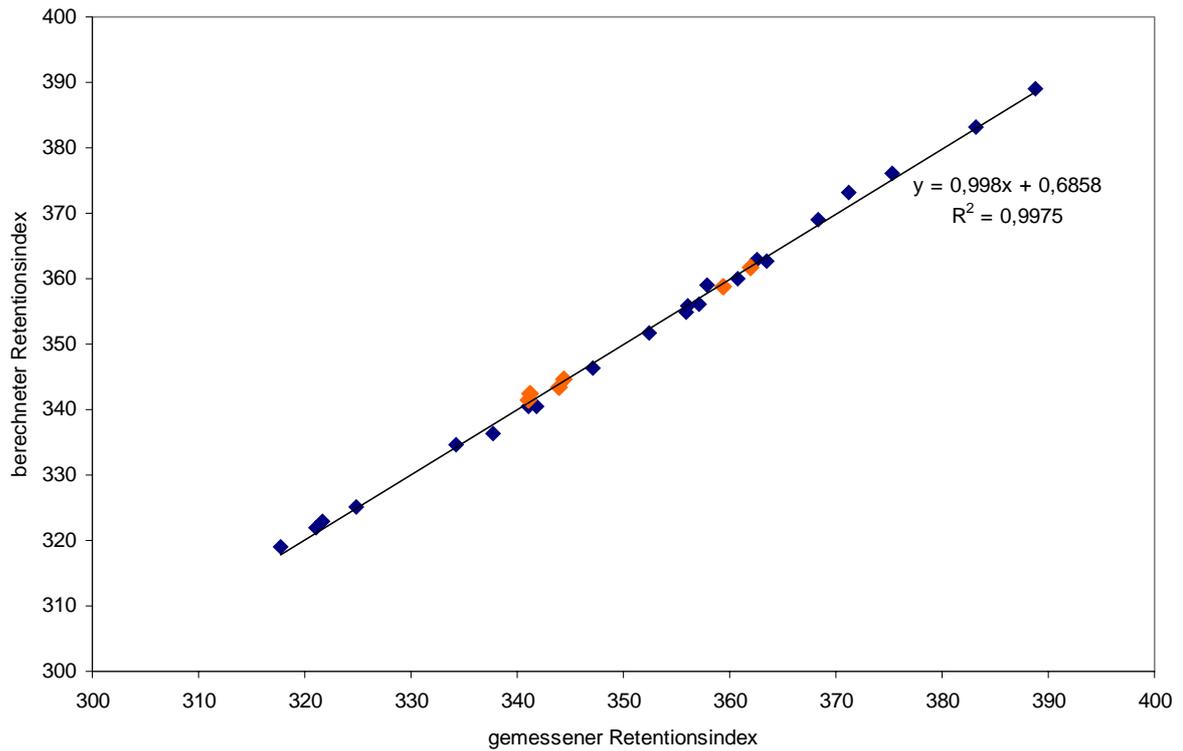


Abb. 9-2: Auftragung der berechneten gegen die gemessenen Retentionsindices  $RI_S$  auf Trennphase DB5ms für dreiundzwanzig methylierte Dibenzothiophene (in blau) sowie den sechs Isomeren aus Tabelle 9-3 (in orange) (entsprechend in den folgenden Abbildungen)

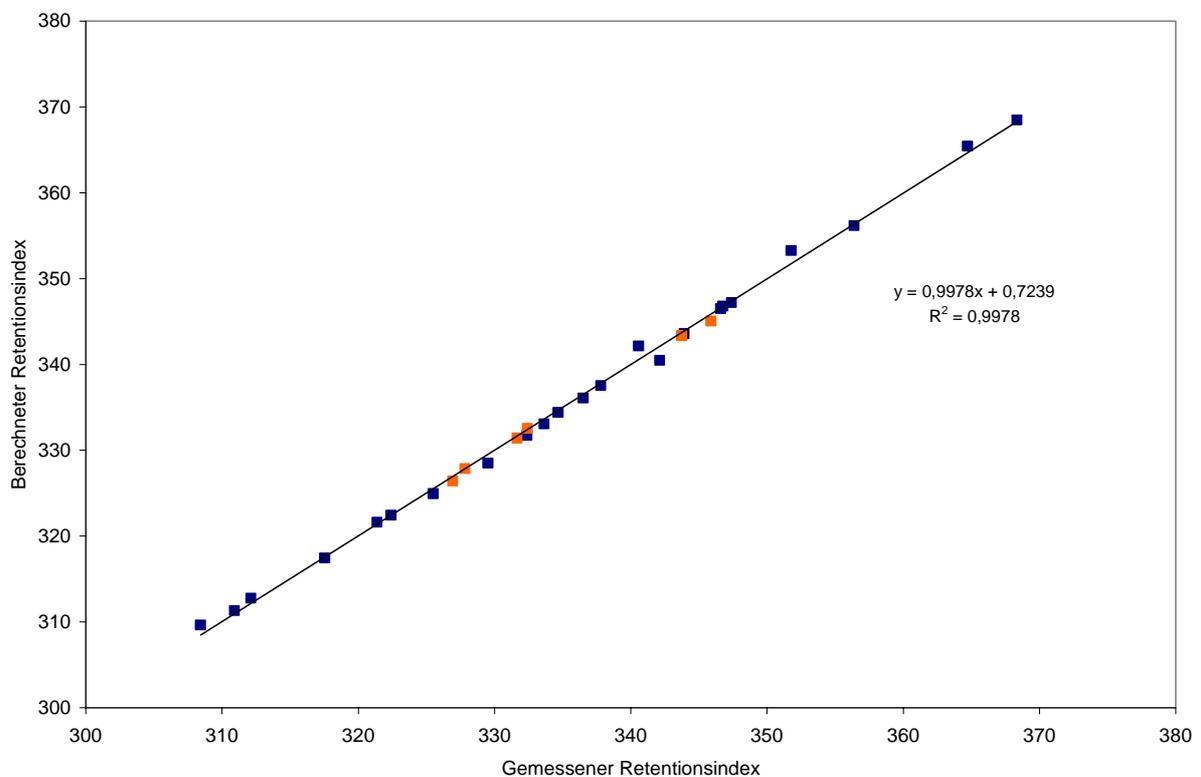


Abb. 9-3: Auftragung der berechneten gegen die gemessenen Retentionsindices  $RI_C$  auf Trennphase DB5ms

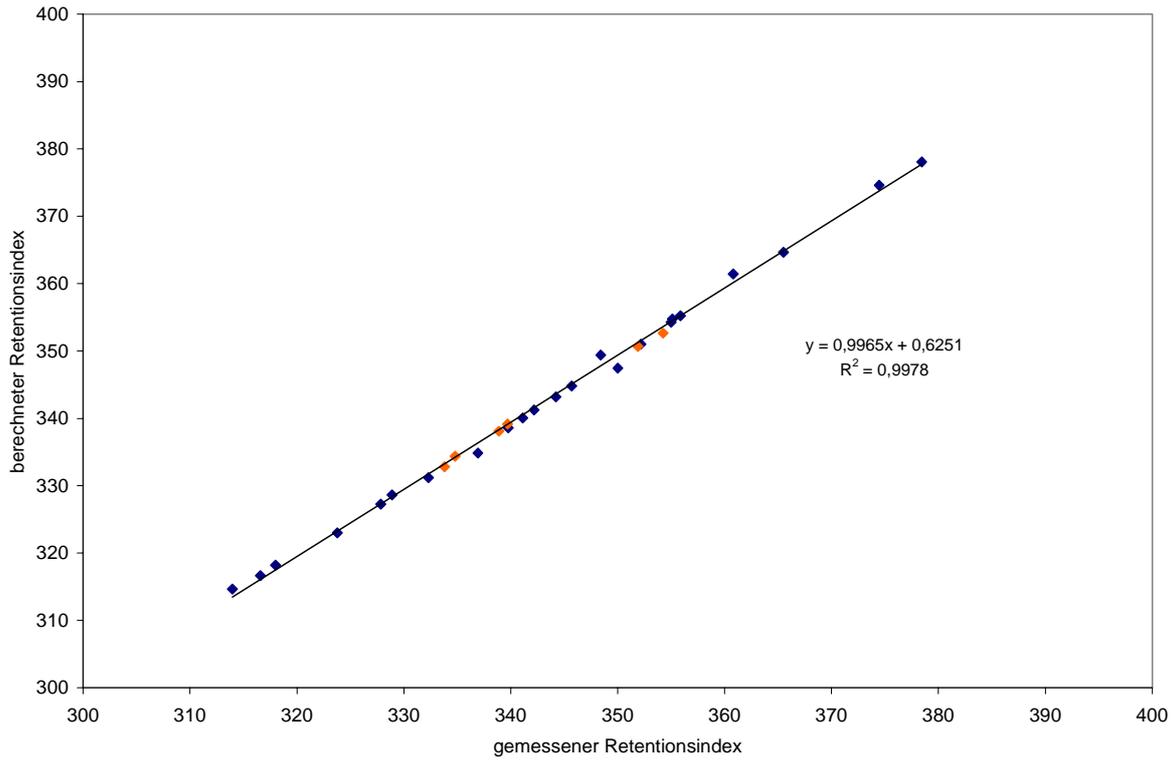


Abb. 9-4: Auftragung der berechneten gegen die gemessenen Retentionsindices  $RI_S$  auf Trennphase DB17ms

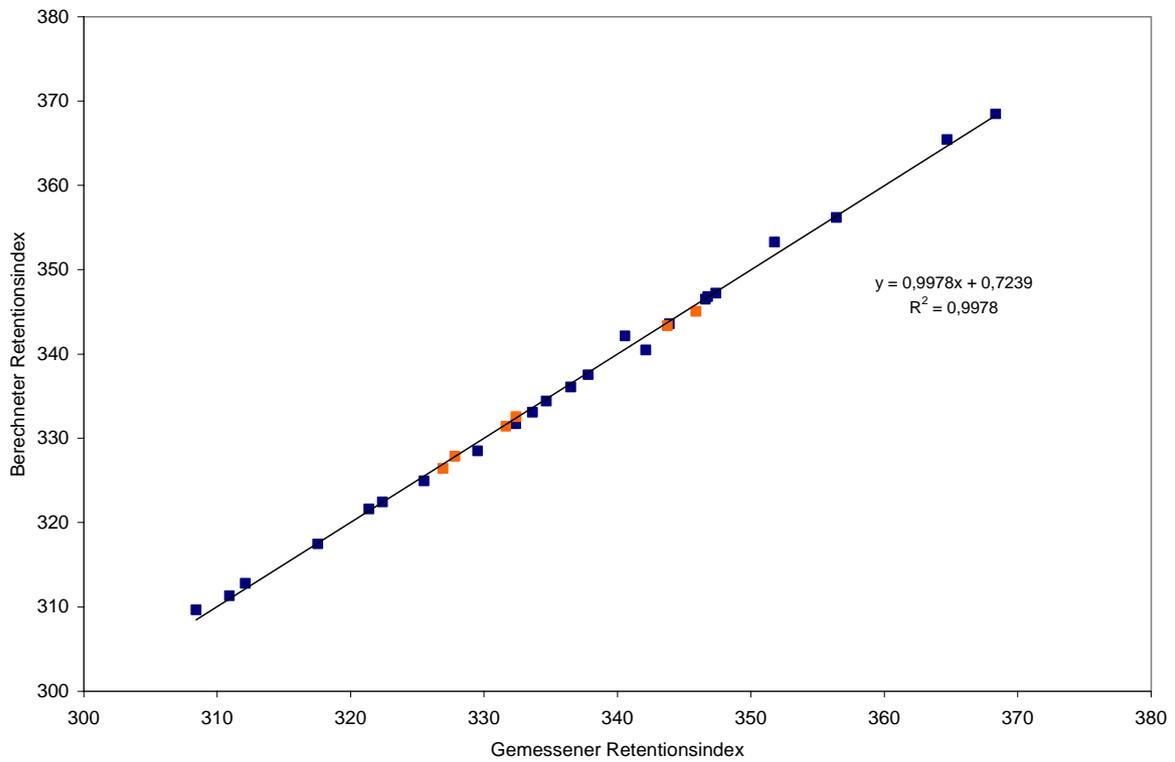


Abb. 9-5: Auftragung der berechneten gegen die gemessenen Retentionsindices  $RI_C$  auf Trennphase DB17ms

### 9.3 Massenspektrometrische Untersuchungen der Alkyldibenzothiophene

Es soll im ersten Abschnitt kurz zusammengefasst werden, was bisher über das durch Elektronenstoß induzierte Fragmentierungsverhalten alkylierter Dibenzothiophene bekannt ist. Anschließend soll näher auf die gefundenen Massenspektren der synthetisierten Verbindungen eingegangen werden.

Während dies für den Grundkörper Dibenzothiophen von *Heiss et al.* untersucht wurde [104], beschäftigten sich *Boberg et al.* mit den Fragmentierungsverhalten mono- und dialkylierter Dibenzothiophene [105]. Das Massenspektrum des Dibenzothiophens ist relativ einfach und weist nur wenige Peaks auf. Die Abspaltung des Schwefels ( $M^+ - S$ ,  $m/z=152$ ) ist nur wenig begünstigt, was auf die starke Bindung des Schwefels im planaren Konjugationssystem zurückzuführen ist. Weiterhin ist die Abspaltung von CS und einem Wasserstoff beobachtbar ( $m/z=139$ ), welche auf zwei Wegen erfolgen kann: Nach Verlust des Wasserstoffs (vermutlich aus der o-Stellung zum Schwefel) wird CS eliminiert, die Eliminierungen sind aber auch in umgekehrter Reihenfolge möglich.

Eine charakteristische Fragmentierung der Mono- und Dialkyldibenzothiophene ist die  $\beta$ -Spaltung, welche zu Benzylkationen führt (Abbildung 9-6, oben). Bei dem abgespaltenen Rest handelt es sich oft um Wasserstoff, so dass der  $[M^+ - 1]$ -Peak die zweithöchste Intensität besitzt. Die Fragmentationen weisen eine hohe Stabilität auf, da die positive Ladung über das aromatische System delokalisiert werden kann. Die dabei entstehenden Sulfoniumionen tragen besonders zur Stabilität bei. Zudem ist eine Umlagerung der Benzylionen zu Tropyliumkationen möglich.

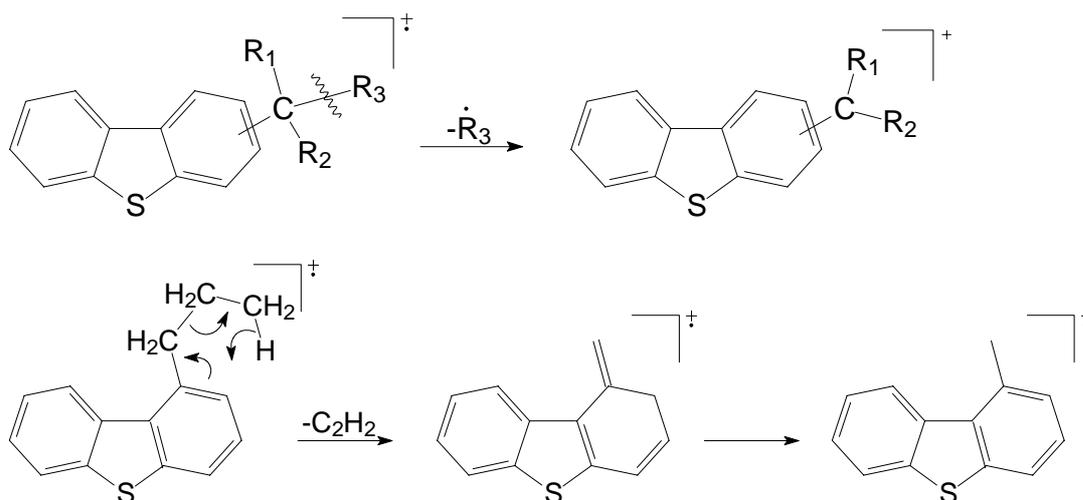


Abb. 9-6: Zerfallreaktionen alkylierter Dibenzothiophene: oben  $\beta$ -Spaltung; unten McLafferty-Umlagerung.

Weiterhin findet man bei Alkyl-DBTs mit einem Rest mit mehr als 2 C-Atomen eine McLafferty-Umlagerung statt. Sie ist bei den Propylverbindungen noch wenig ausgeprägt, gewinnt aber bei unverzweigten Butyl- und Pentylsubstituenten an Bedeutung. Dies gilt besonders bei den 1- und 4-Isomeren gegenüber den 2- und 3-Isomeren.

Sowohl für Mono- wie für Dimethyldibenzothiophene ist der Molekülionenpeak der Basispeak. Als Fragmentierungen treten Verlust eines Wasserstoffs an einer Methylgruppe auf ( $M^+ - H$ ,  $\beta$ -Spaltung), daneben Abspaltung einer Methylgruppe ( $M^+ - CH_3$ ). Dabei ist bei Isomeren mit zwei Methylgruppen an einem Ring die  $\beta$ -Spaltung deutlich geringer ausgeprägt als bei Isomeren mit Methylgruppen an verschiedenen Ringen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit Hilfe der massenspektrometrischen Analyse zwar keine Angaben über das exakte Substitutionsmuster getroffen werden können. Jedoch lassen sich Aussagen darüber machen, die zur Unterscheidung von Isomeren dienen. Bei der Identifizierung lassen sich somit eine Vielzahl von Isomeren ausschliessen. So können auf Grund des Fragmentierungsmusters über unterschiedliche Intensitätsverhältnisse mono- von dialkylierten Vertretern unterschieden werden. Ebenso lassen sich Aussagen über das Verzweigungsmuster der Alkylgruppen machen. So kann man  $\alpha$ -verzweigte Seitenketten von  $\beta$ -verzweigten oder unverzweigten unterscheiden.

Tab. 9-4: Gemessene Massenspektren einiger C<sub>2</sub>- bis C<sub>5</sub>-DBTs.<sup>13</sup> Die Masse des Basispeaks ist fett gedruckt.

Verbindung	m/z (Intensität in %)
46DMDBT	213 (20), <b>212</b> (100), 211 (46), 197 (22)
146TMDBT	227 (16), <b>226</b> (100), 225 (20), 212 (10), 211 (50)
148TMDBT	227 (20), <b>226</b> (100), 225 (20), 212 (10), 211 (45)
246TMDBT	227 (19), <b>226</b> (100), 225 (27), 211 (50), 209 (10)
346TMDBT	227 (20), <b>226</b> (100), 225 (30), 212 (10), 211 (45)
267TMDBT	227 (21), <b>226</b> (100), 225 (23), 212 (8), 211 (55)
4E6MDBT	227 (13), 226 (78), 212 (17), <b>211</b> (100), 178 (11)
1468TeMDBT	241 (19), <b>240</b> (100), 239 (17), 226 (10), 225 (60), 208 (8)
2468TeMDBT	241 (20), <b>240</b> (100), 239 (20), 226 (10), 225 (58), 208 (8)
2467TeMDBT	241 (23), <b>240</b> (100), 239 (18), 226 (13), 225 (62), 208 (11)
1368TeMDBT	241 (20), <b>240</b> (100), 239 (17), 225 (68), 223 (10), 208 (12)
24DM6EDBT	241 (11), 240 (69), 226 (16), <b>225</b> (100), 209 (12), 208 (10)
46DEDBT	241 (15), 240 (89), 226 (27), <b>225</b> (100), 210 (22)
24DM6PDBT	255 (21), <b>254</b> (100), 226 (84), 225 (19)

<sup>13</sup> Zur Bestimmung der Intensitäten wird das Massenspektrum am Peakmaximum aus dem GC-MS Chromatogramm herangezogen. Die Unsicherheit beträgt dabei mindestens 10 Einheiten auf der Intensitätsskala. Siehe dazu auch unter Kapitel 9.3.6.

### 9.3.1 Trimethyldibenzothiophene

Bei den hier untersuchten trimethylierten Dibenzothiophenen handelt es sich um strukturell sehr ähnliche Isomere, mit jeweils zwei Methylgruppen an einem und der dritten an dem zweiten Ring. Daneben ist mindestens eine 4- beziehungsweise 6-Position substituiert. Demzufolge ähneln sich auch die Massenspektren dieser Verbindungen. Der Molekülionenpeak  $m/z$  226 weist die höchste Stabilität auf. Als Fragmentierungen treten Methylverlust ( $M^+ - CH_3$ ,  $m/z = 211$ ) und Wasserstoffeliminierung ( $M^+ - H$ ,  $m/z = 225$ ) auf, die auftretenden Intensitäten sind einander recht ähnlich. Der Peak  $m/z = 212$  stellt den Isotopenpeak des ersteren dar.

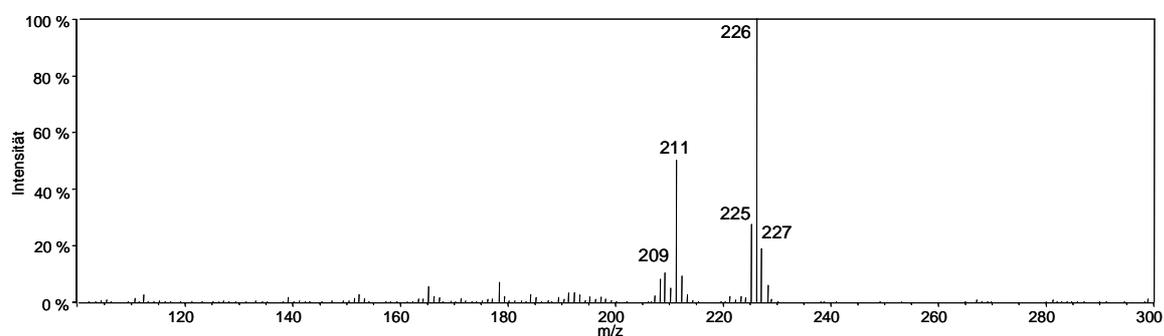


Abb. 9-7: Massenspektrum des 2,4,6-Trimethyldibenzothiophens

### 9.3.2 Tetramethyldibenzothiophene

Die analysierten Tetramethyldibenzothiophene sind sich insofern recht ähnlich, da sich an jedem Ring einer Verbindung zwei Methylgruppen befinden. Der Molekülionenpeak ist jeweils auch der Basispeak und besitzt die höchste Intensität. Es treten wie bei den trimethylierten Vertretern Methylverlust ( $M^+ - CH_3$ ,  $m/z$  225) und Wasserstoffeliminierung ( $M^+ - H$ ,  $m/z$  239) auf, wobei die auftretenden Intensitäten wiederum ähnlich sind. Weitere Peaks geringer Intensität sind  $m/z$  208, welcher sich wieder als Eliminierung von Schwefel ( $M^+ - S$ ) deuten lässt.

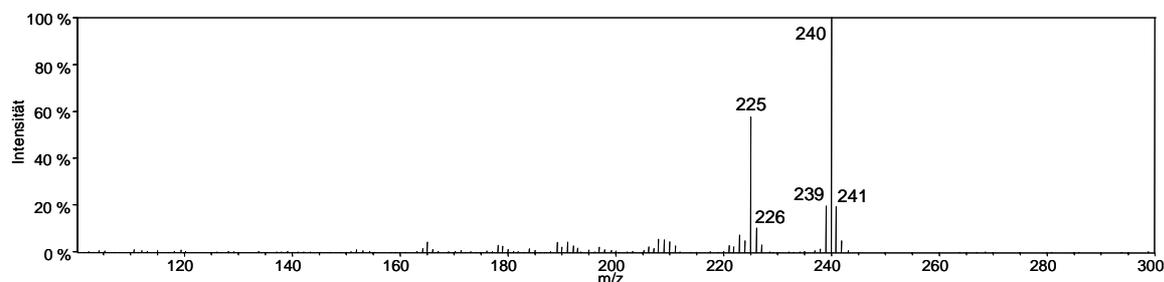


Abb. 9-8: Massenspektrum des 2,4,6,8-Tetramethyldibenzothiophens

### 9.3.3 4-Ethyl-6-methyldibenzothiophen

Das 4-Ethyl-6-methyldibenzothiophen lässt sich von den Trimethyldibenzothiophenen unterscheiden, da hier der Molekülionenpeak nicht den Basispeak bildet. Obwohl der Molekülionenpeak ebenfalls eine hohe Stabilität aufweist, stellt der Fragmentionenpeak  $m/z$  211 [ $M^+ - CH_3$ ], welcher durch  $\beta$ -Spaltung an der Ethylgruppe entsteht, den Basispeak dar. Der Basispeak lässt sich auch als umgelagertes Tropyliumion charakterisieren. Der Peak  $m/z$  212 wird als dessen Isotopenpeak gedeutet. Bei der  $\beta$ -Spaltung ist der Verlust der Methylgruppe (aus der Ethylgruppe) gegenüber der Abspaltung eines benzylichen Wasserstoffs stark begünstigt. Der Peak [ $M^+ - H$ ] ist im Vergleich zu ausschließlich methylierten Dibenzothiophenen nur sehr wenig ausgeprägt.

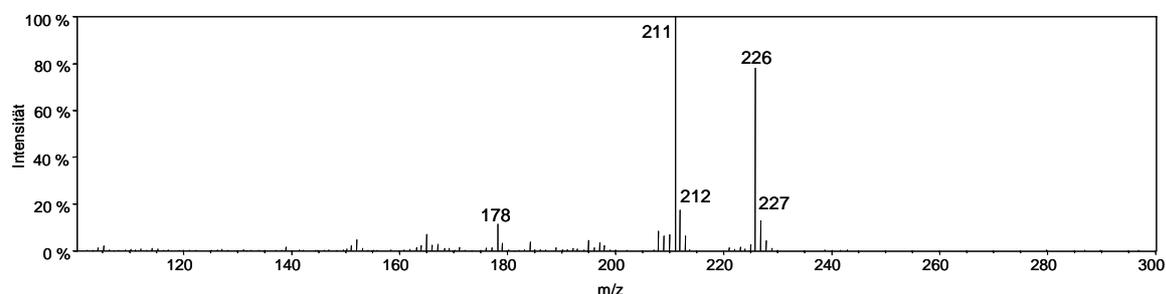


Abb. 9-9: Massenspektrum des 4-Ethyl-6-methyldibenzothiophens

### 9.3.4 2,4-Dimethyl-6-ethyldibenzothiophen

Das Massenspektrum des 2,4-Dimethyl-6-ethyldibenzothiophens unterscheidet sich deutlich von denen der Tetramethyldibenzothiophene. Durch die hohe Stabilität des Benzylkations nach Abspaltung einer Methylgruppe ist dieses Fragmention  $m/z$  225 der Basispeak. Der Molekülionenpeak zeigt nur etwa 70 % dieser Intensität. Ebenfalls sind die Isotopenpeaks in erwarteter Intensität vorhanden. Der Peak  $m/z$  208 deutet möglicherweise auf eine direkte Eliminierung des Schwefels hin. Daneben zeigt auch der Peak bei  $m/z$  209 noch recht hohe Intensität, kann aber nicht zugeordnet werden. Die Abspaltung eines Wasserstoffs aus dem Molekülion [ $M^+ - H$ ] wird dagegen kaum beobachtet.

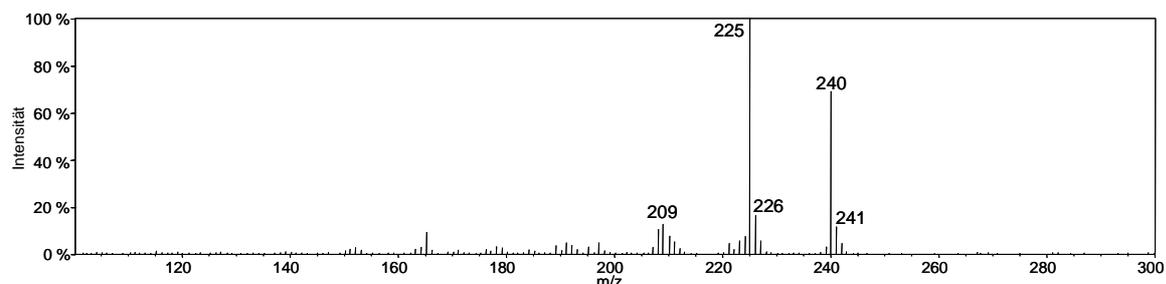


Abb. 9-10: Massenspektrum des 2,4-Dimethyl-6-ethyldibenzothiophens

### 9.3.5 4,6-Diethyldibenzothiophen

Das 4,6-Diethyldibenzothiophen zeigt ebenfalls ein zu erwartendes Fragmentierungsmuster. Erkennbar ist die zweifache  $\beta$ -Spaltung, bei der nacheinander die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der beiden Ethylgruppen abgespalten werden. Dabei ist der Verlust der zweiten Methylgruppe deutlich weniger stark ausgeprägt.  $m/z$  225 stellt den Basispeak dar, der sich auch als umgelagertes Tropyliumion charakterisieren lässt. Der Molekülionenpeak erreicht jedoch eine ähnlich hohe Intensität.

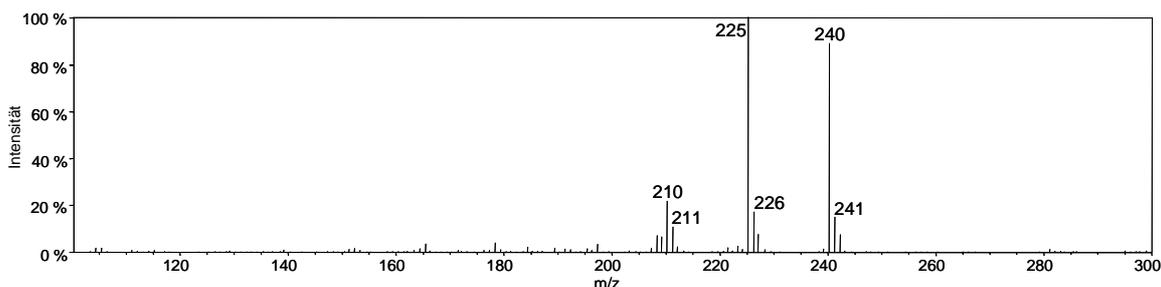


Abb. 9-11: Massenspektrum des 4,6-Diethyldibenzothiophens

### 9.3.6 2,4-Dimethyl-6-propyldibenzothiophen

Die wichtigste Fragmentierung ist auch hier die  $\beta$ -Spaltung, bei der nach Abspaltung einer Ethylgruppe das Fragment  $m/z$  225 verbleibt. Überraschend ist hierbei die hohe Stabilität des Molekülions, welcher den Basispeak darstellt. Das Fragment  $m/z$  226 kann als Isotopenpeak des Fragments 225, aber auch als Fragmentation einer McLafferty-Umlagerung gedeutet werden. Letztere ist jedoch wie erwartet nur in geringen Maße ausgeprägt. Eine  $\beta$ -Spaltung unter Wasserstoffverlust (z.B. von einer Methylgruppe) wird jedoch nicht gefunden.

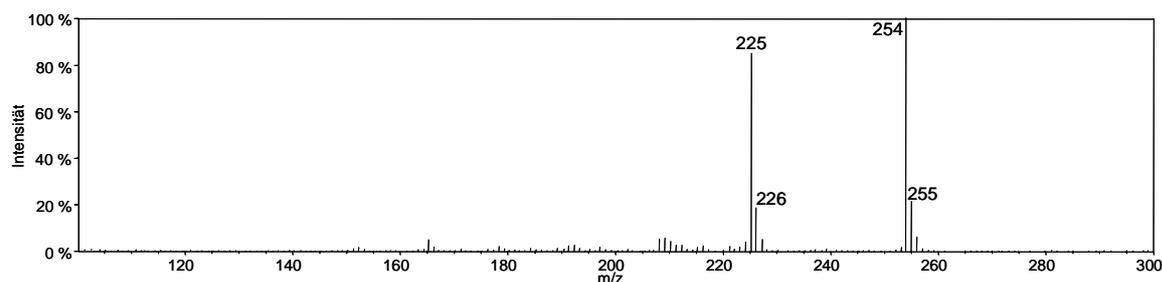


Abb. 9-12: Massenspektrum des 2,4-Dimethyl-6-propyldibenzothiophens

### 9.3.7 Genauigkeit der Intensitätsmessung am GC-MS

Im folgenden wird an einem typischen Beispiel gezeigt, wie hoch die Reproduzierbarkeit bei den zuvor besprochenen Massenspektren bezüglich der Genauigkeit der Intensitätsmessung ist. Daraus lässt sich dann der Fehler für die Intensitätsverhältnisse der auftretenden Ionen einschätzen, welche zur Identifizierung von Verbindungen herangezogen werden sollen. Dazu soll zum einen das Verhalten der charakteristischen Ionen einer Referenzverbindung über deren Elutionsbereich betrachtet werden. Bei der im folgenden betrachteten Substanz handelt es sich um das 4,6-Diethyldibenzothiophen, da es sich um eine Verbindung handelt, die zwei Ionen von ähnlicher Intensität aufweist. In Abbildung 9-13 ist (in blau) das Peakprofil im Totalionenstrom dargestellt. Die Verbindung eluiert in dem hier gezeigten Beispiel mit einer Retentionszeit von 19,62 min innerhalb von 4 Sekunden. Insgesamt kann während neun einzelner Scanevents die untersuchte Verbindung detektiert werden, wobei allerdings die Massenspektren aus dem ersten und letzten Scan von dem Untergrundsignal stark überlagert werden. Gleichzeitig sind die relativen Intensitäten der wichtigsten Fragmente, des Molekülions ( $m/z$  240) und des Fragmentions nach  $\beta$ -Spaltung ( $m/z$  225) zueinander gezeigt. Wie an diesem Beispiel deutlich wird, ist das gefundene Intensitätsverhältnis nicht über den Elutionsbereich der Verbindung konstant, sondern deutlichen Schwankungen unterworfen ist. So findet man vereinzelt auch Veränderungen, welches der beiden Ionen den Basispeak darstellt.

Es lässt sich auch kein eindeutiger Trend herauslesen, der sich mit der Menge an Ionen zu dem jeweiligen Scanzeitpunkt korrelieren ließe. Bei den Massenspektren, die am Peakmaximum gefunden werden (Scan 4-6), ist die Reproduzierbarkeit vergleichsweise noch am besten, doch muss auch hier mit Differenzen in der Intensität von 10 % gerechnet werden.

Das Ergebnis aus diesem Phänomen deckt sich auch mit anderen Beobachtungen, welche bei der Analyse mit dem verwendeten GC-MS System gemacht wurden. So treten Schwankungen von vergleichbarer Größenordnung auch bei aufeinanderfolgenden Messungen auf. Ebenso kann es bei der Messung von Realproben vorkommen, dass die Analytverbindung in stark unterschiedlichen Konzentrationen vorliegen, wobei ebenfalls Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen im Vergleich zu der Referenzsubstanz beobachtet werden.

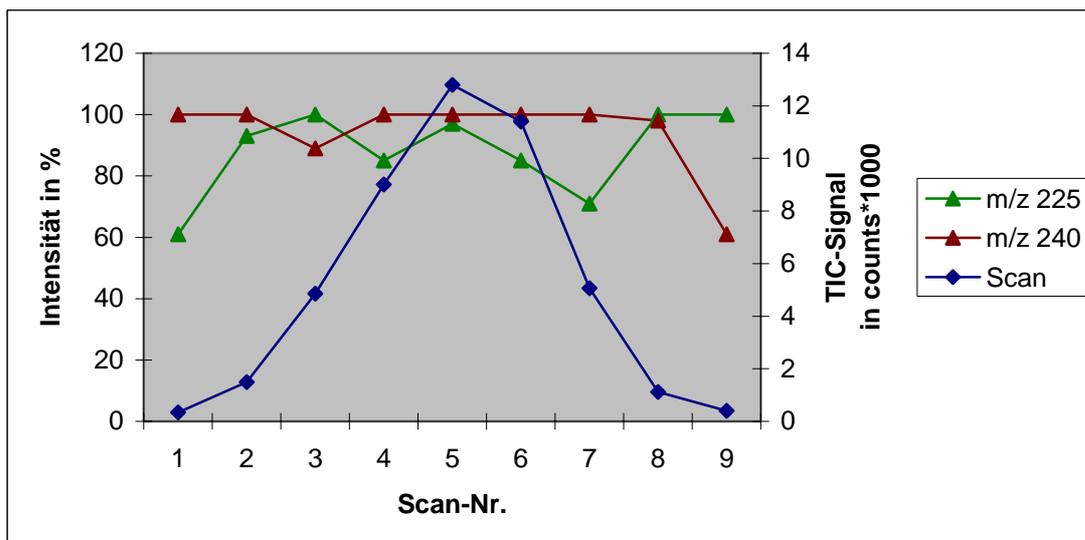


Abb. 9-13: Gemessene Ionenintensitäten von 4,6-Diethyldibenzothiophen.

## 9.4 Zusammenfassung

Massenspektren können keine Aufschlüsse über das exakte Substitutionsmuster geben. Sie geben jedoch Hinweise auf die Art der möglichen Substituenten. So lassen sich Dibenzothiophene, welche ausschließlich Methylgruppen tragen, in den meisten Fällen von den ethylierten oder Dibenzothiophenen mit noch größeren Alkylgruppen unterscheiden. Bei den polymethylierten Verbindungen ist der Molekülionenpeak der Basispeak, ist jedoch eine Ethylgruppe vorhanden, ist das Fragmentation nach  $\beta$ -Spaltung der Basispeak. Dies lässt sich auch durch Umlagerung zu einem stabilen Tropyliumion erklären. Bei höheren Gruppen tritt dann auch Verlust größerer Reste auf, da jeweils die  $\beta$ -Spaltung bevorzugt wird. Kommt eine Propylgruppe vor, wird eine Ethylgruppe abgespalten.

Dies lässt sich auch aus dem Elutionsverhalten dieser Verbindungen auf unpolaren GC-Phasen ablesen, da Ethyl- und Propylverbindungen zu Beginn des Retentionszeitbereiches einer Isomerengruppe eluieren.

## 10 Untersuchung von Realproben

In den ersten Abschnitten dieses Kapitels werden zunächst die Ergebnisse vorgestellt, welche bei der Untersuchung von zwölf kommerziellen Dieselölproben gewonnen wurden. Da die Senkung des gesetzlich zulässigen Schwefelgehaltes neben den Konzentrationen auch das Muster der polycyclischen aromatischen Schwefelheterocyclen beeinflusst, sollen diese Proben in erster Linie im Hinblick auf das Muster dieser Verbindungen in den Dieselölen untersucht werden. Die zu erwartenden geringen Konzentrationen in den entschwefelten Proben machen eine Abtrennung der PASH von den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen nötig, diese soll nach den in Kapitel 5 beschriebenen Analysengang erfolgen.

Die Ergebnisse der Abschnitte 10.1 bis 10.7 sind bereits veröffentlicht worden [106].

### 10.1 Proben

Bei den Proben handelt es sich um käufliche Dieselöle, welche überwiegend an Tankstellen in Münster erworben wurden. Von jeder Probe werden etwa 50 bis 100 mL in ein verschließbares Sovirellglas überführt. Eine Probe stammt aus dem Jahr 1994 und war noch in der Arbeitsgruppe vorhanden. Bei einer Probe handelt es sich um einen Schiffsdiesel, der im Jahr 2001 am Hafen in Münster genommen wurde. Da die gesetzlichen Beschränkungen nicht für die in der Schifffahrt verwendeten Treibstoffe gelten, tragen die von Schiffen abgegebenen Emissionen im zunehmenden Maße zur Gesamtfreisetzung bei. Bei der hier untersuchten und für Binnenschiffe bestimmte Probe handelt es sich aber um eine leichtere Fraktion als die von Hochseeschiffen verwendeten. Sechs weitere Dieselproben wurden in Münster im Jahr 2001 an verschiedenen – sowohl Marken- als auch freien – Tankstellen erworben, drei weitere im selben Jahr in Schweden, Dänemark und Luxemburg. Bei der letzten Probe handelt es sich um ein Dieselöl aus dem Jahr 2000, welcher von der spanischen Raffinerie Repsol Petróleo (Madrid) gespendet wurde.

Tab. 10-1: Untersuchte Proben der ersten Analysenserie

	Ort	Jahr
Diesel 1	Münster	1994
Diesel 2	Münster	2001
Diesel 3	Münster	2001
Diesel 4	Münster	2001
Diesel 5	Münster	2001
Diesel 6	Münster	2001
Diesel 7	Münster	2001
Diesel 8	Haltern	2001
Dänemark		2001
Schweden		2001
Luxemburg		2001
Spanien	Madrid	2000

## 10.2 Probenaufarbeitung – Isolierung der PASH-Fraktion

Ausgehend von der in Kapitel 5 entwickelten Methode werden die zwölf Dieselölproben aufgearbeitet. Dazu werden jeweils 200 µL des Dieselöls und 10 µL einer Lösung von 9,85 mg 2-Fluordibenzothiophen als interner Standard auf eine Schwerkraftsäule gefüllt mit 5 g konditioniertem Aluminiumoxid<sup>14</sup> gegeben. Der Innendurchmesser der Säule beträgt 8 mm, die Höhe der stationären Phase 80 mm.

Zunächst wird die Fraktion der Aliphaten mit 40 mL Cyclohexan eluiert, anschließend mit 50 mL eines Gemisches von Cyclohexan/Dichlormethan (3:1 v/v) die Aromatenfraktion. Letztere wird am Rotationsverdampfer auf etwa 5 bis 10 mL eingengt und schließlich in einem auf 40 °C temperierten Wasserbad mit Hilfe eines darübergeleiteten Stickstoffstromes auf ein Volumen von 250 bis 500 µL gebracht.

Die Isolierung der PASH-Fraktion erfolgt schließlich auf der Pd-ACDA-Phase. Dazu wird die gesamte Probe vollständig injiziert und die PAH-Fraktion zunächst mit einem Laufmittelgemisch aus Cyclohexan/Dichlormethan (7:3 v/v) bei einer Flussrate von 1 mL/min eluiert. Nach ca. 8 min ist die Abtrennung der PAH-Fraktion beendet, und die Vorlage wird gewechselt. Durch Zugabe von etwa 0,3 % Isopropanol zur mobilen Phase erfolgt die Elution der PASH-Fraktion innerhalb weiterer 25 Minuten.

Die PASH-Fraktion wird durch Verdampfung wie oben beschrieben anschließend auf ein Endvolumen von etwa 1 mL eingengt. Die erhaltenen Fraktionen werden dann gaschromatographisch untersucht.

<sup>14</sup> Zur Einstellung eines konstanten Wassergehaltes wird das Aluminiumoxid konditioniert, indem es für 12 Stunden auf 450 °C erhitzt, nach dem Abkühlen mit 5 % (v/v) Wasser versetzt und für mindestens 12 Stunden bei 155 °C im Trockenschrank aufbewahrt wird.

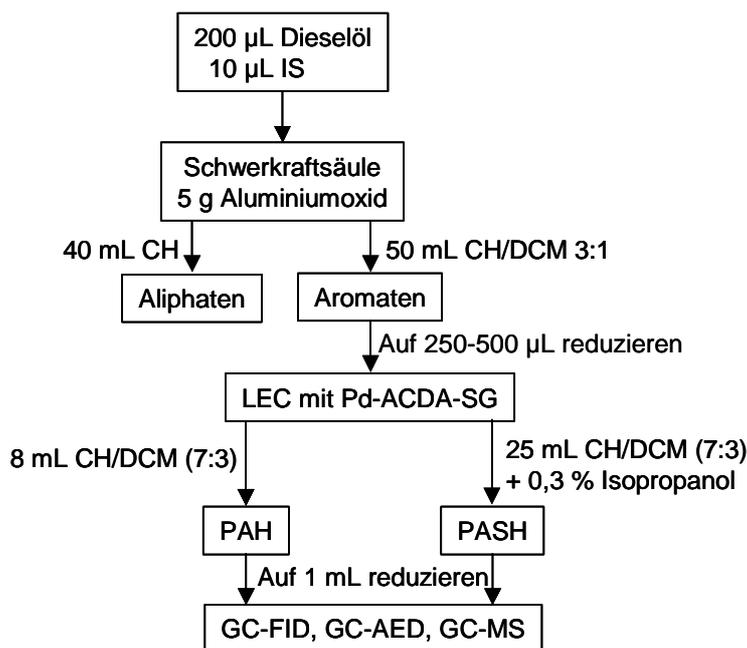


Abb. 10-1: Schematische Darstellung der Probenaufarbeitung.

### 10.3 Quantifizierung

Die Identifizierung der individuellen Verbindungen in den PASH Fraktionen erfolgt durch Retentionszeitvergleich mit Standardverbindungen sowie über Vergleich der massenspektrometrischen Daten. Zur Quantifizierung wird der schwefelselektive Modus am GC-AED bei 181 nm herangezogen, die Berechnung der Analytkonzentrationen ergibt sich dann aus der bekannten Menge an internen Standard, welcher vor der Aufarbeitung jeder Probe zugesetzt wird (siehe Kapitel 5.3)

Zu den Verbindungen, welche quantifiziert werden sollen, gehören neben dem Grundkörper Dibenzothiophen das 4MDBT, 46DMDBT und 4E6MDBT, welche zu den prominentesten Vertretern ihrer Isomerengruppe gehören. Außerdem markierten die Retentionszeiten diese Verbindungen jeweils den Beginn des „Elutionsfensters“ der dazugehörenden Isomerengruppe. Daneben lassen sich eine Reihe weiterer alkylierter Vertreter erkennen, welche durch die massenspektrometrische Analyse zu einer Isomerengruppe zuordnen werden können. Da hier zunächst ein Mustervergleich aufgestellt werden soll, werden die Gesamtkonzentrationen jeder Gruppe mit unterschiedlichem Alkylierungsgrad durch Summation der zugehörigen Einzelverbindungen erhalten. So erkennt man in den Chromatogrammen, dass der fluorierte Standard 2FDBT bei 16,95 min vor dem Grundkörper DBT (17,21 min) eluiert, gefolgt von 4MDBT und den übrigen drei Monomethyldibenzothiophenen. Diese eluieren in zwei Peaks, da das 2MDBT

und 3MDBT unter den gewählten chromatographischen Bedingungen (GC-Phase ist DB5) coeluieren. Peaks beginnend mit 46DMDBT bei 18,39 min bis ausschließlich 4E6MDBT (20,60 min) werden zur Gruppe der C<sub>2</sub>DBT zugeordnet. Ab 4E6MDBT werden dann die übrigen Verbindungen bis Minute 23,0 zur Klasse der C<sub>3</sub>+DBT zusammengefasst.

Peaks mit einer höheren Retentionszeit als 23,0 min werden nicht für die Bestimmung berücksichtigt, da eine reproduzierbare Integration durch ihre geringen Peakhöhen verhindert wird. Dies hat zur Folge, dass ein systematischer Minderbefund für den Gesamtschwefelgehalt in Kauf genommen werden muss. Zusätzlich werden zur Bestimmung des Gesamtgehaltes alle Peaks bis Minute 23,0 integriert.

Die Schwefelgehalte (in mg/L), welche sich für die identifizierten Verbindungen und die Isomerengruppen der zwölf Proben ergeben, sind in Tabelle 10.2 aufgeführt. Diese errechnen sich, indem die gefundenen Mengen auf das eingesetzte Probenvolumen von 200 µL bezogen werden. Zur Bestimmung der Gesamtkonzentration einer identifizierten Verbindung oder Isomerengruppe müssen dann die Molmassen dieser Verbindungen berücksichtigt werden. Für die Gruppen der Benzothiophene sowie der C<sub>3</sub>+DBTs ist dies wegen der nicht einheitlichen Molmasse nicht mehr möglich. Die Konzentrationen der Verbindungen finden sich ebenfalls in Tabelle 10-2 und sind in Klammern aufgeführt.

Tab. 10-2: Konzentrationen in mg/L (n.n.: nicht nachweisbar)

Nr.	Probe	S(BTs)	S(DBT)	S(C1-DBT)	davon S(4MDBT)	S(C2-DBT)	davon S(46DM-DBT)	S(C3+-DBT)	davon S(4E6M-DBT)
Diesel von 1994 und Schiffsdiesel (2001)									
1	Diesel 1	160,0	31,8 (182,8)	100,0 (618,5)	54,1 (334,6)	155,7 (1031,1)	21,6 (143,0)	170,7	20,6 (145,4)
2	Diesel 2	88,1	14,7 (84,5)	66,4 (410,7)	37,1 (229,5)	107,9 (714,5)	12,1 (80,1)	126,1	12,4 (87,5)
Deutsche Diesel von 2001									
3	Diesel 3	8,2	2,1 (12,1)	14,1 (87,2)	10,9 (67,4)	29,4 (194,7)	9,2 (60,9)	28,1	4,5 (31,8)
4	Diesel 4	8,7	1,0 (5,7)	12,2 (75,5)	8,0 (49,5)	25,9 (171,5)	8,9 (58,9)	44,1	4,8 (33,9)
5	Diesel 5	6,6	1,1 (6,3)	12,2 (75,5)	9,5 (58,8)	39,9 (264,2)	11,4 (75,5)	64,0	7,2 (50,8)
6	Diesel 6	6,2	1,5 (8,6)	15,0 (92,8)	12,1 (74,8)	59,2 (392,0)	17,4 (115,2)	92,6	10,9 (77,0)
7	Diesel 7	2,4	0,3 (1,7)	5,1 (31,5)	0,6 (3,7)	11,3 (74,8)	3,6 (23,8)	10,1	1,1 (7,8)
8	Diesel 8	11,6	1,1 (6,3)	7,5 (46,4)	5,5 (34,0)	23,1 (153,0)	8,8 (58,3)	37,8	4,8 (33,9)
Europäische Diesel von 2000 und 2001									
9	Dänemark	n.n.	n.n.	6,0 (37,1)	4,2 (26,0)	28,9 (191,4)	13,5 (89,4)	42,5	7,4 (52,2)
10	Schweden	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
11	Luxemburg	7,5	1,0 (5,7)	8,6 (53,2)	5,8 (35,9)	48,1 (318,5)	20,0 (132,4)	85,8	10,8 (76,2)
12	Spanien	n.n.	n.n.	0,7 (4,3)	n.n.	2,7 (17,9)	1,6 (10,6)	6,2	0,5 (3,5)

## 10.4 Ergebnisse

Abbildung 10-2 zeigt die am GC-AED aufgenommenen Chromatogramme der isolierten PASH-Fractionen zweier Dieselöle im schwefel- und kohlenstoffselektiven Modus. Die beiden elementselektiven Spuren der Dieselölproben lassen sich nahezu deckungsgleich übereinanderlegen, was die Effizienz der Fraktionierung zeigt, da kaum schwefelfreie PAH in die PASH-Fraktion gelangt sind.

Bei den Proben handelt es sich zum einen um den Diesel Nr. 1 aus dem Jahr 1994, welcher den höchsten Schwefelgehalt aufweist, sowie um Diesel Nr. 11, der das typische Muster der Proben aus dem Jahr 2001 zeigt, auf das im folgenden näher eingegangen wird.

Wie man im oberen Chromatogramm (Abbildung 10-2A) sieht, eluieren zunächst die alkylierten Benzothiophene beginnend mit den Monomethylbenzothiophenen mit einer Retentionszeit von etwa 11 min, gefolgt von den höher alkylierten Benzothiophenen. Daran schliessen sich der interne Standard (IS), das Dibenzothiophen sowie die C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>DBTs an. Ab einer Retentionszeit von 25 min erkennt man eine Reihe von Verbindungen, welche ausschließlich auf der Kohlenstoffspur detektiert werden. Bei diesen handelt es sich nach

Retentionszeitvergleich um langkettige n-Alkane, welche nicht vollständig abgetrennt werden konnten.

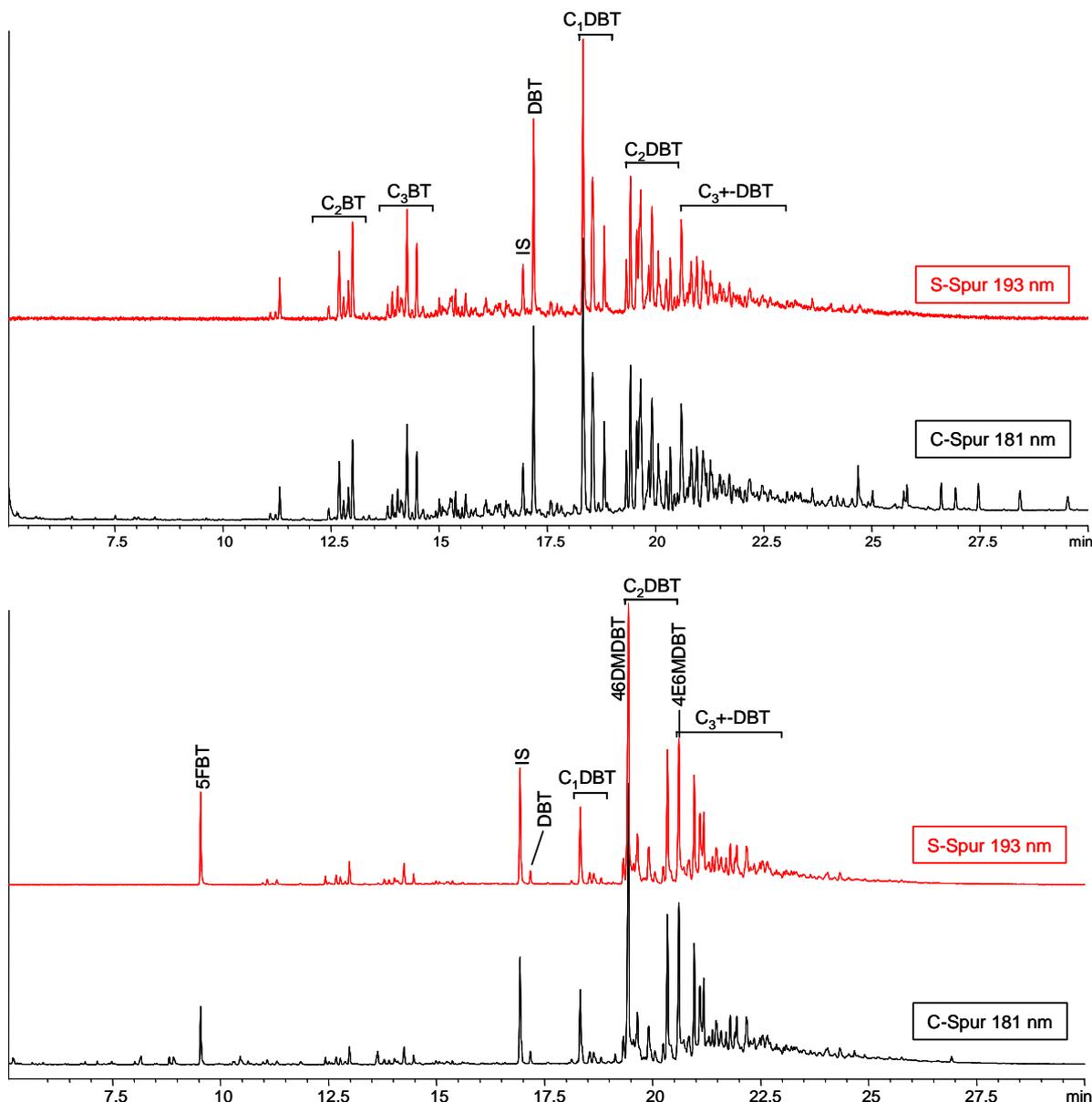


Abb. 10-2A (oben): GC-AED Chromatogramm der PASH Fraktion des Diesel 1 in **schwefelselektiven** und (darunter) kohlenstoffselektiven Modus. Methode **AED1**.

Abb. 10-2B (unten): GC-AED Chromatogramm der PASH Fraktion des Diesels 11 (Luxemburg) in **schwefelselektiven** und (darunter) kohlenstoffselektiven Modus. Methode **AED1**. Die Chromatogramme zeigen der besseren Übersicht halber den Bereich von 5 bis 30 Minuten.

Aus dem zweiten Chromatogramm (Abbildung 10-2B) kann man entnehmen, dass hier der Gesamtschwefelgehalt deutlich niedriger liegt. Hier sind keine höheren Alkane in die PASH-Fraktion gelangt, dagegen finden sich einige Verbindungen im Bereich der Mono- und Zweiringaromaten im linken Bereich des Chromatogramms, welche nur auf der Kohlenstoffspur zu sehen sind. Ebenso wird nach der Aufarbeitung dieser Probe auch der fluoridierte Zweiringstandard, das 5FBT, zumindest zum großen Teil in der PASH-Fraktion

gefunden. Dagegen ist dieser Standard, wie im oberen Chromatogramm zu sehen ist, bei der dortigen Aufarbeitung nicht in der PASH-Fraktion zu finden.

Da zu noch höheren Retentionszeiten keine Verbindungen mehr gefunden werden, wird das Chromatogramm der Übersicht halber abgeschnitten.

#### **10.4.1 Klassifizierung der Dieselöle**

Zunächst werden die untersuchten Proben hinsichtlich ihres (Alkylierungs-)Musters verglichen. Anhand der Quantifizierung der Isomerengruppen sowie einzelner Verbindungen soll eine Einteilung vorgenommen werden.

Vergleicht man die Muster der verschiedenen Dieselöle, so fallen zunächst die großen Unterschiede im Bereich der Benzothiophene auf. So weisen die beiden Proben mit dem höchsten Schwefelgehalt auch die höchsten Konzentrationen an Alkylbenzothiophenen auf. Bei diesen Proben handelt es sich um die älteste Probe aus dem Jahr 1994 und um den Schiffsdiesel. Für diese beiden Proben lag der zulässige Schwefelgehalt höher als bei den übrigen Dieseln, so dass die Entschwefelung nicht im selben Ausmaß wie bei den übrigen Proben aus dem Jahr 2001 durchgeführt werden musste. Die Alkylbenzothiophene tragen jeweils zu mehr als 20 % zum Gesamtschwefelgehalt bei.

Auch in den meisten übrigen Dieseln aus späteren Jahren können noch Benzothiophene nachgewiesen werden, jedoch in geringeren Mengen. Dabei liegt der Anteil an der Gesamtschwefelmenge aber deutlich unter 10 %. Ebenfalls nahm die Zahl der Verbindungen bei diesen Proben stark ab. Auch dies spricht für die härteren Bedingungen während des Entschwefelungsprozesses der Dieselöle in den dazwischen liegenden Jahren. Bei drei der Proben (Nr. 9, 10, 12) können keine Benzothiophene nachgewiesen werden.

Im Bereich der Dibenzothiophene erkennt man ebenfalls deutliche Unterschiede: Hier haben die Konzentrationen des Dibenzothiophens selbst sowie die der Monomethyldibenzothiophene vergleichsweise stark abgenommen. In den meisten Fällen stellt nun das 4,6-Dimethyldibenzothiophen die dominierende Verbindung dar. Auch das 4-Methyldibenzothiophen und das 4-Ethyl-6-methyldibenzothiophen lassen sich in den meisten Dieseln nachweisen und treten dann häufig in höheren Konzentrationen auf.

Die Dieselölprobe "Schweden" fällt insoweit aus dem Rahmen, da sie keine nachweisbaren Mengen an PASH enthält. Daneben ist bei dieser Probe zu bemerken, dass sie im Gegensatz zu den übrigen Proben nicht den charakteristischen aromatischen Geruch, der für Diesel typisch ist, aufweist. Dies lässt sich wohl darauf zurückführen, dass

diese Probe einen geringeren Aromatenanteil aufweist und für seine Herstellung eine Fraktion mit einem niedrigeren Siedebereich verwendet wurde. Diese niedrigsiedenden Dieselöle mit einer oberen Siedegrenze unter 300 °C zeichnen sich durch sehr geringe Gehalte unter 10 ppm an polycyclischen Aromaten mit mindestens drei annelierten Ringen aus und werden als umweltfreundlich klassifiziert [107]. Ihre Entschwefelung auf Werte unter 1 ppm Schwefel lässt sich auch mit konventionellen Prozessen leicht bewerkstelligen.

Aus diesen Werten lassen sich nun die untersuchten Diesel in drei Gruppen einteilen, welche sich hinsichtlich ihres Schwefelgehaltes und des Musters der gefundenen PASH-Verbindungen unterscheiden. Zu der Klasse mit dem höchsten Schwefelgehalt gehört Diesel Nr.1 von 1994 und der Schiffsdiesel (Nr. 2), welche nur in einem geringeren Ausmaß entschwefelt wurden. Ihre Muster ähneln noch stark an die Zusammensetzung vieler Rohöle und zeichnet sich durch die hohe Zahl vieler möglicher Isomere aus, wobei alkylierte Benzothiophene und Dibenzothiophene die bedeutendsten Schwefelverbindungen darstellen. Die höchsten Konzentrationen weisen dabei das Dibenzothiophen selbst, seine Monomethylisomere sowie einige C<sub>2</sub>DBTs auf.

Zu der zweiten Gruppe zählen die Dieselöle aus den Jahren 2000 und 2001 mit Ausnahme von Probe Nr. 10. Ihr Muster hat im Vergleich zu dem eines Rohöles stark an Komplexität abgenommen, was für ein hohes Ausmaß an katalytischer Hydrierung spricht. Ihr reduzierter Schwefelgehalt reicht von 10 to 137 mg/L und liegt damit deutlich niedriger als für die erste Gruppe. Charakteristisch für sie ist das Verschwinden der meisten Benzothiophene, aber auch einer großen Zahl der Alkyldibenzothiophene. Auch bei letzteren konnten deutliche Veränderungen im Verteilungsmuster festgestellt werden. Dabei nehmen die Konzentrationen der nicht im gleichen Maße ab, sondern man findet eine deutliche Strukturabhängigkeit. Als Folge hat die Zahl der Verbindungen drastisch abgenommen, wobei nun wenige Einzelverbindungen zu den dominierenden Vertretern dieser Substanzklasse geworden sind, welche vor der HDS noch zu einem relativ geringen Anteil gefunden werden. Von diesen konnte das 4,6-Dimethyldibenzothiophen und das 4-Ethyl-6-methyldibenzothiophen identifiziert werden. Den Grundkörper findet man dagegen nur noch in geringen Mengen. Bei den C<sub>1</sub>DBT sind die Konzentrationen der in 1-, 2- und 3-Position methylierten Isomere überdurchschnittlich stark gesunken, während das 4-Methyldibenzothiophen ein uneinheitliches Verhalten zeigt. Teilweise stellt es die Verbindung mit der höchsten Konzentration dar, bei einigen Proben ist es bereits stark abgebaut worden.

Dieses Verhalten lässt sich durch die unterschiedlichen Reaktivitäten der PASHs gegenüber dem HDS Prozess erklären, welche sich durch Faktoren wie die Stärke der C-S-Bindung, der Elektronendichte am Schwefelatom und sowie sterischer Gründe erklären lassen. Allgemein findet man eine Anreicherung der Isomere, welche eine geringe

Reaktivität zeigen; dabei handelt es sich bevorzugt um die in 4-Position alkylierten Dibenzothiophene.

Abbildung 10-3 zeigt die gefundenen Schwefelgehalte in den zwölf untersuchten Dieselölen sowie den Anteil der Benzothiophene an der Gesamtkonzentration.

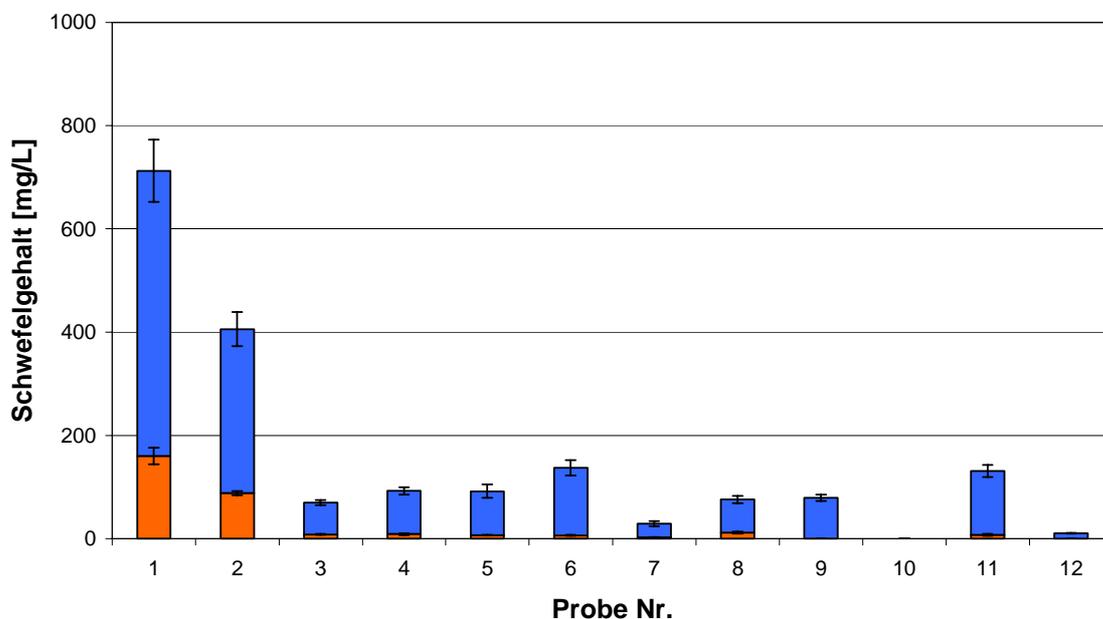


Abb. 10-3: Schwefelgehalt der zwölf untersuchten Dieselöle in mg/L, aufgeteilt in Benzothiophene und Dibenzothiophene. Fehlerbalken beziehen sich zum einen auf den Gehalt in den Benzothiophenen, zum anderen auf den Gesamtschwefelgehalt

Da die Muster der PASH-Fractionen, welche einen vergleichbaren Schwefelgehalt aufweisen, große Übereinstimmungen in Hinblick auf ihre Zusammensetzung zeigen, soll im folgenden versucht werden, eine Korrelation zu finden, die den Gesamtschwefelgehalt mit den Konzentrationen von einzelnen Verbindungen oder Verbindungsklassen verbindet. Auf diese Weise ließe sich die Auswirkung des HDS Prozesses verfolgen. Voraussetzung dafür ist, dass das Konzentrationsverhältnis nicht von den Ausgangskonzentrationen abhängig ist, sondern von der HDS bestimmt wird.

Als Verbindungen, welche unter den erforderlichen Bedingungen unterschiedlich schwer abgebaut werden, werden Dibenzothiophen und 4,6-Dimethyldibenzothiophen gewählt. Abbildung 10-4 zeigt die Auftragung des Verhältnisses DBT/46DMDBT gegen den Gesamtschwefelgehalt. Obwohl nur eine begrenzte Anzahl an Dieselölproben in dieser ersten Versuchsserie untersucht wurden, zeigt sich ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen dem Gesamtschwefelgehalt und den Konzentrationsverhältnissen der ausgewählten Verbindungen. Für das Verhältnis DBT zu 46DMDBT liegt für wenig entschwefelte Proben mit etwa 350 ppm der Wert über eins, für Kraftstoffe mit weniger als 150 ppm sinkt dieses Verhältnis auf 0,2 und darunter. Für Proben mit weniger als 30 ppm

sinkt das Verhältnis unter 0,1 ab. Es liegt zwar kein linearer Zusammenhang vor, die Gründe hierfür lassen sich nicht eindeutig benennen. Möglicherweise lässt sich dieses Verhalten auf eine Reihe unterschiedlicher Einflüsse zurückführen. Als potentielle Ursachen könnten Unterschiede in den Bedingungen in der Prozessführung während der katalytischen Entschwefelung oder verschiedene Konzentrationsverhältnisse im eingesetzten Rohöl in Frage kommen.

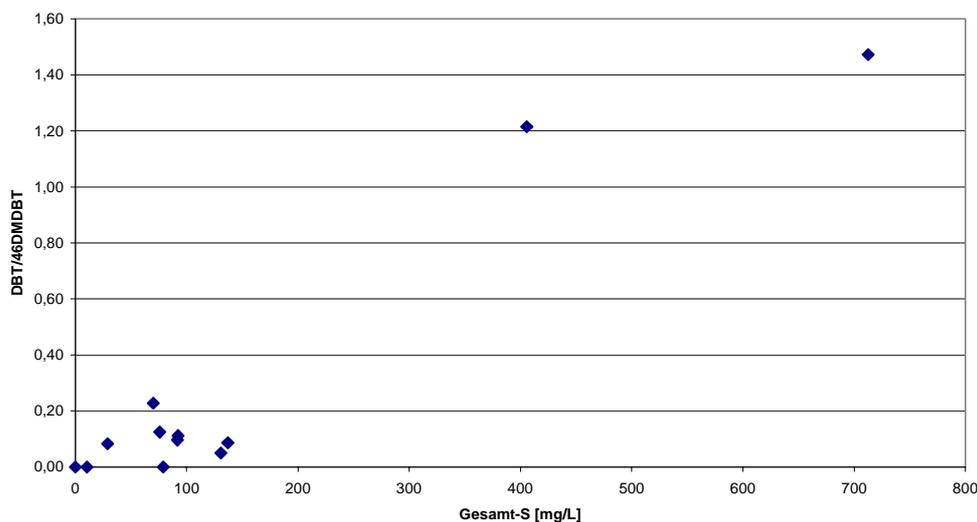


Abb. 10-4: Zusammenhang zwischen dem Gesamtschwefelgehalt und dem Verhältnis DBT/46DMDBT.

Werden als Markerverbindungen stattdessen 4-Methyldibenzothiophen und 4,6-Dimethyldibenzothiophen gewählt, so ergibt sich ein sehr ähnliches Bild. In Abbildung 10-5 ist die Auftragung des Verhältnisses 4MDBT/46DMDBT gegen den Gesamtschwefelgehalt dargestellt. Die Konzentrationsverhältnisse der ausgewählten Verbindungen lassen sich mit dem Gesamtschwefelgehalt korrelieren. Bei wenig entschwefelten Proben mit mehr als etwa 350 ppm Schwefel liegt das Verhältnis bei über zwei und sinkt für Proben unter 150 ppm auf unter 1,2 ab. Für Proben mit weniger als 30 ppm sinkt das Verhältnis weiter auf unter 0,3. In den am stärksten behandelten Proben lässt sich kein 4-Methyldibenzothiophen mehr nachweisen und der Wert des Verhältnisses nimmt den Wert 0 an.

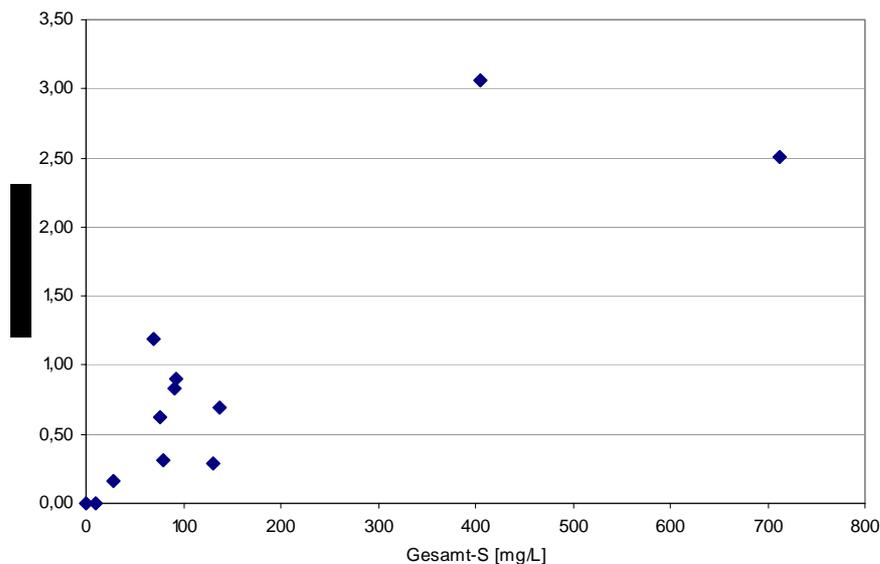


Abb. 10-5: Zusammenhang zwischen dem Gesamtschwefelgehalt und dem Verhältnis 4MDBT/46DMDBT.

Ebenso lässt sich über das Verhältnis des 46DMDBT zu den C2DBT entnehmen, wie sich der prozentuale Anteil dieser Verbindung während der HDS ändert. Abbildung 10-6 zeigt den Verlauf dieser Kennzahl gegen die Gesamtschwefelkonzentration. Mit zunehmender HDS wird 46DMDBT zur dominierenden Verbindung innerhalb seiner Isomeregruppe, die übrigen Vertreter werden dagegen überdurchschnittlich stark abgebaut. Für die Mehrzahl der Diesel aus dem Jahr 2001 liegt dieses Verhältnis etwa bei 35 %, während es für die Diesel Nr.1 und 2 unter 20 % liegt. Für die am stärksten bearbeitete Probe steigt der Anteil des 46DMDBT sogar fast auf 60 % an.

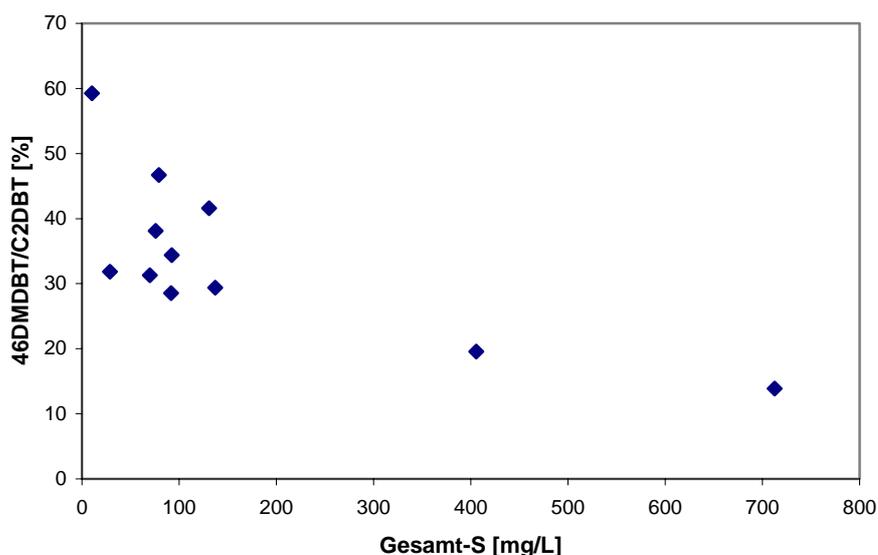


Abb. 10-6: Zusammenhang zwischen dem Gesamtschwefelgehalt und dem Verhältnis 46DMDBT/C2DBT

## 10.5 Reproduzierbarkeit

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit werden jeweils 200 µL der Dieselprobe Nr. 4 (Münster 2001) noch zweimal nach der unter Kapitel 10.2 beschriebenen Methode aufgearbeitet. Die ermittelten Werte für die Schwefelkonzentrationen finden sich unter 4.2 und 4.3 in Tabelle 10-3. Es zeigt sich, dass die Ergebnisse der Dreifachbestimmung für die untersuchte Probe sehr gut miteinander übereinstimmen. Die Standardabweichungen für die acht PASH-Gruppen liegen bei 2 % bis 10 %.

Tab. 10-3: Reproduzierbarkeit der Probenaufarbeitung. Konzentrationen in mg/L

Nr.	S(BT)	S(DBT)	S(C1-DBT)	davon S(4MDBT)	S(C2-DBT)	davon S(46DM-DBT)	S(C3+-DBT)	davon S(4E6M-DBT)
4.1	8,7	1,0	12,2	8,0	25,9	8,9	44,1	4,8
4.2	10,6	1,0	10,2	8,3	31,5	10,2	43,1	5,3
4.3	10,3	0,9	12,0	7,7	28,3	9,0	45,2	4,6
MW	9,9	1,0	11,5	8,0	28,6	9,4	44,1	4,9
SA	1,0	0,1	1,1	0,3	2,8	0,7	1,1	0,4

MW: Mittelwert, SA: Standardabweichung

## 10.6 Fehlerbetrachtung

Bei den Zweiringaromaten ist die hohe Flüchtigkeit dieser Analyten zu beachten. Diese konnte nur im geringen Umfang berücksichtigt werden, da sich bei den Fraktionierungen mit dem entsprechenden internen Standard (5-Fluorbenzothiophen) zeigte, dass keine vollständige Wiederfindung in der PASH Fraktion erreicht werden konnte, sondern diese Verbindung teilweise auch in die PAH-Fraktion gelangte. Dies wurde insbesondere bei den Proben mit hohem Schwefelgehalt beobachtet, was auf eine Überladung der Ligandenaustauschsäule hinweist. Daher mussten die Gehalte an Benzothiophenen generell ebenfalls über den fluorierten Dreiringstandard ermittelt werden, welcher eine geringere Flüchtigkeit als die Zweiringaromaten aufweisen sollte. Für die Gruppe der Benzothiophene lassen sich also Minderbefunde durch Analytverluste, welche nicht durch einen internen Standard von ähnlicher Flüchtigkeit kompensiert werden, nicht gänzlich ausschließen. Allerdings liegen die gefundenen relativen Standardabweichungen für diese Analytklasse von etwa 10 % nicht höher als für einige der höhersiedenden Dreiringaromaten.

Bei einigen Proben wurde eine unbekannte Verbindung im starken Maße angereichert. Dabei handelte es sich um ein Artefakt aus einem Lösungsmittel, als Quelle konnte das

während der Aufarbeitung eingesetzte Dichlormethan identifiziert werden. Das Massenspektrum dieser Substanz zeigt ein ausgeprägtes Zerfallsmuster, wie es für verzweigte Kohlenwasserstoffe typisch ist. Die Intensität der homologen Ionen nimmt mit steigender Masse asymptomatisch ab, so dass der Molekülionenpeak bei Elektronenstossionisierung nicht zu identifizieren ist. Man beobachtet ein Fragmentierungsmuster, bei dem hauptsächlich Methylenreste ( $- 14$  m/z) abgespalten werden, es kommen aber auch Abspaltungen zwischen 12 und 15 m/z vor. Bei einigen Proben hatte sich diese Verunreinigung so stark angereichert, dass bei der Messung am GC-AED das Detektorsignal während des Elutionszeitfensters dieser Verbindung unterdrückt werden musste. Bei dieser Substanz könnte es sich um ein Reaktionsprodukt eines zugesetzten Stabilisators gehandelt haben. So wurde dem verwendeten Dichlormethan Amylen (2-Methyl-2-buten) in der Konzentration 25 mg pro Liter zugesetzt, welches möglicherweise oligomerisiert ist. Es konnte weder die Identität des Artefakts geklärt noch der Grund für die unterschiedliche Anreicherung in verschiedenen Aufarbeitungen gefunden werden. Da diese Verbindung nicht im Zeitfenster der untersuchten alkylierten Dibenzothiophene eluiert, sondern deutlich später, wurde diese Störung nicht weiter verfolgt. Lediglich bei der Analyse mit dem GC-AED musste dieser Peak ausgeblendet werden, wenn dessen Konzentration das Plasma zu sehr belasten würde.

Bei der Auswertung der Chromatogramme können große Fehler bei der Bestimmung der Peakflächen („Integration“) auftreten. Auf diesen Punkt soll in Kapitel 10.10 eingegangen werden.

## 10.7 Zusammenfassung

Die entwickelte Methode zur Trennung der PASH von den analogen PAH ist auch zur Analyse von Proben mit einem relativ geringen Schwefelgehalt von unter 50 ppm geeignet. Die isolierten PASH-Fractionen zeigen dabei kaum störende Kontaminationen durch andere Verbindungen.

Dieselöle, welche unter HDS Bedingungen behandelt wurden, können leicht von nicht veredelten Fraktionen unterschieden werden. Dies kann sowohl über den Gesamtschwefelgehalt als auch anhand des Verteilungsmusters der polycyclischen Schwefelaromaten geschehen, welches sich durch die HDS stark ändert. Dabei zeigt sich, dass die Veränderungen der Ausgangskonzentrationen zu Mustern hin entwickeln, welche untereinander große Ähnlichkeiten aufweisen. Nur noch sehr geringe Mengen an Alkylbenzothiophenen werden in aktuellen Dieselkraftstoffen gefunden. Die Hauptmenge des verbliebenen Schwefels findet sich in den Alkyldibenzothiophenen, wobei hauptsächlich

solche Isomere, die Alkylgruppen in 4- und 6-Position tragen, im Laufe des Entschweflungsprozesses weniger abgebaut werden. Von diesen resistenten Verbindungen konnte das 4,6-Dimethyl- sowie das 4-Ethyl-6-methyldibenzothiophen mit der vorgestellten Methode erfolgreich identifiziert und quantifiziert werden.

## 10.8 Die zweite Versuchsserie

Bei den folgenden Proben handelt es sich um eine Reihe von vier Dieselölen, welche aus der Raffinerie Repsol Petróleo (Madrid, Spanien) stammen. Es handelt sich um eine Dieselfraktion, welche stufenweise entschwefelt und nach jedem Schritt beprobt worden ist. Bei ihrer Analyse soll speziell untersucht werden, wie sich das Muster der PASH nach jedem Entschwefelungsschritt ändert. Diejenigen Schwefelaromaten, welche auch dem letzten Schritt widerstanden haben, sollen identifiziert und quantifiziert werden. Für Verbindungen, welche nicht über synthetisierten Referenzstandards bestimmt werden können, soll über ihr gaschromatographisches und massenspektrometrisches Verhalten an Hand der in Kapitel 9 gewonnenen Erkenntnisse Strukturvorschläge gemacht werden. Dies soll ihre zukünftige Identifizierung nach Synthese erlauben. Schließlich wird ein tiefentschwefeltes Dieselöl untersucht, welches von einer Tankstelle eines Markenherstellers in Münster stammt. Bei dieser Probe aus dem Jahr 2003 handelt es sich um ein Dieselöl, welches laut Herstellerangaben einen Schwefelgehalt von weniger als 10 ppm aufweist und damit schon den zukünftig verbindlichen Grenzwert erfüllt.

Tab. 10-4: Beschreibung der in der zweiten Analysenserie untersuchte Proben

Bezeichnung	Kürzel	S [ppm] <sup>1)</sup>	N [ppm] <sup>1)</sup>	Sonstige Bemerkungen
B-328/99 <sup>2)</sup>	B3	18600	820	unhydrotreated
997-6G	6G	550	508	hydrotreated
997-6D	6D	145	117	hydrotreated
997-6A <sup>3)</sup>	6A	26	47	hydrotreated
Münster (2003)	T03	< 10		ohne Angabe

<sup>1)</sup> Es liegen keine Angaben über die verwendeten Analysemethoden oder Fehlergrenzen vor.

<sup>2)</sup> Zusammensetzung: 27 wt% Light atmospheric gasoil, 18 wt% Heavy atmospheric gasoil, 30 wt% Light cycle oil, 25 wt% Light coker gasoil

<sup>3)</sup> Diese Probe ist identisch mit dem Diesel Nr.12 „Spanien“ in Abschnitten 10.1-10.4

Zur Aufarbeitung werden je 100 µL Probe auf 500 mg Aluminiumoxid pipettiert und genau eingewogen. Zu den Proben 6G, 6D und 6A werden je 15 µL Lösung an internem Standard (1,008 mg/mL an 2FDBT) zugegeben, zu Probe B3 25 µL. Das Aluminiumoxid wird anschließend bis zur Rieselfähigkeit im Stickstoffstrom getrocknet und auf eine Schwerkraftsäule mit je 5,5 g Alox gegeben. Zur Isolierung der Aromatenfraktion wird zunächst mit 40 mL CH<sub>2</sub>, anschließend mit 40 mL CH<sub>2</sub>/DCM (3:1, v/v) eluiert. Die aromatische Fraktion wird zuerst am Rotationsverdampfer, dann im Stickstoffstrom auf 200-500 µL Volumen eingengt. Die erhaltenen Lösungen werden über die Ligandenaustauschsäule nach den üblichen Bedingungen fraktioniert. Dazu werden bei den Proben 6A, 6D und 6G die Aromatenfraktion vollständig injiziert, bei Probe B3 wird nur die Hälfte eingesetzt, um eine Überladung der Säule zu vermeiden.

Die erhaltenen Fraktionen werden gaschromatographisch mit Flammenionisations-, Atomemissions- sowie massenselektiver Detektion untersucht. Die folgende Abbildung zeigt die GC-MS-Chromatogramme der drei entschwefelten Proben .

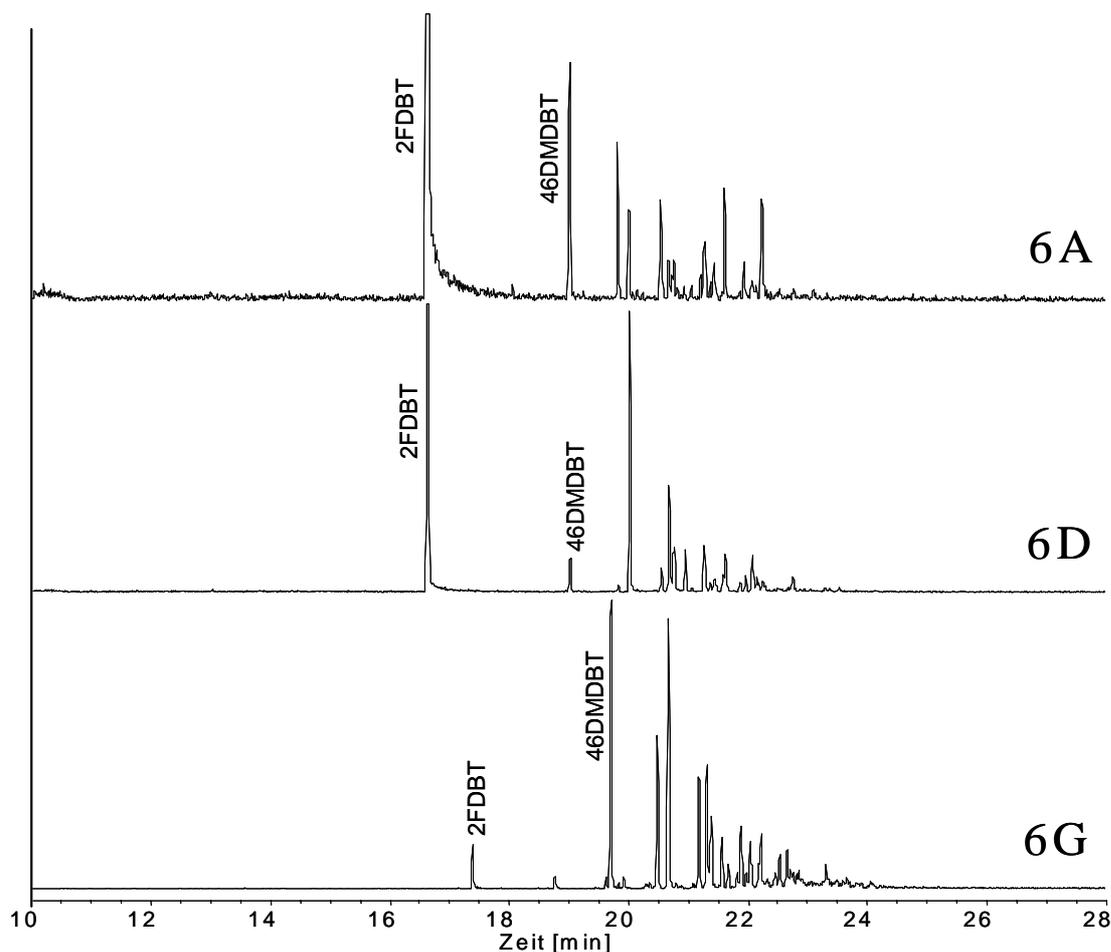


Abb. 10-5: GC-MS Chromatogramme der PASH-Fractionen der Dieselöle 6A, 6D und 6G (von oben nach unten). Trennphase ist DB17ms. Wegen unterschiedlicher Säulenlängen kommt es zu Verschiebungen in den Retentionszeiten. Zur besseren Orientierung sind die Peaks des internen Standards sowie des 4,6-Dimethyldibenzothiophens markiert.

### 10.8.1 Identifizierung der PASH mittels GC-MS

Primäres Ziel für die Analyse der Serie der spanischen Diesel ist die Identifizierung möglichst vieler Einzelsubstanzen für ihre anschließende Quantifizierung. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf bisher unbekanntem Vertretern der entschwefelungsresistenten PASH. Zunächst wird die Probe 6A mit dem geringsten Schwefelgehalt betrachtet. Die Zuordnung erfolgt an Hand der Retentionsindices sowie der erhaltenen Massenspektren. Abbildung 10-6 zeigt die massenselektiven Chromatogramme bei Verwendung beider stationärer Phasen; wegen der sehr geringen Konzentrationen werden die Massenspektren der alkylierten Dibenzothiophene bis zum Alkylierungsgrad  $C_x=5$

( $m/z = 184;198;212;226;240;254$ ) aufsummiert dargestellt. Abbildung 10-7 zeigt die Aufspaltung in die einzelnen Massenspuren.

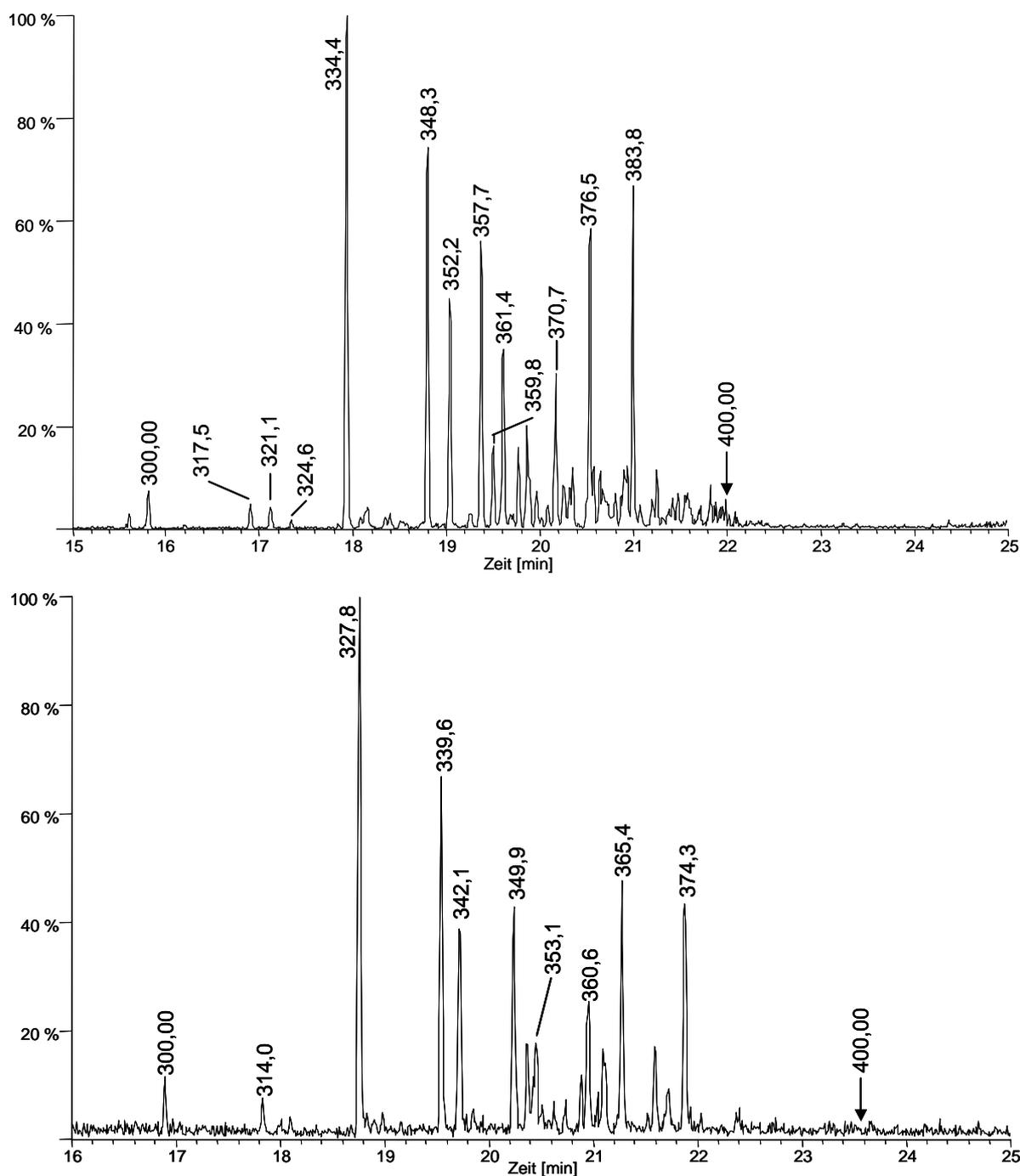


Abb. 10-6: GC-MS Chromatogramme der PASH-Fraktion des Dieselöls 6A; oben: Trennsäule DB5ms, unten: DB17ms. Die Elutionszeit von Benzonaphtho[2,1-d]thiophen ist mit einem Pfeil markiert. Die Werte an den Peaks sind mit Retentionsindices  $RI_S$  markiert. Da die Retentionszeit des BN21dT nur extern bestimmt ist, sind die Retentionsindices nur mit einer Nachkommastelle angegeben.

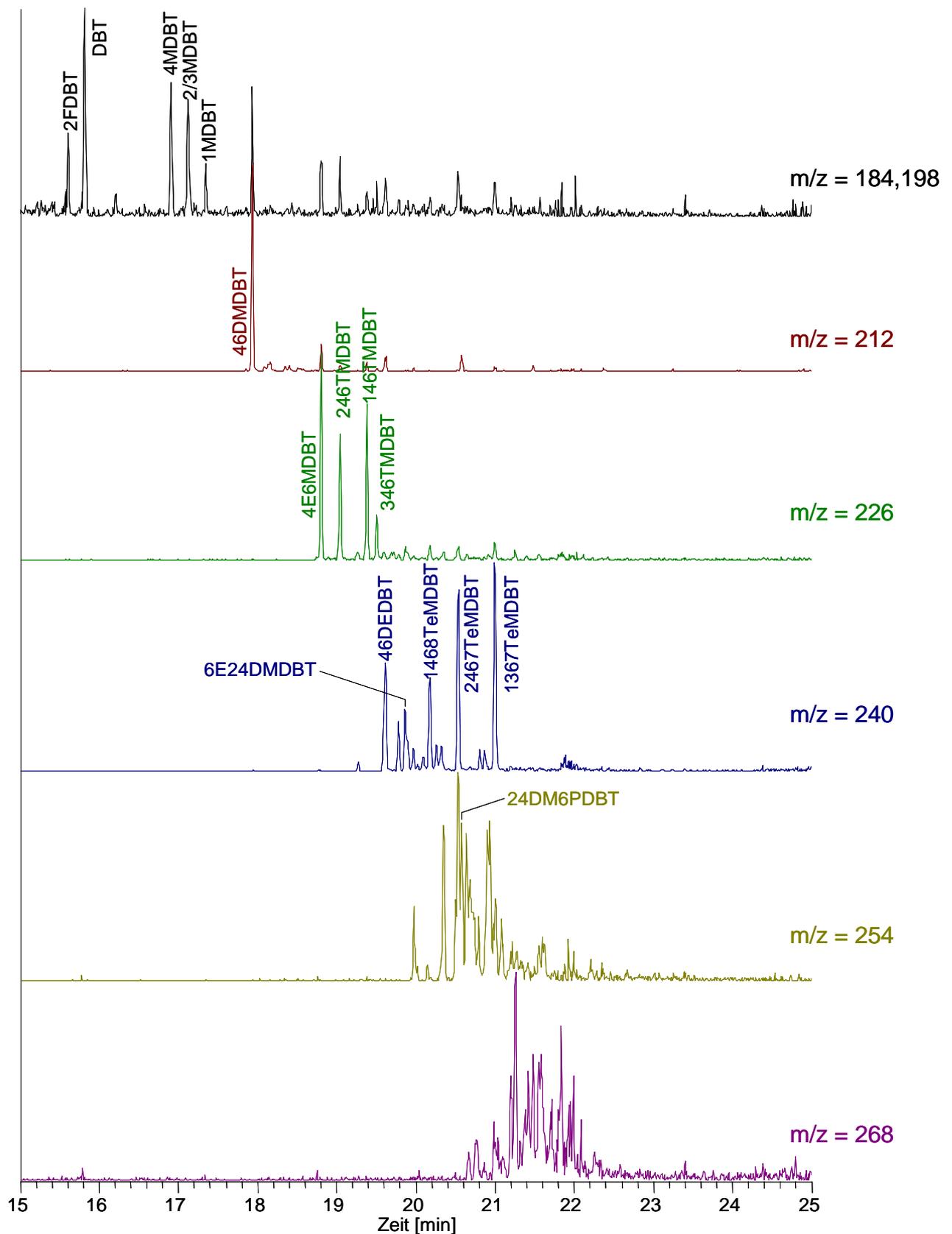


Abb. 10-7: Selektierte Massenspektren der C<sub>x</sub>-DBTs (mit X = 0-6) in der isolierten PASH-Fraktion des Diesels 6A.

Es lassen sich mit dem GC-MS noch sehr geringe Mengen an Dibenzothiophen sowie der Monomethyldibenzothiophene nachweisen. 4,6-Dimethyldibenzothiophen stellt die Schwefelverbindung mit der höchsten Einzelkonzentration dar, während andere C<sub>2</sub>DBTs nur in geringen Mengen nahe der Nachweisgrenze gefunden werden.

Auf der Massenspur der C<sub>3</sub>DBTs (m/z = 226) lassen sich vier Verbindungen finden, die alle positiv identifiziert werden können. Es handelt sich um das 4-Ethyl-6-methyldibenzothiophen sowie die drei Trimethyldibenzothiophene, die Methylgruppen sowohl in 4- als auch 6-Position tragen. Diese Verbindungen treten ebenfalls noch in recht hohen Konzentrationen auf, lediglich das 346TMDBT kommt im geringeren Maße vor.

Von den C<sub>4</sub>DBTs können etwa zehn Verbindungen auf Grund des Molekularions m/z = 240 nachgewiesen und auch annähernd basisliniengetreunt werden. Positiv identifiziert<sup>15</sup> werden die 4,6-Diethylverbindung sowie drei Tetramethyldibenzothiophene, nämlich die Isomere 1468TeMDBT, 2467TeMDBT und 1367TeMDBT. Die Konzentrationen dieser Verbindungen liegt deutlich höher als die der übrigen C<sub>4</sub>DBTs, wobei vor allem die drei Tetramethyldibenzothiophene den späten Elutionsbereich dominieren.

Mit zunehmendem Alkylierungsgrad steigt jedoch die Zahl der Einzelverbindungen stark an. Beginnend bei den C<sub>5</sub>DBTs ist das Auflösungsvermögen nicht mehr hoch genug, so dass häufig noch Antrennungen zu beobachten sind. Ebenso kommt es verstärkt zu Überlagerungen mit Verbindungen der C<sub>4</sub>- und höheren DBTs, was bei unterschiedlichen Alkylierungsgraden die Zuordnung zu einer Isomerengruppe stark erschwert.

Von den synthetisierten Referenzverbindungen können außerdem noch das 6-Etyhl-2,4-dimethyldibenzothiophen sowie das 6-Propyl-2,4-dimethyldibenzothiophen gefunden werden. Die Wahrscheinlichkeit für ihre positive Identifizierung liegt sehr hoch, da die Retentionsindices auf beiden Phasen mit denen der Referenzsubstanzen übereinstimmen. Man beobachtet jedoch vielfach keine Basislinientrennung, so dass die Massenspektren dieser Signale noch zusätzliche Fragmente der coeluiierenden Verbindung(en) aufweisen.

Das Signal von 6E24DMDBT zeigt auf der DB5ms-Phase eine Schulter, das Massenspektrum stimmt jedoch mit dem Referenzspektrum überein. Auf DB17ms beobachtet man ebenfalls einen Peak, der sich als Schulter abzeichnet. Neben den erwarteten Fragmenten finden sich im Massenspektrum auch Signale bei 254 sowie bei 211, jedoch nur von geringer Intensität.

---

<sup>15</sup> Zur Identifizierung dieser C<sub>4</sub>DBTs werden neben den Retentionsindices und den Massenspektren zusätzlich ein Coelutionstest durchgeführt, indem die Probe mit den betreffenden Verbindungen gespikt und gaschromatographisch (GC-MS, Trennsäule DB17ms) untersucht wird. Dies wird als zusätzliche Absicherung vorgenommen, da die erhaltenen Massenspektren aus der Probe im geringen Maße auch höhere Fragmente aufweisen können (m/z = 254,268), vermutlich durch Coelutionen bedingt.

Bei 24DM6PDBT gestaltet sich die Identifizierung noch schwieriger, da die Signalhöhe wesentlich geringer ist. Auf DB5ms wird 24DM6PDBT nur angetrennt, im Massenspektrum ist das Fragment  $m/z = 254$  als Basispeak vorhanden, das  $m/z = 225$  Fragment jedoch nur in geringer Intensität. Zusätzlich findet man die Fragmente  $m/z = 240$  (jedoch eher schwach) sowie 211 und 212. Ausschließlich an Hand des Spektrums wäre ein Butylmethyldibenzothiophen als mögliche Struktur plausibel, welche einen Propylrest abspaltet. Dagegen zeigt das Signal auf der DB17ms-Phase wiederum eine sehr hohe Übereinstimmung mit dem Referenzspektrum, obwohl sich ein nur angetrennter Peak auf der Flanke des Hauptpeaks befindet.

### 10.8.2 Quantifizierung

Die Quantifizierung erfolgt analog den Erläuterungen in Abschnitt 10.3 mittels GC-AED (mit Trennsäule DB5ms). Neben der Bestimmung einzelner Verbindungen werden die Alkyldibenzothiophene auch gemäß ihrem Alkylierungsgrad in Gruppen unterteilt und als Summenparameter bestimmt. Dazu wird das Chromatogramm als Ganzes integriert und die Gesamtfläche über den Quantifizierungsstandard bestimmt. Dies ist besonders für die höher alkylierten Dibenzothiophene von Bedeutung, welche gaschromatographisch nicht aufgelöst werden können, sondern als UCM (engl.: unresolved complex mixture) erscheinen. Als einzelne Gruppen werden die C<sub>1</sub>-, C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>+-Isomerengruppen zusammengefasst, wobei die Gruppe der C<sub>3</sub>-Isomere mit 4E6MDBT, die C<sub>4</sub>+-Gruppe mit dem 46DEDBT beginnt.

Wegen der relativ geringen Anzahl an Verbindungen ist in Diesel 6A auch für vier der identifizierten C<sub>4</sub>DBTs eine sinnvolle Quantifizierung möglich. Mit zunehmendem Schwefelgehalt in der untersuchten Probenserie ist es jedoch nicht mehr möglich, Einzelverbindungen zu bestimmen. Für Probe B3, das Dieselöl vor der Hydroentschwefelung, wird ganz von einer Quantifizierung mittels GC-AED abgesehen, da hier der interne Standard ebenfalls von Coelutionen beeinflusst wird.

Tabelle 10-5 zeigt die ermittelten Analyseergebnisse für die entschwefelten Stufen.

Tab.10-5: Schwefelgehalte der Dieselöle in Einzelverbindungen in µg/g.

Verbindung	6A	6D	6G
DBT	0,2	0,1	0,9
4MDBT	0,1	0,1	6,7
2/3MDBT	< 0,1	n.b.	1,3
1MDBT	-	n.b.	n.b.
C1DBTs	0,1	0,2	8,0
4EDBT	-	0,1	4,2
46DMDBT	1,8	2,4	113
C2DBTs	1,9	3,0	135
4E6MDBT	1,4	0,5	51,7
246TMDBT	0,7	15,2	82,1
146TMDBT	1,4	1,3	32,5
346TMDBT	0,6	5,9	n.b.
C3DBTs	4,3	25,4	236
46DEDBT	0,6	2,8	n.b.
1468TeMDBT	0,6	n.b.	n.b.
2467TeMDBT	0,6	n.b.	n.b.
1367TeMDBT	0,8	n.b.	n.b.
C4+DBTs	6,9	47,5	453
Gesamtschwefel	13,4	76,2	833

### 10.8.3 Tiefentschwefeltes Dieselöl

In diesem Abschnitt werden die Analysenergebnisse einer Dieselölprobe aus dem Jahr 2003 vorgestellt, welche von einer Tankstelle eines Markenherstellers in Münster stammt. Bei dieser Probe handelt es sich um ein Dieselöl, welches laut Herstellerangaben einen Schwefelgehalt von weniger als 10 ppm aufweist. Ziel ist auch hier die Identifizierung und Quantifizierung der Schwefelaromaten, welche auch diesen Grad der Tiefentschwefelung widerstanden haben.

Auf Grund der zu erwartenden sehr niedrigen Konzentrationen wird die eingesetzte Probenmenge verdoppelt und die Analysenmethode wie folgt angepasst:

200 µL Dieselöl (167,50 mg) werden auf 600 mg Aluminiumoxid pipettiert und mit 10 µL Lösung an internem Standard (1,008 mg/mL an 2FDBT) versetzt. Das Aluminiumoxid wird bis zur Rieselfähigkeit im Stickstoffstrom getrocknet.

Eine Schwerkräftsäule, welche einen Innendurchmesser von 12 mm aufweist, wird mit etwa 9 g Aluminiumoxid gefüllt. Die Höhe des Alox in der Säule beträgt 9 cm und ist damit vergleichbar dem bei den zuvor beschriebenen Trennungen. Zur Fraktionierung der Aliphaten wird mit 40 mL CH<sub>2</sub>, anschließend mit 40 mL CH<sub>2</sub>/DCM (3:1, v/v) für aromatische Verbindungen eluiert. Die aromatische Fraktion wird am Rotationsverdampfer und im Stickstoffstrom auf 400 µL reduziert. Diese Fraktion wird komplett über die Ligandenaustauschsäule nach den üblichen Bedingungen fraktioniert. Die PASH-Fraktion wird zunächst schließlich auf ein Endvolumen von 800 µL reduziert. Nach Überführen in ein Vial wird diese Fraktion gaschromatographisch mit massenselektiver Detektion untersucht, um zunächst eine Identifizierung vorzunehmen.

Dabei können folgende Verbindungen in der Probe identifiziert werden: 4-Methyldibenzothiophen, 4,6-Dimethyldibenzothiophen, drei C<sub>3</sub>DBT-Isomere (4E6MDBT, 246- sowie 146TMDBT) sowie das 4,6-Diethyldibenzothiophen (siehe Abbildung 10-8). Weitere höher alkylierte Dibenzothiophene (C<sub>4</sub>- und C<sub>5</sub>DBTs) liegen im Bereich der Nachweisgrenze des GC-MS. Auffällig ist die geringe Anzahl an PASH-Verbindungen. Bestimmbar mit dem GC-AED sind das 46DMDBT, sowie vier C<sub>3</sub>DBTs. Höher alkylierte Dibenzothiophene sind mit dem AED nicht nachweisbar. Der Gesamtschwefelgehalt beträgt etwa 15 µg/g, und damit höher als vom Hersteller angegeben.

Tab.10-6: Schwefelgehalt in Einzelverbindungen der Probe, in µg/g.

Verbindung	4MDBT	46DMDBT	4E6MDBT	246TMDBT	146TMDBT	46DEDBT
Konz.[µg/g]	n.b.	6,7 ± 0,5	3,0 ± 0,4	1,9 ± 0,2	1,6 ± 0,2	2,0 ± 0,3

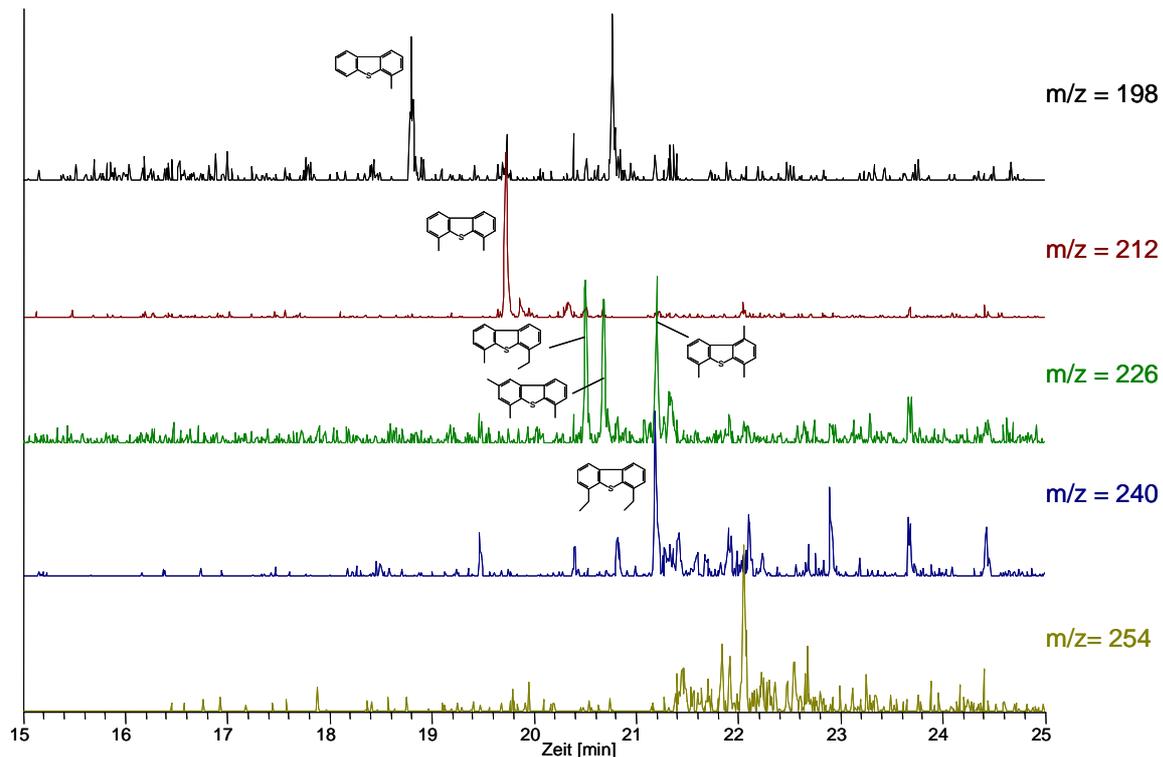


Abb. 10-8: Selektierte Massenspektren der C<sub>x</sub>-DBTs (mit X = 1-5) in der isolierten PASH-Fraktion des tiefenschwefeltesten Diesels. Trennsäule DB17ms.

Das Verteilungsmuster dieser Probe weist in diesem Bereich bis zu den C<sub>3</sub>DBTs noch eine große Ähnlichkeit mit demjenigen des Diesels 6A auf. Dort finden sich aber auch im Bereich der C<sub>4</sub>DBTs Einzelverbindungen in relativ hohen Konzentrationen, welche in dieser Probe nicht gefunden werden können.

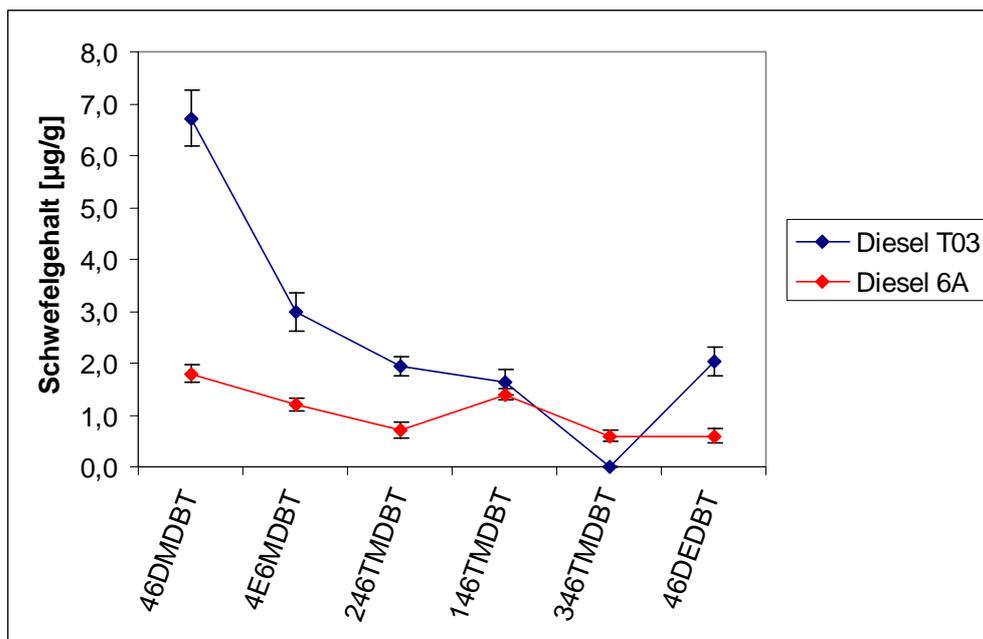


Abb. 10-9: Mustervergleich Diesel 6A zu tiefenschwefeltem Diesel T03 im Bereich der C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>DBTs

Daher soll im folgenden untersucht werden, worin die Ursachen für die Unterschiede im Bereich der höher alkylierten Dibenzothiophene liegen. Insbesondere wäre es interessant zu erfahren, ob die auf unterschiedliche Prozesse in der Entschwefelungstechnik zurückzuführen sind oder ob andere Gründe vorliegen. Zunächst soll die Vergleichbarkeit der Proben untersucht werden.

Dafür werden die aliphatischen Fraktionen, welche bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung abgetrennt werden, mittels GC-FID analysiert. Man findet jeweils das Muster mit den homologen n-Alkanen. In Diesel T03 endet die Reihe bei n-C<sub>28</sub> (n-Octacosan), in dem spanischen Diesel finden sich noch höhere Vertreter bis zum n-C<sub>31</sub> (n-Hentriacontan). Dies ist ein Indiz dafür, dass das tiefentschwefelte Dieselöl eine geringfügig niedrigere obere Siedegrenz aufweist. Allerdings kann nicht endgültig geklärt werden, ob dies den Zweck hat, die Gruppe der C<sub>3+</sub>-DBTs destillativ zu entfernen. Eine mögliche andere Erklärung ergibt sich daraus, dass es sich bei dieser Probe um einen Winterdiesel handelt, wofür der Zeitpunkt der Probenahme (06.02.2003) spricht. Der Unterschied zu einem Dieseltreibstoff im Sommer macht jedoch im allgemeinen nur etwa 10 bis 15° Celsius aus. Das unerwünschte Ausflocken von Paraffinen wird vor allem durch Zusatz von Additiven („Fließverbesserern“) verhindert. Diese Erniedrigung des Siedebereichs stellt ein besonders einfaches Verfahren zur Abtrennung schwer entschwefelbarer Verbindungen dar [48, 107], wenn eine Abtrennung ökonomischer ist als eine kostenintensive Hydrierung. Als Beispiel ist hier auch auf den Diesel Nr. 10 („Schweden“) verwiesen, bei dem ebenfalls durch niedrige Destillationsgrenzen ein geringer Schwefelgehalt erreicht wird.

### 10.8.4 Diskussion

Die vier untersuchten Dieselölen der zweiten Versuchsreihe ähneln sich insoweit, dass keine alkylierten Benzothiophene nachgewiesen werden können. Selbst in dem Diesel 6G, für den der Gesamtschwefel noch auf über 800 ppm bestimmt wird, werden kaum Alkyl-BT gefunden, ihr Anteil an der Gesamtschwefelmenge liegt unter 1 %. Damit unterscheiden sich diese Dieselproben signifikant von den Treibstoffproben der ersten Versuchsserie. Dies lässt sich möglicherweise auf unterschiedliche Techniken bei der Hydrierung zurückführen; Angaben über die jeweils verwendeten Bedingungen der HDS (Katalysatoren, Temperatur, Druck) liegen jedoch nicht vor.

Bei den Proben 6G bis 6A lässt sich sowohl die Abnahme der Gesamtschwefelmenge als auch die abnehmenden Konzentrationen für einzelne Verbindungen nachverfolgen.

So zeigt sich, dass das Dibenzothiophen schon während einer recht frühen Entschwefelungsphase abgebaut wird, also noch vor Stufe 6G. Die Entschwefelung des 4-Methyldibenzothiophens erfolgt dann später (zwischen 6G und 6D).

Der Abbau des 4,6-Dimethyldibenzothiophens verläuft in diesem Bereich wesentlich langsamer, so dass es schließlich als die Verbindung mit der höchsten Einzelkonzentration verbleibt. Die übrigen C<sub>2</sub>DBTs werden dagegen praktisch vollständig entfernt.

Die C<sub>3</sub>DBTs tragen nach der letzten Stufe zu etwa einem Drittel zum Gesamtschwefel bei und liegen schließlich in vergleichbaren Konzentrationen (von 0,6 bis 1,4 ppm S) vor. Allerdings unterscheiden sich ihre Abbauraten stark voneinander. Während sich die Gehalte an 246TMDBT und 346TMDBT in der letzten HDS-Stufe um mehr als den Faktor 10 verringern, bleibt die Konzentration des 146TMDBT-Isomers konstant. Die Konzentration des 4E6MDBT nimmt dagegen sogar noch zu, was sich nur durch eine Isomerisierung anderer AlkyDBTs erklären lässt.

Dibenzothiophene mit vier und mehr Kohlenstoffatomen in Alkylseitenketten machen etwa die Hälfte des verbleibenden Schwefels in dem Dieselöl 6A aus. Insgesamt lassen sich noch Verbindungen mit sechs bis sieben Alkylkohlenstoffen detektieren. Die Anzahl der Peaks in diesem Bereich nimmt nach jeder Stufe ab, jedoch ist auch nach der letzten Stufe ab den C<sub>5</sub>DBTs nur ein UCM zu erkennen. Unter den C<sub>4</sub>DBTs dominieren vor allem vier Peaks, welche alle identifiziert und quantifiziert werden können. Außer der in 4- und 6-Position ethylierten Verbindung handelt es sich bei den übrigen drei um tetramethylierte Isomere. Von diesen sind zwei in direkter Nachbarschaft zum Schwefel doppelt (1468TeMDBT und 2467TeMDBT) sowie das 1367TeMDBT einfach methyliert. Daneben kann noch das 6E24DMDBT nachgewiesen werden, welches erneut in das generelle Substitutionsmuster passt. Insgesamt dominieren jedoch die polymethylierten Isomere im Vergleich zu Verbindungen mit größeren Alkylketten. Dabei sind ethylierte noch recht häufig

anzutreffen, Verbindungen mit Propyl- oder noch längeren Alkylketten finden sich erst bei den C<sub>5</sub>DBTs in eher geringen Konzentrationen. Sehr häufig bestätigt sich das Substitutionsmuster einer 4,6-Dialkylierung als generelles Merkmal einer entschwefelungsresistenten Verbindung. Daneben beobachtet man aber auch, dass Verbindungen, welche zusätzlich in 1-Position methyliert sind, eine außergewöhnlich hohe Rekalzitranz aufweisen. Eine mögliche Ursache hierfür könnte in der Geometrie dieser Verbindungen liegen: Bei diesen Substanzen wird aus sterischen Gründen eine Abweichung von der planaren Konformation erwartet. *Budzinski et al.* errechnen Diederwinkel von etwa 5,4° bis 20,0° für dimethylierte Dibenzothiophene mit einer Methylgruppe in 1-Position, wobei der größte Grad an Abweichung für 12DMDBT (8,4°) und 19DMDBT (20°) erreicht wird [16]. Aufgrund dieser Konformationsänderung lässt sich vermuten, dass die Adsorption an die Katalysatoroberfläche bei diesen Verbindungen schwieriger verläuft als bei anderen Isomeren. Da die Adsorption über eine planare Anlagerung des Dibenzothiophens über die  $\pi$ -Elektronen verläuft, könnten zum einen elektronische Effekte aber auch sterische Gründe (z.B. eine Abschirmung durch die Methylgruppe in 1-Position) eine Rolle spielen.

Das Dieselöl T03 zeigt einen sehr ähnlichen Gesamtschwefelgehalt wie die Probe 6A. Es lassen sich jedoch nur 46DMDBT, vier C<sub>3</sub>DBTs sowie das 46DEDBT nachweisen, während höher alkylierte DBTs fehlen. Tatsächlich liegen die Konzentrationen dieser Verbindungen *höher* als in dem Diesel 6A. Dies lässt sich durch eine destillative Abtrennung der resistenten Verbindungen erklären.

Die ermittelten Schwefelgehalte in den untersuchten Proben weichen im Vergleich zu den Herstellerangaben um weniger als den Faktor 2 ab. Da jedoch keine Angaben zu ihren Bestimmungsmethoden vorliegen, kann hier auch keine abschließende Beurteilung über die gefundenen Abweichungen erfolgen.

## 10.9 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen der Realprobenuntersuchungen liegt das Hauptaugenmerk auf der Identifizierung bisher unbekannter resistenter Verbindungen in entschwefelten Dieselölen. Dazu sind Referenzverbindungen eigens synthetisiert und mit Hilfe der hochauflösenden Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie identifiziert worden. Dabei werden erstmals auch Dieseltreibstoffe detailliert untersucht, welche bereits die künftigen Grenzwerte einhalten. Als Strukturmerkmal dieser entschwefelungsresistenten Verbindungen erweist sich eine Alkylierung in 4- und 6- sowie häufig in 1-Position. Als

Alkylsubstituent dominiert die Methylgruppe. Mit der neu entwickelten Methode gelingt auch die Quantifizierung der sicher identifizierten Alkyldibenzothiophene. Dabei lassen sich sowohl der Gesamtschwefel bestimmen als auch eine Speziation durchführen, wobei die Schwefelgehalte einzelner Verbindungen in den Proben im unteren bis sub ppm-Bereich liegen. Die hier durchgeführten Quantifizierungen bedürfen jedoch noch weitergehender Untersuchungen, wobei insbesondere die Verwendung einer größeren Anzahl an internen Standards wünschenswert wäre, um die Quantifizierung auf eine noch sicherere Basis zu stellen.

## 10.10 Nachtrag: Einfluss des Temperaturprogramms auf die Gesamtschwefelbestimmung

Wie in den vorausgehenden Abschnitten gezeigt worden ist, stellt die Gaschromatographie mit Atomemissionsdetektion eine geeignete und verbreitete Methode zur Trennung und Quantifizierung einzelner Schwefelverbindungen in einer komplexen Matrix auf Grund seines elementselektiven Responses dar. Die Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes in der Probe kann nun über die Summation aller Einzelkonzentrationen erfolgen.

Diese Gesamtschwefelbestimmung ist jedoch mit einer recht hohen Unsicherheit behaftet. Dieser rührt zum einen von der Schwierigkeit her, beim Integrieren die optimale Basislinie zu bestimmen. Im Gegensatz zur kohlenstoffselektiven Modus, wo es durch unzureichende thermische Stabilität zu einer Zersetzung der Polysiloxanphase („Säulenbluten“) kommt, beobachtet man in den schwefelselektiven Chromatogrammen meist keinen temperaturbedingten Anstieg in der Basislinie. Dies liegt daran, dass keine Verbindungen, die Schwefel enthalten, freigesetzt werden. Trotz dieses Vorteils ist die Festlegung der Basislinie der kritische Faktor; dies gilt im besonderen Maße für Proben mit einem sehr niedrigen Schwefelgehalt, bei der der Ausschlag der Grundlinie nur wenig angehoben ist, da hier schon geringe Änderungen beim „Setzen“ der Basislinie große prozentuale Auswirkungen auf das Ergebnis haben. Desweiteren verteilt sich der vorhandene Schwefel auf eine hohe Anzahl alkylierter Dibenzothiophene (hauptsächlich mit drei oder mehr als Alkylkohlenstoffatomen). Die Verbindungen, welche sich in diesem Bereich des Chromatogramms finden, sind meist von sehr geringer Konzentration, und durch die hohe Isomerenzahl ist keine Basislinientrennung mehr gegeben. Diesen Bereich, in dem die Verbindungen nicht mehr getrennt werden, bezeichnet man auch als *unresolved complex mixture* (UCM). Aus diesem Grund ist es auch nicht reproduzierbar möglich, den Endpunkt für die Integration festzulegen. Dennoch müssen zur korrekten Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes alle Verbindungen berücksichtigt werden.

Ein weiterer Grund für die Unsicherheit liegt in der Peakform, welche für die Schwefelverbindungen gefunden werden. Diese weicht häufig stark von der idealen, gaußförmigen Verteilung ab, sondern ist vielmehr von einem starken Tailing geprägt. Daher ist schon die Erfassung des internen Standards fehlerbehaftet. Von diesem Verhalten wird auch von *Becker* und *Colmsjö* berichtet [108], als Ursache wird die Abstossung der elektronenreichen Analyten aus der Plasmazone vorgeschlagen, die zu einem zeitverzögerten Passieren führt. Das Auftreten von Doppelpeaks („Peaksplitting“) beschreibt auch *Bobinger*, wobei Adsorption der Analyten an das Plasmaröhrchen für das Phänomen

verantwortlich gemacht wird [109]. Das Ausmaß des Peaksplittings konnte durch zusätzliches Makeup-Gas vermindert werden.

Daher soll im folgenden eine Methode zur Schwefelbestimmung im Spurenbereich angewendet werden, mit der diese Unsicherheit teilweise vermieden werden soll. Durch die Wahl einer sehr steil verlaufenden Temperaturrampe verringert sich zum einen die Messzeit, zum anderen erleichtert sich die Wahl der Integrationsgrenzen. Auf diese vorteilhafte Möglichkeit, eine schnelle Gesamtschwefelbestimmung in Kraftfahrstoffen mittels „fast GC-AED“<sup>16</sup> zu erreichen, haben *Link et al.* [110] hingewiesen. Die veränderte Temperaturprogrammierung resultiert in eine weniger effektive Trennung der Analyten. Der interne Standard 2-Fluordibenzothiophen muss dabei allerdings weiterhin basisliniengetrennt von den übrigen Analyten eluieren. In den hochschwefeltesten Dieseln stellt dies jedoch kein Problem dar, da fast ausschließlich Alkyldibenzothiophene gefunden werden, welche deutlich nach dem fluorierten Standard eluieren. Alkylbenzothiophene, bei denen eine Coelution mit dem internen Standard möglich ist, sind jedoch nicht mehr oder nur in sehr geringen Mengen vorhanden. Es soll nun gezeigt werden, dass mit dem Einsatz unterschiedlicher Trennbedingungen die Gesamtschwefelbestimmung erleichtert wird. Dazu soll eine Programmierung verwendet werden, welche einen maximalen Temperaturanstieg aufweist. Dieser ist allerdings durch die Parameter des GC-Ofens festgelegt und beträgt für das zur Verfügung stehende Modell Hewlett-Packard 6890 40 °C/min. Abbildung 10-10 stellt die GC-AED Chromatogramme bei Verwendung unterschiedlicher Temperaturprogramme dar. Tabelle 10-7 zeigt die Ergebnisse der Gesamtschwefelbestimmung bei Verwendung der unterschiedlichen Temperaturprogramme.

Tab. 10-7: Einfluss des Temperaturprogramms auf die Gesamtschwefelbestimmung

Probe	Ges-S [ $\mu\text{g/g}$ ] Methode AED1	Ges-S [ $\mu\text{g/g}$ ] Methode FAST
<b>6A</b>	13,4 $\pm$ 2,0	17,0 $\pm$ 2,5
<b>6D</b>	76,2 $\pm$ 5,0	91,5 $\pm$ 7,0

<sup>16</sup> Im folgenden wird ebenfalls der Begriff „fast GC“ für die hier verwendeten chromatographischen Bedingungen benutzt. Er bezieht sich dann lediglich auf die verwendete Temperaturrampe und setzt nicht sonstige Änderungen im chromatographischen System (wie kürzere Kapillarsäulen mit geringeren Durchmessern, höhere Flüsse) voraus.

Der Gesamtschwefelgehalt für die beiden untersuchten Proben liegt bei Verwendung der schnellen Temperaturrampe etwa 20 bis 25 % höher als bei den sonst verwendeten GC-Bedingungen. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Link et al.*, welche ebenfalls höhere Werte unter fast-GC Bedingungen gefunden haben [110]. Daraus lässt sich schließen, dass bei Verwendung einer Temperaturrampe von 10 °C/min integrationsbedingt dieser Anteil des Gesamtschwefels nicht erfasst worden ist.

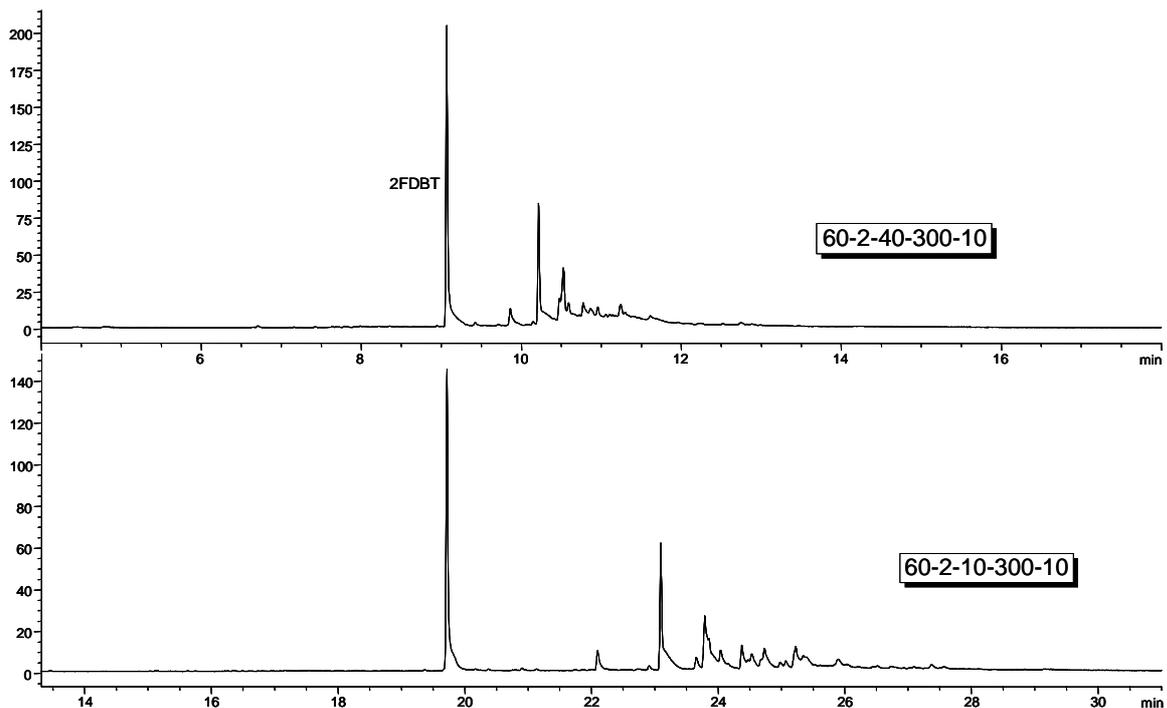


Abb. 10-10: GC-AED-Chromatogramme (schwefelselektiv) der PASH-Fractionen des Diesels 6D, aufgenommen unter verschiedenen Temperaturprogrammen.

Mit Hilfe des GC-AED ist es möglich, eine Gesamtschwefelbestimmung und eine Analyse der einzelnen Verbindungen durchzuführen ohne Veränderung des Messaufbaus durch Wahl geeigneter chromatographischer Bedingungen.

## 11 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine detaillierte Studie zum Vorkommen der alkylierten Dibenzothiophene in tiefentschwefelten Dieselölen vorgestellt. Diese Verbindungen gehören zur Klasse der polycyclischen aromatischen Schwefelheterocyclen und sind wichtige Bestandteile in den meisten Rohölen. Einige Vertreter werden durch katalytische Hydroentschwefelung nur unvollständig abgebaut und bilden daher für die Ö raffinerien ein Hemmnis zum Einhalten des gesetzlichen Schwefelgrenzwertes.

Da nur sehr wenige alkylierte Dibenzothiophene kommerziell erhältlich sind, werden im Rahmen dieser Arbeit zunächst einige dieser potenziell rekalcitranten Verbindungen gezielt synthetisiert. Die Identifizierung und Bestimmung von PASHs in Realproben wird erst durch diese Referenzsubstanzen ermöglicht. Die synthetisierten Verbindungen werden mittels Massenspektrometrie sowie NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Das gaschromatographische Verhalten der verfügbaren mehrfach alkylierten Dibenzothiophene auf unpolaren GC-Phasen wird im folgenden intensiv studiert. Dabei wird eine stärkere Retention für in 1- oder 9-Position methylierte Isomere gefunden. Dagegen verkürzt sich bei Isomeren, welche in 4- oder 6-Position eine Methylgruppe aufweisen, die Retentionszeit. Desweiteren zeigt sich bei diesen Verbindungen ein ausgeprägter *ortho*-Effekt: Stehen zwei Methylgruppen in *ortho*-Position zueinander, so erhöht sich die Retentionszeit stark. Mit Hilfe der multiplen linearen Regression wird ein Modell erstellt, welches das gaschromatographische Verhalten der polymethylierten Dibenzothiophene quantitativ beschreibt und auch für weitere Isomere richtig vorhersagt. Zur Vorhersage des Retentionsindex (RI) reicht nun die Kenntnis über das Substitutionsmuster der Methylgruppen im Dibenzothiophenmolekül aus.

Die alkylierten Dibenzothiophene kommen in entschwefelten Dieselölen nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Daher ist vor ihrer Analyse eine Isolierung notwendig. Insbesondere ist die Abtrennung von ihren Kohlenwasserstoffanaloga, den PAHs, unumgänglich, da letztere in einem sehr hohen Überschuss vorliegen. Die Trennung dieser beiden physikochemisch ähnlichen Verbindungsklassen gelingt in einem höchst effizienten, einfachen chromatographischen Trennschritt mittels Ligandenaustauschchromatographie (LEC). Dafür werden Palladium(II)ionen in dem Chelatliganden ACDA immobilisiert, welcher an die Kieselgelphase gebunden ist.

Dieser Pd(II)-Komplex verhindert wegen seiner hohen Komplexstabilität den Verlust an Metallionen, weswegen die Phase mehrfach verwendet werden kann. Die HPLC-Phase wird durch Verbrennungsanalyse und durch Bestimmung des Palladiumgehalts mittels AAS nach Flußsäurezersetzung charakterisiert.

Das neu entwickelte, verkürzte Cleanup-Verfahren besteht damit nur noch aus zwei einfachen Trennschritten. So wird zunächst in einem traditionellen säulenchromatographischen Schritt die aromatische Fraktion von den Aliphaten sowie der polaren Fraktion abgetrennt. Anschließend erfolgt die Isolierung der PASH mit Hilfe der Ligandenaustauschchromatographie.

2-Fluordibenzothiophen als interner Standard hat sich zur Quantifizierung bewährt. Versuchen zur Wiederfindungsrate haben nachgewiesen, dass er sich wie die zu quantifizierenden alkylierten Dibenzothiophene verhält. Die Wiederfindungsraten der untersuchten Standardsubstanzen liegen rechnerisch zwischen 97 und 104 %, unabhängig von ihrem Substitutionsmuster.

Die Validierung des Verfahrens wird dadurch erschwert, dass nur wenige Referenzmaterialien mit zertifizierten Gehalten für polycyclische Schwefelaromaten erhältlich sind. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Rohöl mit einem vom National Institute of Standards & Technology (NIST) zertifizierten Gehalt an Dibenzothiophen untersucht. Desweiteren ist das Öl in anderen Arbeiten auf PASH mittels GC-MS und GC-AED analysiert worden. Im Vergleich zu diesen Arbeiten findet man Abweichungen zwischen - 10 bis + 30 %, wobei diese Fehler einerseits auf Schwierigkeiten bei der Quantifizierung auf Grund von Coelution mit Alkylbenzothiophenen zurückführen lassen. Die Alkylbenzothiophene werden bei der vorgestellten Methode nicht in einem zusätzlichen Schritt abgetrennt, wie dies bei den übrigen Untersuchungen geschehen ist. Weiterhin sind die Ergebnisse unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Responseverhalten der Alkyldibenzothiophene sowohl am GC-AED als auch am GC-MS erklärbar. Durch die Fehlergrenzen der Detektionssysteme wird damit auch die Genauigkeit der Analysenmethode limitiert.

Die entwickelte Methode wird anschließend zur Untersuchung von Realproben verwendet. Bei der Analyse von insgesamt fünfzehn verschiedenen Dieselölproben, deren Schwefelgehalte nach Herstellerangaben zwischen 18600 bis 10 ppm liegen, kann das Verfahren seine Leistungsfähigkeit unter Beweis stellen. Daher ist es möglich, die Auswirkungen der Hydroentschwefelung auf das PASH-Muster verfolgen. Zusätzlich kann gezeigt werden, dass die Entschwefelungsrate über Summenparameter beschrieben werden kann.

Von den synthetisierten Verbindungen können acht verschiedene Vertreter in Dieselölen nachgewiesen und sechs davon bestimmt werden. Desweiteren lassen sich in einer Dieselölprobe die fortschreitenden Stufen der HDS an Hand der Abnahme der Alkyldibenzothiophenkonzentrationen quantitativ beschreiben. Dies ermöglicht einen differenzierteren Einblick in die Vorgänge während der HDS als bisher möglich gewesen ist.

Unter den rekalzitranten Verbindungen werden insbesondere die vielfach methylierten Isomere gefunden, aber auch Verbindungen mit Ethylgruppen in 4- oder 6-Position. Außerdem zeigen Isomere mit einer zusätzlichen Methylgruppe in 1-Position eine hohe Rekalzitranz.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, eine genaue Analyse über ein Dieselöl zu erstellen, welches bereits die zukünftigen Spezifikationen eines Gesamtschwefelgehaltes von etwa 10 ppm erfüllt. Dabei können alle Verbindungen identifiziert und bestimmt werden, welche im nennenswerten Maße zum Gesamtschwefelgehalt beitragen. Bei dieser Probe zeigt sich, dass zum Erreichen des Schwefelgrenzwertes das Absenken der oberen Siedegrenze gewählt worden ist. Dadurch werden rekalzitrante Verbindungen wie die Dibenzothiophene mit drei und mehr Alkylkohlenstoffatomen destillativ abgetrennt. Dies verdeutlicht die Schwierigkeiten für die Raffineriebetreiber, die zukünftigen Grenzwerte einzuhalten, und die Notwendigkeit, die bestehenden Verfahren zur Entschwefelung zu optimieren beziehungsweise noch effizientere Methoden zu entwickeln. Die hier vorgestellte Methode leistet hierzu ihren Beitrag, indem sie einen detaillierten Einblick in das Vorkommen von Alkyldibenzothiophenen in Dieselölen liefert.

## 12 Summary

In this thesis a detailed study investigating the occurrence of alkylated dibenzothiophenes in deeply desulfurized diesel fuels is presented. These compounds belong to the class of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and are important components in most crude oils. Some members are transformed only incompletely by catalytic hydrodesulfurization and are a restraint for oil refineries to meet the legal sulfur limit.

As only very few alkylated dibenzothiophenes are commercially available some of the potentially recalcitrant compounds are synthesized specifically in this study. The identification and quantification of PASHs in real world samples is only possible with these reference compounds. The synthesized standards are characterized by means of mass spectrometry and nmr spectroscopy.

The gaschromatographic behavior of the available polyalkylated dibenzothiophenes are studied intensively on nonpolar GC phases. Thereby a strong retention is observed for isomers methylated in 1- or 9-position. In contrast, the retention time is shortened for isomers which possess a methyl group in 4- or 6-position. Furthermore a pronounced *ortho* effect is shown by these compounds: with two methyl groups in *ortho* position to each other the retention time increases strongly. With the aid of multiple linear regression, a model is created to describe the gas chromatographic behavior of the polymethylated dibenzothiophenes in a quantitative way and to predict the behavior of other isomers correctly. For prediction of the retention index (RI) the knowledge of the substitution pattern of the methyl groups in the dibenzothiophene molecule is now sufficient.

Alkylated dibenzothiophenes are present in desulfurized diesel fuels only in very low concentrations. Therefore an isolation prior to their analysis is necessary. In particular, the separation from their hydrocarbon analogs, the PAHs, is inevitable, because the latter occur in very high concentrations. The separation of these physicochemically similar compound classes is achieved in a highly efficient, simple chromatographic separation step using ligand exchange chromatography (LEC). For that palladium(II) ions are immobilized in the chelate ligand ACDA bound to the silica gel stationary phase. This Pd(II) complex prevents the loss of metal ions due to its high complex stability, with the effect that the stationary phase can be reused several times. The HPLC phase is characterized by elemental analysis and by Pd(II) determination by means of AAS after dissolution with hydrofluoric acid.

The newly developed shortened cleanup procedure consists of only two simple fractionation steps. First, in a traditional open column chromatographic step the aromatic

fraction is separated from the aliphatics and the polar fraction. Then isolation of PASHs in a ligand exchange chromatographic step is performed.

2-Fluorodibenzothiophene as internal standard has proven its value for quantification. Studies concerning the recovery rates prove that the behavior is the same as that of the alkylated dibenzothiophenes to be quantified. Recovery rates of the standards investigated range between 97 and 104 % and are independent of the substitution pattern.

Validation of the method is impeded due to the lack of available reference materials with certified concentrations for polycyclic sulfur aromatics. In this work a crude oil with certified content of dibenzothiophene (by the National Institute of Standards & Technology (NIST)) is analyzed. Furthermore, this oil has been analyzed for PASHs in other studies using GC-MS and GC-AED. In comparison to these investigations deviations from - 10 % to + 30 % are found which can be traced back to difficulties in quantification caused by coelution with alkylbenzothiophenes. In the presented method, alkylbenzothiophenes are not separated in an additional step as done in the other investigations. Furthermore, the results are explainable in view of the different response behavior of the alkylated dibenzothiophenes both of GC-AED and GC-MS. The precision of the analytical method is limited by the margin of error of the detection systems.

Next, the developed method is applied to the investigation of real world samples. In the analysis of a total of fifteen different diesel fuels with sulfur contents from 18600 down to 10 ppm according to providers' information the method can supply evidence of its capacity. Hence it is possible to pursue the effects of hydrodesulfurization process on the PASH pattern. Additionally it is shown that the degree of desulfurization can be described by sum parameters.

Eight different members of the synthesized compounds can be identified and six of them quantified in diesels. Additionally, the ongoing stages of HDS in a diesel fuel sample can be described quantitatively by decreasing concentrations of alkyldibenzothiophenes. This enables one to obtain a more sophisticated insight into the events during HDS than possible till now. Among the recalcitrant compounds particularly polymethylated isomers are found, as well as compounds with ethyl groups in 4- or 6-position. Furthermore isomers with an additional methyl group in 1-position show a high recalcitrance.

In this thesis a successful analysis of a diesel fuel is performed which meets the future specifications of a total sulfur content of 10 ppm. All compounds contributing considerably to the total sulfur can be identified and determined. With this sample it is evident that for meeting such low sulfur limits a decreased final boiling point is chosen. Hence, recalcitrant compounds like dibenzothiophenes with three or more carbon atoms in alkyl chains are separated by distillation. This clarifies the difficulties for refinery companies to meet future sulfur limits and the exigence to optimize present desulfurization procedures or develop

even more efficient methods. The method presented here contributes greatly to this by delivering detailed insight in the occurrence of alkylated dibenzothiophenes in deeply desulfurized diesel fuels.

## 13 Anhang

### 13.1 Synthesen

#### **13.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung alkylierter Thiophenole**

[113]. Eine Mischung von 20 mL konzentrierter Salzsäure und 20 g Eis wird in einen 100 mL-Dreihalskolben vorgelegt. Unter Eiswasserbadkühlung werden 100 mmol des entsprechenden Alkylanilins langsam zugetropft. Eine Lösung von 6,9 g (107 mmol) Natriumnitrit in 20 mL Wasser wird so langsam zugegeben, dass die Temperatur nicht über 4 °C ansteigt. (Zur Kühlung kann auch Trockeneis direkt in die Reaktionsmischung gegeben werden.) Die erhaltene Suspension wird innerhalb 1 h zu einer 40-45°C warmen Lösung von 130 mmol Kalium-O-ethylxanthat in 20 mL Wasser zugetropft. Man lässt für einige Stunden rühren und extrahiert dreimal mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumhydroxidlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

#### **13.1.2 Synthesevorschrift zur Darstellung von 2-Brom-3,5-dimethylcyclohexanon**

[92]. 20 g (156 mmol) 3,5-Dimethylcyclohexanol werden in 80 mL Ether gelöst. 15,3 g Kaliumdichromat, gelöst in 11 mL konzentrierter Schwefelsäure und 100 mL Wasser, werden so langsam zugegeben, dass die Temperatur 25°C nicht überschreitet. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 5 h gerührt, anschließend zweimal mit 60 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Lösungsmittel wird entfernt.

Ausbeute: 18,7 g (148 mmol, 95%)

Zu einer Mischung des Rohproduktes und 55 g Eiswasser werden innerhalb von 3 h unter Rühren und Eiswasserbadkühlung 8,0 mL Brom (24,9 g, 156 mmol) zugetropft. Man lässt weitere 5 h rühren und auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Hydrolyse auf 20 g Eis wird überschüssiges Brom mit Natriumsulfit zerstört, die wässrige Phase abgetrennt und noch dreimal mit 30 mL Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abrotiert. Das Produktgemisch, ein brauner Feststoff, besteht aus vier Stereoisomeren, enthält aber noch 20 % des Edukts. Es wird ohne weitere Aufreinigung für weitere Syntheseschritte verwendet.

Ausbeute: 28,2 g

### **13.1.3 Synthesevorschrift zur Darstellung von 4,6-Diethyldibenzothiophen**

[91]. 50 mL Butyllithium-Lösung (80 mmol) in Hexan werden bei 0 °C zu einer Lösung von 12 mL N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (80 mmol) in 25 mL Heptan getropft. Man lässt 30 min bei 0 °C rühren, anschließend nochmals 30 min bei Raumtemperatur. Eine Lösung von 4,6 g Dibenzothiophen (25 mmol) in 120 mL Heptan wird zu der Reaktionsmischung zugegeben. Man erwärmt auf 55-65 °C für 1,5 h, die erhaltene gelb-orange Lösung wird auf -78 °C abgekühlt. Man gibt 6,5 mL (80 mmol) Ethyliodid zu. Nach Beendigung der Zugabe lässt man die Lösung langsam über 12 h auf Raumtemperatur erwärmen. Man hydrolysiert mit 200 mL Wasser, extrahiert zweimal mit 50 mL Dichlormethan und wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 80 mL 1 M Salzsäure. Nach zweimaligen Waschen mit Wasser trocknet man über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Man erhält 4,9 g eines gelben Öls.

### **13.1.4 Synthese des Trimethyldibenzothiophengemisches**

[114] Zu 70 g (600 mmol) Chlorsulfonsäure werden unter Trockeneis-Isopropanol-Kühlung langsam 30 g (280 mmol) o-Xylen zugegeben. Die gelbe Lösung wird 12 h gerührt, anschließend für 3,5 h auf 45 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung auf 300 mL Eiswasser gegeben, und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 44 g eines hellgelben Öls.

50 mL Wasser und 15 g Zinkpulver werden dem Produkt zugesetzt. Nach Zugabe von 110 mL konzentrierter Salzsäure werden weitere 10 g Zinkpulver zugegeben und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtrieren wird die Lösung mit Diethylether extrahiert, die organische Phase mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Bei dem verbleibenden weißen Feststoff handelt es sich nach gaschromatographischer Analyse mit massenselektiver Detektion um ein Gemisch der Disulfide.

7,0 g des Zwischenprodukts werden in 50 mL Ethanol gelöst. Unter Stickstoffschutzgas werden insgesamt 16,0 g  $\text{NaBH}_4$ - $\text{NaOH}$ -Lösung (12 Gew-% an  $\text{NaBH}_4$ , 50 mmol) und 5 mL Wasser zugegeben und für mehrere Stunden erhitzt, bis eine klare Lösung vorliegt. Nach

Hydrolyse mit 10 mL Schwefelsäure wird zweimal mit Diethylether extrahiert und das Lösungsmittel entfernt.

Das Produkt wird direkt zu 11,1 g 2-Brom-3-methylcyclohexanon (58 mmol) gegeben. Dazu wird innerhalb einer Stunde und unter Schutzgasatmosphäre eine Lösung von 3,75 g KOH-Plätzchen (85 %, 57 mmol) in 20 mL Wasser zugetropft. Die sich bildende gelbe Suspension wird unter Rückfluss erhitzt und der pH-Wert mit KOH alkalisch gehalten. Schließlich wird mit 30 mL Wasser versetzt und dreimal mit Ether extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 12,0 g gelbes Öl.

50 mL o-Phosphorsäure und 62 g Phosphorpentoxid werden mit dem Rohprodukt versetzt und für 3 h bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von 500 mL Eiswasser wird zweimal mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 10,1 g Produkt, welche mit 20 g (88 mmol) Dichlordicyanobenzochinon in 90 mL Toluol für 5 h unter Rückfluss erhitzt werden. Nach Filtrieren und Waschen mit Toluol erhält man 9,7 g eines roten Öls.

Dieses wird auf 8 g Kieselgel aufgebracht und über eine Kieselgelsäule mit Cyclohexan aufgereinigt. Man erhält ein gelbes Öl, aus dem sich weiße Kristalle abscheiden. Nach NMR-spektroskopischer Untersuchung wird diese Substanz als 2,6,7-Trimethyldibenzothiophen identifiziert.

In Abbildung 13-1 ist das GC-MS-Chromatogramm (selected ion monitoring von  $m/z = 226$ ) des Produktgemisches dargestellt. Es zeigt sich, dass mindestens acht verschiedene Verbindungen entstanden sind. Erwartet worden ist die Bildung von sechs Isomeren: 126TMDBT, 128TMDBT, 236TMDBT, 238TMDBT, 267TMDBT und 346TMDBT.

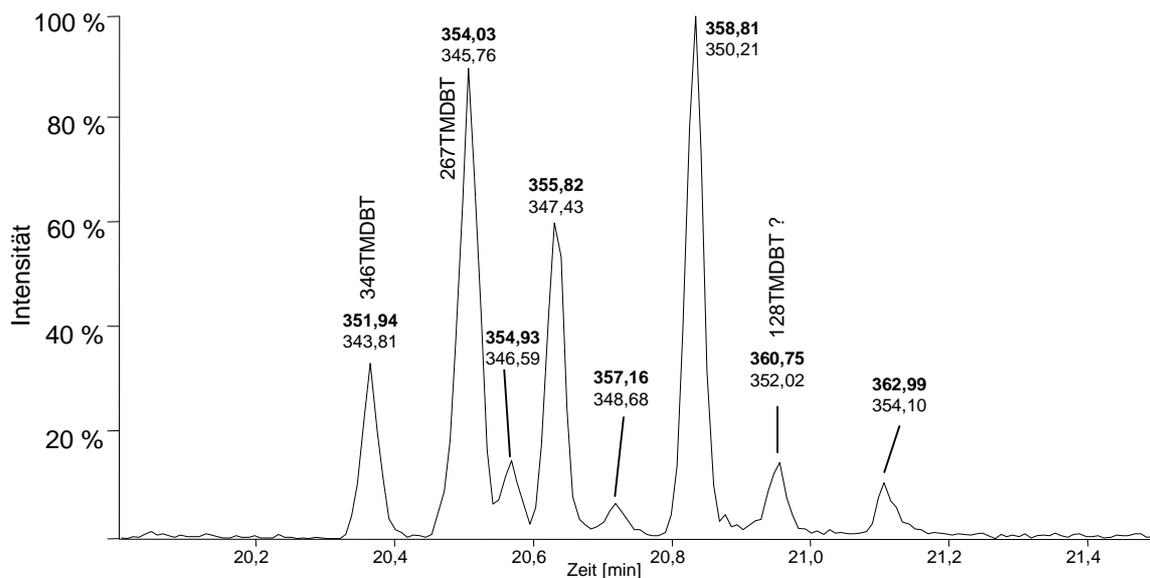


Abb.13-1: GC-MS-Chromatogramm des synthetisierten Trimethyldibenzothiophengemisches (Trennsäule DB17ms). 1. Zeile: gemessener RI<sub>s</sub>. 2. Zeile: gemessener RI<sub>c</sub>.

Mit Hilfe des Modells zur Retentionsindex-Vorhersage wird der Versuch unternommen, die einzelnen Peaks zuzuordnen. Dazu werden die RI-Werte der erwarteten Syntheseprodukte berechnet und mit den gemessenen verglichen.

Tab. 13-1: Berechnete Retentionsindices, basierend auf Dibenzothiophen und Benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophen ( $RI_S$ ) sowie Phenanthren und Chrysen ( $RI_C$ )

Verbindung	$RI_{S,ber}$	$RI_{C,ber}$
346TMDBT	<b>351,24</b>	343,35
267TMDBT	<b>353,21</b>	345,03
236TMDBT	<b>353,21</b>	345,03
238TMDBT	<b>355,18</b>	346,70
126TMDBT	<b>357,99</b>	349,73
128TMDBT	<b>359,96</b>	351,41

Die untersuchten Isomere lassen sich jedoch mit den Daten nicht eindeutig zu ordnen, da sie strukturell zu ähnlich. Jede Verbindung weist ein Substitutionsmuster mit zwei Methylgruppen an einem Ring in ortho-Stellung zueinander auf. Die gefundene Elutionsbereich der synthetisierten Isomere ist relativ schmal. Neben den sicher identifizierten Isomeren 346TMDBT und 267TMDBT, welche die beiden zuerst eluierenden Peaks darstellen, lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit noch das 128TMDBT dem vorletzten Peak zuordnen. Die Abweichungen von den berechneten RI-Werten betragen hier jeweils etwa 0,8 Einheiten auf der RI-Skala.

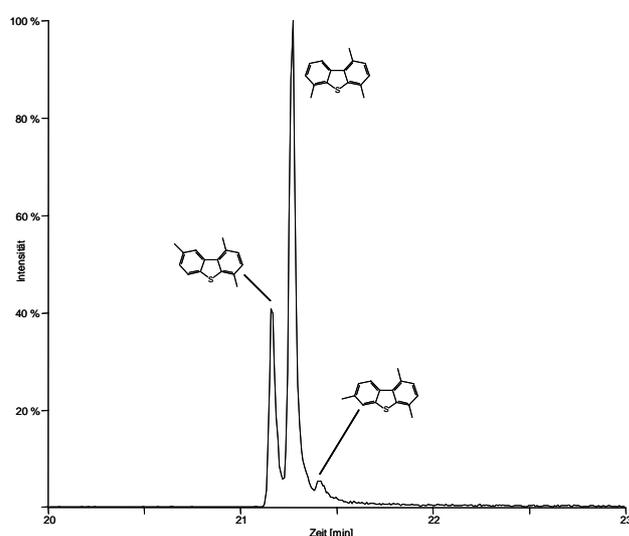
## 13.2 Charakterisierung der Syntheseprodukte

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind auf den internen Standard kalibriert. Die ermittelten Schmelzpunkte für Festsubstanzen sind unkorrigiert.

### 13.2.1 $\text{C}_3$ -DBTs

#### 1,4,6-Trimethyldibenzothiophen

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm} = 2,59$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,62 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,88 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7,15 (m, 2H,  $\text{C}_2\text{-H}$ ,  $\text{C}_3\text{-H}$ ), 7,27 (m, 1H,  $\text{C}_7\text{-H}$ ), 7,40 (dd, 1H,  $\text{C}_8\text{-H}$ ,  $^3J=8.0$  Hz), 8,23 (d, 1H,  $\text{C}_9\text{-H}$ ,  $^3J=8.0$  Hz)



Für 1,4,6-Trimethyldibenzothiophen ist keine eindeutige Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale möglich.

Reinheit: 67 % (GC-MS, NMR)

Abb. 13-2: Bei der Synthese von 146TMDBT entstehendes Produktgemisch

#### 2,6,7-Trimethyldibenzothiophen

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm} = 2,43$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,48 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,51 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7,23 (m, 1H,  $\text{C}_3\text{-H}$ ), 7,24 (d, 1H,  $\text{C}_8\text{-H}$ ,  $^3J=7.8$  Hz), 7,71 (d, 1H,  $\text{C}_4\text{-H}$ ,  $^3J=8.1$  Hz), 7,85 (d, 1H,  $\text{C}_9\text{-H}$ ,  $^3J=8.1$  Hz), 7,88 (s, 1H,  $\text{C}_1\text{-H}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm} = 17,8$ , 19,7, 21,5 (3 x  $\text{CH}_3$ ), 118,7, 121,6, 122,4, 126,9, 127,6 (5 x CH), 130,1, 133,5, 134,0, 134,4, 136,2, 136,8, 140,9 (7 x  $\text{C}_{\text{quart}}$ )

Schmelzpunkt:

Reinheit: 92 %

Für 3,4,6-Trimethyldibenzothiophen können keine eindeutigen Zuordnungen der NMR-Signale erfolgen, da das Produkt nur stark verunreinigt vorliegt.

### 13.2.2 C<sub>4</sub>-DBTs

#### 2,4,6,8-Tetramethyldibenzothiophen

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 2,49 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2,54 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7,08 (s, 2H, C<sub>3</sub>-H, C<sub>7</sub>-H), 7,76 (s, 2H, C<sub>1</sub>-H, C<sub>9</sub>-H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 20,4, 21,4 (2 x CH<sub>3</sub>), 119,5 (C<sub>1,9</sub>), 128,4 (C<sub>3,7</sub>), 131,8, 134,3, 136,1, 136,8 (4 x C<sub>quart</sub>)

Schmelzpunkt: 145 °C

Reinheit: >99 %

#### 2,4,6,7-Tetramethyldibenzothiophen

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 2,44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,51 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,55 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7,07 (s, 1H, C<sub>3</sub>-H), 7,24 (d, 1H, C<sub>8</sub>-H, <sup>3</sup>J=8.0 Hz), 7,74 (s, 1H, C<sub>1</sub>-H), 7,85 (d, 1H, C<sub>9</sub>-H, <sup>3</sup>J=8.0 Hz)

Reinheit: 62 %

#### 1,3,6,7-Tetramethyldibenzothiophen

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 2,44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,84 (s, 3H, C<sub>1</sub>-CH<sub>3</sub>), 7,03 (s, 1H, C<sub>2</sub>-H), 7,25 (d, 1H, C<sub>8</sub>-H, <sup>3</sup>J=8,1 Hz), 7,52 (s, 1H, C<sub>4</sub>-H), 8,03 (d, 1H, C<sub>9</sub>-H, <sup>3</sup>J=8,1 Hz)

Reinheit: 37 %

Für 1,3,6,7- und 2,4,6,7-Tetramethyldibenzothiophen, welche als Gemisch vorliegen, ist keine eindeutige Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Signale möglich.

#### 6-Ethyl-2,4-dimethyldibenzothiophen

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm =: 1,40 (t, 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J=7,7 Hz), 2,48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,93 (q, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J=7,7 Hz), 7,08 (s, 1H, C<sub>3</sub>-H), 7,23 (d, 1H, C<sub>7</sub>-H, <sup>3</sup>J=7,8 Hz), 7,38 (dd, 1H, C<sub>8</sub>-H, <sup>3</sup>J=7,8 Hz und 7,5 Hz), 7,77 (s, 1H, C<sub>1</sub>-H), 7,94 (d, 1H, C<sub>9</sub>-H, <sup>3</sup>J=7,7 Hz)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 13,5 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 20,4, 21,4 (2 x CH<sub>3</sub>), 28,1 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 119,3, 119,5 (C<sub>1</sub>, C<sub>9</sub>), 124,8, 124,9, 128,5 (3 x CH), 131,8, 134,5, 136,2, 136,2, 136,3, 138,3 (6 x C<sub>quart</sub>)

Schmelzpunkt (Pentan): 91 °C

Reinheit: 98 %

#### 1,4,6,8-Tetramethyldibenzothiophen

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 2,52 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,57 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,58 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,88 (s, 3H, C<sub>1</sub>-CH<sub>3</sub>), 7,11 (m, 1H, C<sub>7</sub>-H), 7,14 (m, 2H, C<sub>2</sub>-H, C<sub>3</sub>-H), 8,02 (s, 1H, C<sub>9</sub>-H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 20,3, 20,5, 21,8, 22,3 (4 x CH<sub>3</sub>), 122,9, 126,0, 127,2, 127,6 (4 x CH), 129,5, 131,5, 132,2, 134,1, 134,1, 136,4, 137,4, 140,0 (8 x C<sub>quart</sub>)

Schmelzpunkt: 118-119 °C

Reinheit: 98 %

### 13.3 Synthese von 2-Amino-n-propylcyclopentendithiocarbonsäure

[115] 10,6 g (126 mmol) Cyclopentanon werden in 110 mL Toluol gelöst und mit einer Spatelspitze p-Toluensulfonsäure versetzt. 11,5 mL (8,2 g, 139 mmol) n-Propylamin werden zugegeben. Man lässt 8 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Zugabe von weiteren 6,5 mL (4,6 g, 79 mmol) n-Propylamin wird das Gemisch 3 h unter Rückfluss erhitzt. Man hydrolysiert mit 100 mL Wasser. Nach Phasentrennung trocknet man die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  und entfernt das Toluol am Rotationsverdampfer. Man erhält 15,3 g eines rotbraunen Öles.

Das Rohprodukt wird direkt weiter verwendet. Nach Lösen in 30 mL Pentan werden 9 mL Schwefelkohlenstoff zugesetzt. Nach fünfstündigem Rühren werden die ausgefallenen gelbbraunen Kristalle abgesaugt, mit eiskaltem Pentan gewaschen und getrocknet.

Nach Umkristallisieren aus Aceton werden gelbe Kristalle erhalten.

Smp.: 133°C

### 13.4 Synthese des Pd-ACDA-Kieselgels

[75]. 15,2 g (181 mmol) Cyclopentanon und 150 mL konz. Ammoniaklösung werden unter Rühren auf 0 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden 14,5 mL (240 mmol) Schwefelkohlenstoff gegeben. Die vorher farblose Lösung färbt sich bei Zugabe des Kohlenstoffdisulfids orange-gelb. Dieses Gemisch wird 7 h bei 0 °C gerührt. Anschließend läßt man die Lösung unter Rühren innerhalb von 15 h auf Raumtemperatur erwärmen. Der ausgefallene orangefarbene Niederschlag wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 12,0 g (68 mmol) Ammonium-2-amino-cyclopent-1-endithiocarboxylat (38 %).

11,5 g (65 mmol) des Ammoniumsalzes der Dithiocarbonsäure werden in 110 ml konz. Essigsäure gegeben und für 20 min auf 70 °C erhitzt. Es entsteht eine orangene Lösung, die wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Nach Zugabe von 400 ml destilliertem Wasser trübt sich die Lösung. Nach 2 h Rühren wird die ausgefallene 2-Amino-cyclopent-1,2-en-dithiocarbonsäure abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 2,4 g (15 mmol, 24 %)

[74]. 1,0 g (6,3 mmol) 2-Aminocyclopent-1-enthioncarbonsäure werden durch zehnminütige Behandlung im Ultraschallbad in 25 ml Methanol (getrocknet über Molekularsieb) gelöst. Diese Lösung wird auf 5,8 g Aminopropanokieselgel (Korngröße: 10 µm, bei 110 °C getrocknet) gegeben und 10 min im Ultraschallbad suspendiert. Die Suspension wird in einen 100 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer überführt. Die Suspension wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend saugt man das Kieselgel über eine Glasfritte 1 D 4 ab. Das modifizierte Kieselgel wird mit Methanol gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Das gelbe Kieselgel wird im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

Zur Belegung des Kieselgels mit Pd(II)-Ionen werden 0,27 g (1,5 mmol) Palladium(II)-chlorid in 150 ml Wasser gelöst und filtriert. In diese Lösung werden 2 g des getrockneten Kieselgels gegeben und mit einem mechanischen Rüttler für 3 h geschüttelt. Das Kieselgel wird abgesaugt, mit 100 ml Isopropanol und 100 ml Cyclohexan gewaschen. Das dunkelbraune Kieselgel wird im Vakuumexsikkator getrocknet.

### **13.5 Optimierung und Response des GC-AED G2350A im schwefelselektiven Modus**

Folgende Reagenzgasflüsse werden bei der Messung auf der Schwefelspur verwendet:

Wasserstoff:	20 psi
Sauerstoff:	20 psi
Make-up (He):	100 mL/min

Die Werte für die optimierten Reagenzgas wurden durch einen Vergleich der Peakformen und -flächen bei verschiedenen Wasserstoff- und Sauerstoffvordrücken sowie bei verschiedenen Flüssen an Make-up-Gas bei Injektion von 1 µL Dibenzothiophen ( $c = 10 \text{ ng}/\mu\text{L}$ ) ermittelt.

Im Folgenden soll überprüft werden, inwieweit die Annahme eines strukturunabhängigen Responses für die polycyclischen Schwefelaromaten am AED gerechtfertigt ist. Dies ist eine Grundvoraussetzung für eine korrekte Quantifizierung über einen einzelnen internen Standard.

Für die Überprüfung des Responseverhaltens an Hand von Kalibrationsgeraden wird folgende Standardlösung angesetzt:

2-Fluordibenzothiophen	7,30 mg	(=1,16 mg S)
Dibenzothiophen	6,29 mg	(=1,09 mg S)
4-Methyldibenzothiophen	6,65 mg	(=1,08 mg S)
2-Methyldibenzothiophen	7,31 mg	(=1,18 mg S)
4,6-Dimethyldibenzothiophen	14,89 mg	(=2,24 mg S)
1,3-Dimethyldibenzothiophen	7,14 mg	(=1,08 mg S)
2,4,7-Trimethyldibenzothiophen	7,89 mg	(=1,12 mg S)
1,4,7-Trimethyldibenzothiophen	7,73 mg	(=1,09 mg S)
6-Ethyl-2,4-dimethyldibenzothiophen	8,49 mg	(=1,13 mg S)
2,4,6,8-Tetramethyldibenzothiophen	8,34 mg	(=1,11 mg S)

Die Verbindungen werden genau eingewogen und in 10 mL Cyclohexan gelöst. Aus dieser Standardlösung ( $c \cong 100 \mu\text{g S/mL}$  für jede Verbindung) werden durch Verdünnen Lösungen mit einem Gehalt zwischen 2000 und 20  $\text{pg}/\mu\text{L}$  hergestellt. Zur Kalibration werden von Lösungen im Konzentrationsbereich von 20  $\text{pg S}/\mu\text{L}$  bis 2000  $\text{pg S}/\mu\text{L}$  jeweils 1  $\mu\text{L}$  am GC-AED mit dem Autosampler injiziert. Jede Messung wird doppelt durchgeführt und jeweils dreimal manuell ausgewertet.

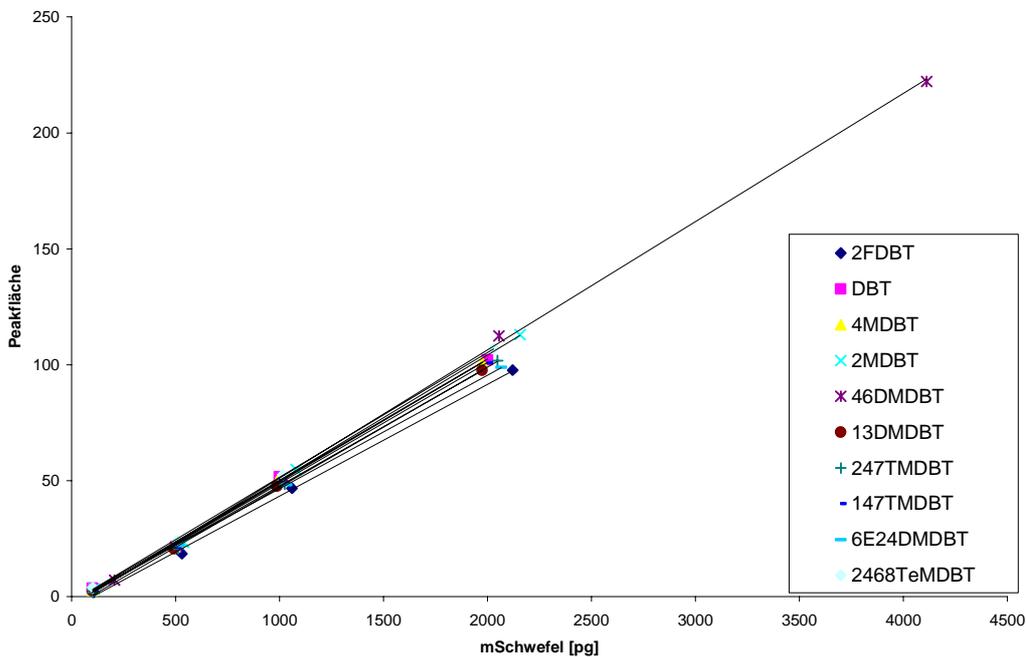


Abb. 13-3: Kalibration der S-Spur für ausgewählte Dibenzothiophene, aufgetragen ist die Peakfläche gegen die injizierte Menge an pg Schwefel

Die Kalibrationskurven folgen in dem Bereich von 100 bis 2000  $\text{pg}$  etwa einem linearen Verlauf. Die Steigungen der Kalibriergeraden für die einzelnen polycyclischen schwefelaromatischen Verbindungen unterscheiden sich um etwa 2 bis 15 % für den

Arbeitsbereich der Analysen. Dabei weist der interne Standard im Vergleich zu den alkylierten Dibenzothiophenen eine geringere Empfindlichkeit auf. Unterhalb einer Injektionsmenge von 500 pg Schwefel kommt es jedoch zu einem Absinken der Empfindlichkeit für alle Analyten.

Es kann nachgewiesen werden, dass der Response der Schwefelspur für die bestimmten PASHs im untersuchten Konzentrationbereich nicht strukturunabhängig ist. Der Fehler bei der Bestimmung der Analyten beträgt im Mittel etwa 30 %. Dabei zeigt der interne Standard durchweg einen geringeren Response als die alkylierten Dibenzothiophene. Daher ergibt sich ein systematischer Fehler, der zu Mehrbefunden bei den Analytgehalten führt. Dass der Response für PASH nicht strukturabhängig ist, ist von verschiedenen Autoren beschrieben worden. In einer Studie mit dem Atomemissionsdetektor vom Typ 5921 A wird eine nicht strukturunabhängiger Response für die PASH gefunden [111]. Der Fehler im Konzentrationsbereich von 100 bis 5000 pg Schwefel beträgt dabei bis zu 30 %. In [108] wird dagegen ein linearer Response für Schwefel von 100 pg bis 90-160 ng für einen typgleichen Atomemissionsdetektor ermittelt. Die relativen Standardabweichungen für 34 PASH von drei bis sechs annelierten Ringen betragen bis zu maximal 21 %, im Mittel werden Abweichungen zwischen 4 und 12 % gefunden.

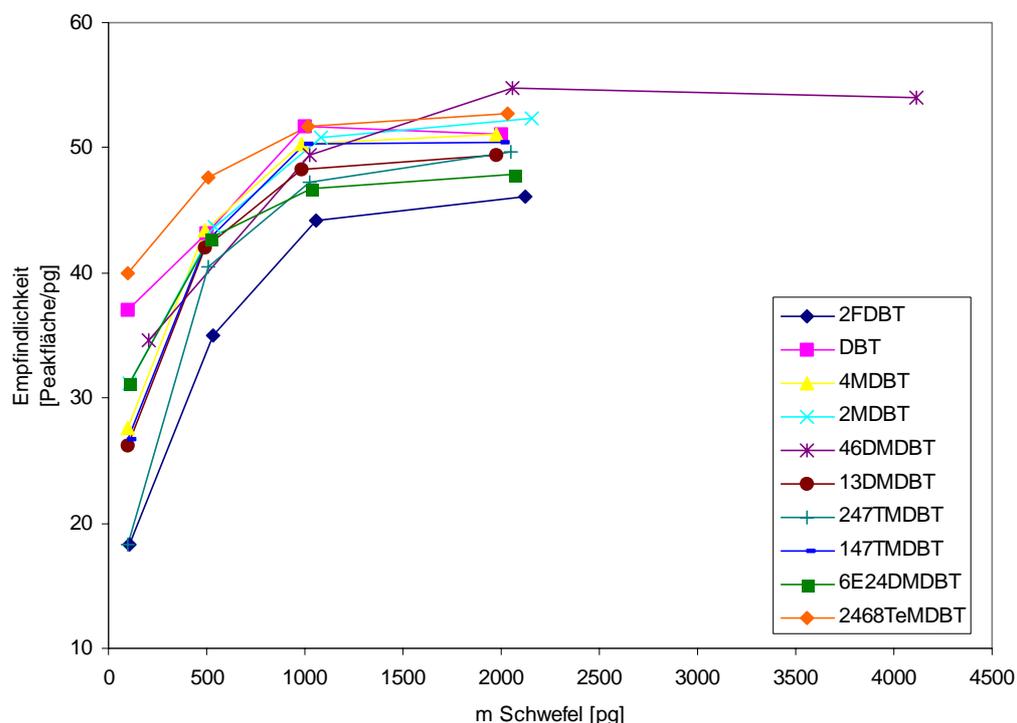


Abb. 13-4: Empfindlichkeit (Peakfläche/Masse) der Schwefelspur in Abhängigkeit von der Menge an injiziertem Schwefel

## 13.6 Responseverhalten der alkylierten Dibenzothiophene mit massenspektrometrischer Detektion

Es soll untersucht werden, ob eine Quantifizierung auch mittels GC-MS sinnvoll ist. Die Quantifizierung kann dann entweder nach der Methode des externen Standards (separate Messung von quantitativen Kalibrationslösungen und Vergleich mit der aufzustellenden Kalibrierfunktion) oder unter Einsatz von internen Standards erfolgen. Die Standardabweichungen bei externer Standardisierung liegen dabei höher als bei der Anwendung des Verfahrens mit internen Standards. Ursachen hierfür liegen in der Reproduzierbarkeit der Injektion sowie Veränderungen im Massenspektrometer. Zu letzteren zählen unterschiedliche Effektivitäten bei der Ionisierung, schwankende Transmission durch Belegung des Linsensystems mit Matrix sowie Beiträgen des Multipliers bei der Signalerzeugung [112].

Da diese Effekte durch die interne Standardisierung kompensiert werden können, ist dieses Verfahren vorzuziehen. Ausgewertet werden die Flächenwerte der Analysensubstanz und auf die Fläche des internen Standards bezogen, dessen zugesetzte Menge bekannt ist. Dazu muss zunächst das Responseverhalten der Analyten - hier der alkylierten Dibenzothiophene - ermittelt werden und mit dem des internen Standards verglichen werden. Da die Massenspektren vieler alkylierter Dibenzothiophene weitgehend gleichartig aufgebaut sind, besteht auch die Möglichkeit, dass diese Verbindungen (insbesondere die polymethylierten Vertreter) ein vergleichbares Responseverhalten zeigen. Hiervon wird beispielsweise in der Dioxinanalytik Gebrauch gemacht, wo innerhalb derselben Chlorhomologengruppe ein praktisch identischer Response nachgewiesen werden konnte [113]. Auch *Wise* und *Mössner* verwenden Responsefaktoren für PASH, welche nicht in genügend hoher Reinheit vorliegen, indem sie diejenigen für Verbindungen gleichen Alkylierungsgrades heranziehen [87].

Zur Ermittlung der Responsefaktoren einiger alkylierter Dibenzothiophene werden Standardlösungen mit zwei verschiedenen Konzentrationen (etwa 7,0 und 1,8 pg/ $\mu$ L für die meisten Analyten) aus dem Kalibrationsstandard durch Verdünnung hergestellt. Die Messung erfolgt unter Aufnahme des Totalionenstroms. Zur Quantifizierung werden die Peakflächen auf der jeweiligen Molekülionenspur herangezogen, da diese im allgemeinen die intensivsten Ionenmassen (und damit den Basispeak der Verbindung) darstellen, und mit der des internen Standards ( $m/z=202$ ) verglichen.

Der *molare Response* wird angegeben in Peakfläche/pmol an injiziertem Analyten.

Daraus lässt sich dann der *relative Responsefaktor* (RRF) einer Verbindung nach folgender Gleichung berechnen:

$$RRF = \frac{A_A}{A_{IS}} \cdot \frac{n_{IS}}{n_A} \quad (\text{Gl.13-1})$$

RRF:	Relativer Responsefaktor des Analyten A
$A_A$ :	Peakresponse des Analyten A
$A_{IS}$ :	Peakresponse des internen Standards
$n_A$ :	Injizierte Stoffmenge des Analyten A
$n_{IS}$ :	injizierte Stoffmenge des internen Standards

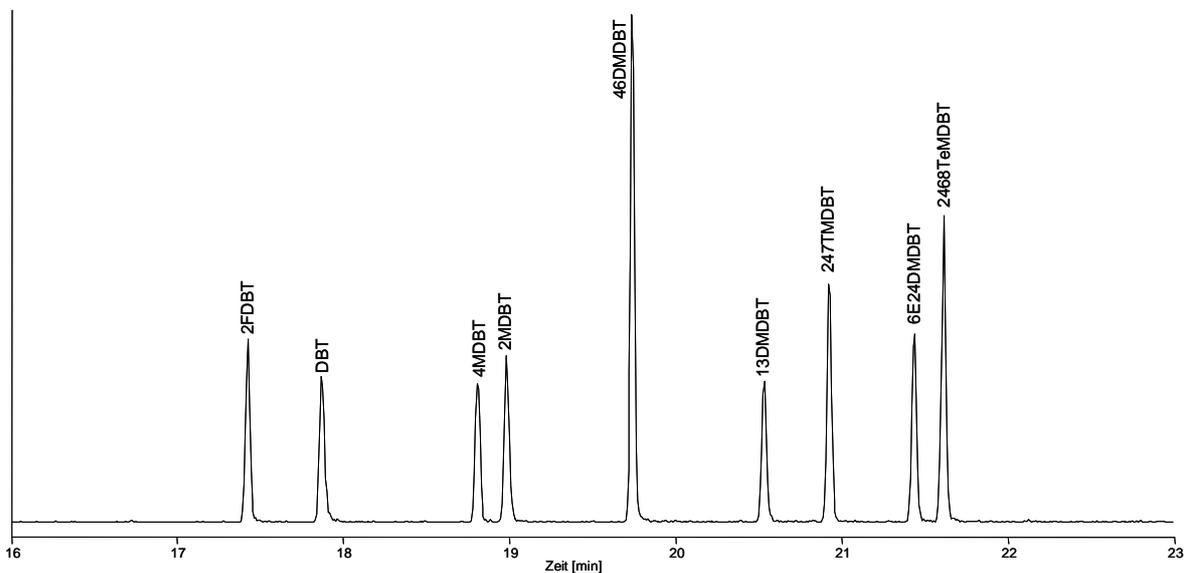


Abb. 13-5: GC-MS-Chromatogramm der verdünnten Kalibrationslösung aus neun Standardverbindungen. Trennsäule DB17ms, Ionisierungsbedingungen: EI im Positiven Modus.

Die relativen Responsefaktoren zeigen für die Substanzklasse der Alkyl-DBTs ein sehr unterschiedliches Verhalten. Für den Grundkörper DBT findet man in dem untersuchten Konzentrationsbereich eine konstanten Wert für den RRF. Bei den beiden untersuchten monomethylierten DBTs findet man etwas niedrigere Ionisierungsausbeuten. Der molare Response hängt ebenfalls stark vom Substitutionsmuster ab, so werden für die beiden dimethylierten Dibenzothiophene sehr unterschiedliche Responsefaktoren gefunden. Mit steigendem Alkylierungsgrad beobachtet man eine Zunahme der RRF-Werte.

Die relativen Fehler nehmen mit abnehmender Konzentration ebenfalls stark zu.

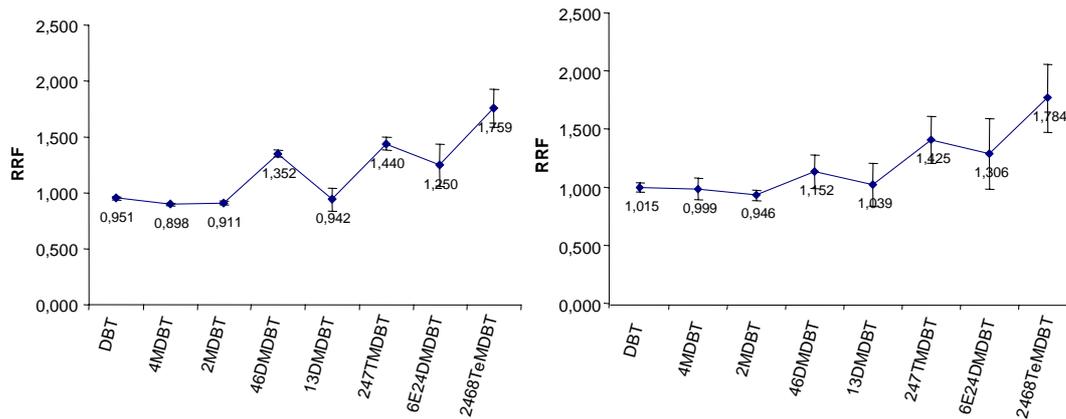


Abb. 13-6: Relative Responsefaktoren der Dibenzothiophene am GC-MS

## 13.7 Verwendete Geräte und Geräteparameter

### 13.7.1 Geräte Gaschromatographie:

#### GC-AED: (Kapitel 10.1-10.7)

Gaschromatograph	Hewlett-Packard 5890 II
Atomemissionsdetektor:	Hewlett-Packard 5921A
Injektor:	split / splitless (60 s)
Injektortemperatur:	260 °C
Transferline	300 °C
Trärgas	Helium 6.0
Kapillarsäule	ZB-5 (Phenomenex Zebron), 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Temperaturprogramm:	60 °C – 2 min – 10 °C/min – 300 °C – 10 min ( <b>AED1</b> )
Solvent vent	0 – 5 min
Injektionsvolumen:	1 µL

#### GC-AED: (Kapitel 10.8-10.10)

Gaschromatograph:	Agilent 6890N
Atomemissionsdetektor:	Agilent G2350A
Autosampler:	Gerstel MPS 2L
Injektor:	Gerstel Kaltaufgabesystem (KAS)
Injektortemperaturprogramm:	60 °C – 12 °C/s – 300 °C
Transferline:	300 °C

Trägergas:	Helium
Kapillarsäule:	VF5ms (Varian), 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Temperaturprogramme:	60 °C – 2 min – 10 °C/min – 300 °C – 10 min – 5 min ( <b>AED2</b> ) 60 °C – 2 min – 40 °C/min – 300 °C – 10 min ( <b>FAST</b> )
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:	260 °C
Kapillarsäule	J & W DB17ms, 29,5 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Trägergas	Helium 6.0
Transferline	275 °C
Ionisierungsbedingungen:	EI, 70 eV, Ion source 200 °C
Modus:	Full Scan (50-600 amu)
Temperaturprogramme	1) 60 °C – 1 min – 10 °C/min – 300 °C – 10 min Filament-Delay: 10 min 2) 60 °C – 2 min – 10 °C/min – 300 °C – 10 min Filament-Delay: 5 min
Injektionsvolumen:	0.5 – 2 µL

**GC-FID:**

Gaschromatograph	Hewlett-Packard 4890 II
Autosampler (optional):	Gerstel MPS 2L
Injektor	split / splitless (60 s)
Injektortemperatur:	280 °C
Detektortemperatur:	300 °C
Kapillarsäule:	VF5ms (Varian), 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm ZB 50 (Zebron), 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Trägergas:	Wasserstoff (4.8)
Trägergasstrom:	82 kPa
Temperaturprogramm:	60 °C – 2 min – 10 °C/min – 300 °C – 10 min
Injektionsvolumen:	0.5 – 2 µL

### **13.7.2 Geräte Flüssigchromatographie**

Pumpen:	2 Knauer HPLC Pump 64
Injektor:	Knauer manuelles Injektionsventil
Mischkammer:	Dynamische Mischkammer
UV-Detektor:	Knauer Variable Wavelength Detector
Detektionswellenlänge:	236 nm
Flussrate:	1 mL/min
Säulenofen:	Gynkotek STH 585
Software:	Eurochrom 2000, Version 1.5
HPLC-Leersäulen:	Latek 4.6 mm ID, Länge 150 mm
Füllanlage für HPLC-Säulen:	Knauer PNEUMATIC HPLC PUMP

### **13.7.3 Schmelzpunktbestimmung**

Meltemp II (Laboratory Devices, MA, USA)

### **13.7.4 Elementaranalyse**

vario EL III CHNOS Elementaranalysator der Firma elementar Analysensysteme GmbH  
(Serviceabteilung des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie)

### **13.7.5 Kernresonanzspektroskopie**

ARX FT-NMR der Firma Bruker bei 300 MHz  
(Serviceabteilung des Instituts für Organische Chemie)

### **13.7.6 Atomabsorptionsspektrometrie**

aa/ae spectrophotometer VIDEO 22 der Firma Instrumentation Laboratory  
(Serviceabteilung des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie)

### 13.8 Liste der verwendeten Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AED	Atomemissionsdetektor
CH	Cyclohexan
DCM	Dichlormethan
EI	Elektronenstossionisation
F	Fahrenheit
FID	Flammenionisationsdetektor
FPD	Flammenphotometrischer Detektor
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
IP	Isopropanol
IS	Interner Standard
MS	Massenspektrometrie
N-PAH	polycyclische aromatische Stickstoffheterocyclen
PAH	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PASH	polycyclische aromatische Schwefelheterocyclen
ppm	parts per million
psi	pounds per square inch (0,0069 MPa)
SCD	Schwefelchemilumineszenzdetektor
SIM	single ion monitoring
SeIM	selected ion monitoring
T	Temperatur
TIC	total ion current
TMS	Tetramethylsilan
UV	Ultraviolett
v/v	Volumenanteil
z. B.	zum Beispiel

### 13.9 Chemikalien

Ammoniak (konz) .....	25 % .....	Grüssing
Benzo[ <i>b</i> ]naphtho[2,1- <i>d</i> ]thiophen.....	98 % .....	Laborbestand
Benzothiophen .....	95 % .....	Aldrich
Brom .....	99,5 % .....	Riedel de Haen
Buthyllithium.....	1,6 M in Hexan .....	Merck
Chloroform .....	99 % .....	Grüssing
Chloroform- <i>d</i> (enthält TMS).....	≥99,8 % .....	Aldrich
Chlorsulfonsäure .....	98 % .....	Fluka
Cyclohexan .....	≥99,8 % .....	Fluka
Cyclopentanon .....	99 % .....	Janssen
Dibenzothiophen .....	98 % .....	Aldrich
2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon .....	98 % .....	Aldrich

Dichlormethan .....	99,8 % .....	Riedel de Haen
Diethylether .....	p.a. ....	Laborbestand
2,3-Dimethylanilin .....	99 % .....	Aldrich
1,3-Dimethyldibenzothiophen .....	99 % .....	Laborbestand
4,6-Dimethyldibenzothiophen .....	99 % .....	Laborbestand
3,5-Dimethylcyclohexanol .....	95 % .....	Aldrich
2,4-Dimethylthiophenol .....	95 % .....	Aldrich
2,5-Dimethylthiophenol .....	98 % .....	Aldrich
Essigsäure .....	96 % .....	Merck
Ethanol .....	p.a. ....	Laborbestand
Ethylendiamintetraessigsäure, Dinatriumsalz ..	p.a. ....	Laborbestand
Ethyljodid .....	99 % .....	Fluka
4-Ethylthiophenol .....	96 % .....	Laborbestand
2-Fluordibenzothiophen .....	99 % .....	Laborbestand
Isopropanol .....	≥99,8 % .....	Fluka
Helium .....	6.0 .....	Hausversorgung
Helium .....	He GC BiP .....	Air Products
Heptan .....	≥99,5 % .....	Fluka
Kaliumdichromat .....	p.a. ....	Laborbestand
Kalium-O-ethylxanthat .....	95 % .....	Merck
Kaliumhydroxid .....	85 % .....	Grüssing
Magnesiumsulfat (wasserfrei) .....	p.a. ....	Laborbestand
Methanol .....	99,5 % .....	Grüssing
7-Methyldibenzothiophen .....	98 % .....	Laborbestand
3-Methylcyclohexanon .....	97 % .....	Janssen
2-Methyldibenzothiophen .....	99 % .....	Laborbestand
4-Methyldibenzothiophen .....	99 % .....	Laborbestand
Natriumborhydrid .....	98 % .....	Merck
Natriumborhydrid-Natriumhydroxid-Lösung ....	12 % .....	Aldrich
Natriumcarbonat .....	p.a. ....	Laborbestand
Natriumhydrogencarbonat .....	p.a. ....	Laborbestand
Natriumhydroxid .....	p.a. ....	Merck
Natriumnitrit .....	p.a. ....	Laborbestand
Natriumsulfid .....	p.a. ....	Laborbestand
Palladium(II)chlorid .....	99 % .....	Aldrich
n-Propylamin .....	98 % .....	Aldrich

---

2-n-Propylanilin .....	97 %.....	Aldrich
o-Phosphorsäure.....	≥85 %.....	Grüssing
Phosphorpentoxid .....	p.a. ....	Laborbestand
Polyphosphorsäure .....	82-84 %.....	Fluka
Salzsäure (konz) .....	37 %.....	Grüssing
Schwefelsäure (konz).....	p.a. ....	Laborbestand
N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin.....	99,5 %.....	Aldrich
Toluen.....	99,8 %.....	Fluka
p-Toluensulfonsäure.....	unbekannt .....	Merck
2,4,6-Trimethyldibenzothiophen .....	99 %.....	Laborbestand
o-Xylen.....	98 %.....	Merck
Wasserstoff .....	4.8 .....	Hausversorgung
Zinkpulver .....	rein .....	Riedel de Haen

## 13.10 Literaturverzeichnis

- 1 Bundesumweltministerium, "Steuerliche Förderung sauberer Dieselfahrzeuge", Online im Internet: URL: [www.bmu.de/files/hg\\_dieselruss.pdf](http://www.bmu.de/files/hg_dieselruss.pdf) [**Stand: 25.08.2004**]
- 2 Pressemitteilung des BMU Nr. 093/04, Berlin, 01.04.2004, "Bundesumweltminister Trittin legt Konzept zur steuerlichen Förderung sauberer Diesel-Pkw vor", Online im Internet: URL: [www.bmu.de/de/1024/js/presse/2004/pm093/text.pdf](http://www.bmu.de/de/1024/js/presse/2004/pm093/text.pdf) [**Stand: 25.08.2004**]
- 3 J.S.S. Damsté, J.W. deLeeuw, A.C. Kock-van Dalem, M.A. deZeeuw, F. de Lange, W.I.C. Rijpstra, P.A. Schenck, "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
- 4 K.S. Betts, "Getting the sulfur out of diesel fuel", *Environm. Sci. Technol.*, 35 (2000) 161A
- 5 A. Charrié-Duhaut, C. Schaeffer, P. Adam, P. Manuelli, P. Scherrer, P. Albrecht, "Terpenoid-Derived Sulfides as Ultimate Organic Sulfur Compounds in Extensively Desulfurized Fuels", *Angew. Chem.*, 115 (2003) 4794-4797
- 6 J.S.S. Damsté, W.I.C. Rijpstra, J.W. deLeeuw, P.A. Schenck, "The occurrence and identification of series of organic sulphur compounds in oils and sediment extracts: II. Their presence in samples from hypersaline and non-hypersaline palaeoenvironmental and maturity indicators", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53 (1989) 1323-1341
- 7 J.S.S. Damsté, W.I.C. Rijpstra, J.W. deLeeuw, P.A. Schenck, "Origin of organic sulphur compounds and sulphur-containing high molecular weight substances in sediments and immature crude oils", *Org. Geochem.*, 13 (1988) 593-606
- 8 J.S.S. Damsté, J.W. deLeeuw, "The Origin and Fate of Isoprenoid C20 and C15 Sulphur Compounds in Sediments and Oils", *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 28 (1987) 1-19
- 9 C.-D. Czogalla, F. Boberg, "Sulfur Compounds in Fossil Fuels I", *Sulfur Reports*, 3 (1983) 121-165
- 10 H.E. Lumpkin, "Analysis of a trinuclear aromatic petroleum fraction by high-resolution mass spectrometry", *Anal. Chem.*, 36 (1964), 2399-2401
- 11 A.L. Waddams, "Chemische Produkte aus Erdöl", (1970), Birkhäuser Verlag, Basel
- 12 "Typische Zusammensetzung von Erdöle unterschiedlicher Provinzen", Online im Internet: URL: [http://www.oeldirect.de/\\_content/oelmarkt/Erdoel/Zusammensetzung.html](http://www.oeldirect.de/_content/oelmarkt/Erdoel/Zusammensetzung.html) [**Stand: 01.09.2004**]
- 13 I.V. Babich, J.A. Moulijn, "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review", *Fuel*, 82 (2003) 607-631
- 14 Chevron, USA, "Gasoline Refining and Testing", Online im Internet: URL: [http://www.chevron.com/prodserv/fuels/bulletin/motorgas/3\\_refining-testing/pg2.asp](http://www.chevron.com/prodserv/fuels/bulletin/motorgas/3_refining-testing/pg2.asp) [**Stand: 27.07.2004**]
- 15 "Typische Bandbreite von Kennwerten marktüblicher Marken-Dieselmotoren", Online im Internet: [http://www.unibw-muenchen.de/campus/MB/we6/zeman/kraftstoffe/zeman\\_kraftstoffe.htm](http://www.unibw-muenchen.de/campus/MB/we6/zeman/kraftstoffe/zeman_kraftstoffe.htm) [**Stand: 26.07.2004**]

- 16 H. Budzinski, P. Garrigues, J. Connan, J. Bellocq, "Identification of alkylated dibenzothiophenes: Application to organic geochemistry", *Polycyclic Aromatic Compounds* (1991) 611-620
- 17 R.L. Hopkins, H.J. Coleman, C.J. Thompson, H.T. Rall, "Identification of alkylbenzo[b]thiophenes in a Wason, Texas, crude oil distillate boiling 200 to 250.deg.", *Anal. Chem.*, 41 (1969) 2041-2046
- 18 L. Richard, "Calculation of the standard molal thermodynamic properties as a function of temperature and pressure of some geochemically important organic sulfur compounds", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (2001) 3827-3877
- 19 J.T. Andersson, K. Sielex, "Dimethylbenzothiophenes and Methylidibenzothiophenes in Crude Oils from Different Sources", *J. High Resol. Chromatogr.*, 19 (1996) 49-53
- 20 K. Cammann (Hrsg.), "Instrumentelle Analytische Chemie", Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg (2001)
- 21 D.A. Skoog, J.J. Leary, "Instrumentelle Analytik", Springer Verlag, Heidelberg (1996)
- 22 J. Rolfes, J.T. Andersson, "Schwefelselektive Detektion von aromatischen Schwefelheterocyclen", *GIT*, 1, (1997)16-22
- 23 R.L. Martin, J.G. Grant, "Determination of Sulfur-Compound Distributions in Petroleum Samples by Gas Chrommatography with a Coulometric Detector", *Anal. Chem.*, 37, (1965) 644-649
- 24 B.D. Quimby, P.A. Larson, P.C. Dryden, "A Comparison of the HP G2350A AED vs. HP5921A AED for Average Values of MDL and Selectivity for Selected Elements", Hewlett Packard Application Note 228-363 (1996)
- 25 J.T. Andersson, "Polycyclic aromatic sulfur heterocycles. Use of hydrogen peroxide oxidation for the group separation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their sulfur analogs, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 48 (1992) 1-15
- 26 L.M. Allan, B.E. McCarry, C. Li, persönliche Mitteilung an J.T. Andersson
- 27 H.V. Drushel, A.L. Sommers, "Isolation and Characterization of Sulfur Compounds in High-Boiling Petroleum Fractions", *Anal. Chem.*, 39 (1967) 1819-1829
- 28 C. Willey, M. Iwao, R.N. Castle, M.L. Lee, "Determination of Sulfur Heterocycles in Coal Liquids and Shale Oils", *Anal. Chem.*, 53, (1981) 400-407
- 29 J.T. Andersson, Separation methods in the analysis of polycyclic aromatic sulfur heterocycles, Handbook of Analytical Separations. Vol. 3. Environmental Analysis, 2001 Kleiböhmer, W., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2001; 75-98
- 30 F. Helfferich, "'Ligand Exchange' : a Novel Separation Technique", *Nature*, 189 (1961) 1001-1002
- 31 V.A. Davankov, A.V. Semechkin, "Ligand-Exchange Chromatography", *J. Chromat.*, 141 (1977) 313-353
- 32 G. Gübitz, B. Vollmann, G. Cannazza, M.G. Schmid, "Chiral Resolution of Dipeptides by Ligand Exchange Chromatography on Chemically Bonded Chiral Phases, *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 19 (1996), 2933-2942; M.H. Hyun, J.-J. Ryoo, "Optical Resolution of Racemic  $\alpha$ -Amino Acids on a Dynamic Chiral Stationary Phase Derived From (S)-Leucinol by Ligand Exchange Chromatography", *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 19 (1996), 2635-2648; G. Gübitz, F. Juffmann, W. Jellenz, "Direct Separation of Amino

- Enantiomers by High Performance Ligand Exchange Chromatography on Chemically Bonded Chiral Phases”, *Chromatographia*, 16 (1982) 103-106
- 33 H.F. Walton, J.D. Navratil, “Ligand Exchange Chromatography”, *Rec. Dev. Sep. Sci.*, 6, 1981, 65-91
- 34 W.E. Rudzinski, T.M. Aminabhavi, S. Sassman, L.M. Watkins, “Isolation and Characterization of the Saturate and Aromatic Fractions of a Maya Crude Oil”, *Energy & Fuels*, 14 (2000) 839-844
- 35 M. Nishioka, R.M. Campbell, M.L. Lee, R.N. Castle, “Isolation of sulphur heterocycles from petroleum- and coal-derived materials by ligand exchange chromatography”, *Fuel*, 65, (1986) 270-273
- 36 N. Ghaloum, G. Michael, Z. Khan, “Separation of Sulphur Compounds from Vacuum Gas Oil Distillates by Ligand Exchange Chromatography”, *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 25 (2002), 1409-1420
- 37 D. Bodzek, B. Janoszka, K. Luks-Betlej, “Determination of aromatic sulphur compounds polluting the environment by means of chromatographic and chemical methods: Studies on standard compounds”, *Acta Chromatographia*, 9 (1999) 96-112
- 38 M. Stefanova, S.P. Marinov, A.M. Mastral, M.S. Callén, T. Garcia, “Emission of oxygen, sulphur and nitrogen containing heterocyclic polyaromatic compounds from lignite combustion”, *Fuel Process. Technol.*, 77-78 (2002) 89-94
- 39 W.E. Rudzinski, K. Zhou, X. Luo, “Mass Spectrometric Characterization of Organosulfur Compounds Using Palladium(II) as a Sensitivity-Enhancing Reagent”, *Energy & Fuels*, 18 (2004) 16-21
- 40 L.R. Snyder, “Nitrogen and Oxygen Compound Types in Petroleum”, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 314-323
- 41 J.W. Vogh, J.E. Dooley, “Separation of Organic Sulfides from Aromatic Concentrates by Ligand Exchange Chromatography”, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 816-821
- 42 H. Takayanagi, O. Hatano, K. Fujimura, T. Ando, “Ligand-Exchange High-Performance Liquid Chromatography of Dialkyl Sulfides”, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 1840-1846
- 43 W.F. Joyce, P.C. Uden, “Isolation of Thiophenic Compounds by Argentation Liquid Chromatography”, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 540-543
- 44 D.W. Later, M.L. Lee, K.D. Bartle, R.C. Kong, D.L. Vassilaros, “Chemical Class Separation and Characterization of Organic Compounds in Synthetic Fuels”, *Anal. Chem.*, 53 (1981), 1612-1620
- 45 U. Pyell, S. Schober, G. Stork, “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 J. Anal. Chem.*, 359 (1997) 538-541
- 46 J.T. Andersson, “Retention Properties of a Palladium Chloride/Silica Sorbent for the Liquid Chromatographic Separation of Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles”, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 2207-2209
- 47 T. Schade, „Optimierung der ligandenaustauschchromatographischen Trennung der PASH-Fraktion aus Ölproben“, Diplomarbeit, (2000) Universität Münster

- 48 C. Song, X. Ma, "New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization", *Applied Catalysis B: Environmental*, **41** (2003) 207-238
- 49 K. Yazu, Y. Yamamoto, T. Furuya, K. Miki, K. Ukegawa, "Oxidation of Dibenzothiophenes in an Organic Biphasic System and Its Application to Oxidative Desulfurization of Light Oil", *Energy & Fuels*, **15** (2001) 1535-1536
- 50 D.J. Monticello, "Riding zhe fossil fuel biodesulfurization wave", *Chemtech*, **28**, (1998) 38-45
- 51 R. Shafi, G.J. Hutchings, "Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview", *Catalysis Today*, **59** (2000) 423-442
- 52 J. Bartholdy, R. Lauridsen, M. Mejlholm, S.I. Andersen, "Effect of Hydrotreatment on Product Sludge Stability", *Energy & Fuels*, **15** (2001) 1059-1062
- 53 A.V. Sapre, D.H. Broderick, D. Fraenkel, B.C. Gates, N.K. Nag, "Hydrodesulfurization of Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Reaction Network", *A. I. Ch. E.*, **26** (1980) 690-694
- 54 D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, "Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds", *Advances in Catalysis*, **42** (1998) 345-471
- 55 X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, "Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** (1986) 2487-2494
- 56 F. Bataille, J.-L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, "Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, Reaction Mechanism", *J. Catalysis*, **191** (2000) 409-422
- 57 T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang, "Deep Desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene", *Appl. Catal. A*, **97** (1993) L1-L9
- 58 M. Houalla, N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, A.V. Sapre, B.C. Gates, "Hydrodesulfurization of Dibenzothioethene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Reaction Network", *A. I. Ch. E.*, **24** (1978) 1015-1021
- 59 M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J. deBeer, B.C. Gates, H. Kwart; "Hydrodesulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes Catalyzed by Sulfided Co-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Catalysis*, **61** (1980) 523-527
- 60 V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, "Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study", *Appl. Catal. A*, **187** (1999) 179-186
- 61 S.S. Shih, S. Mizrahi, L.A. Green, M.S. Sarli, "Deep Desulfurization of Distillates", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31** (1992) 1232-1235
- 62 X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, "Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Diesel Fuel", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33** (1994) 218-222
- 63 R.P. Rodgers, F.M. White, C.L. Hendrickson, A.G. Marshall, K.V. Andersen, "Resolution, Elemental Composition, and Simultaneous Monitoring by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry of Organosulfur Species before and after Diesel Fuel Processing", *Anal. Chem.*, **70** (1998) 4743-4750

- 64 N. Herman, M. Brorson, H. Topsoe, "Activities of unsupported second transition metal sulfides for hydrodesulfurization of sterically hindered 4,6-dimethyldibenzothiophene and of unsubstituted dibenzothiophene", *Catalysis Letters*, **65** (2000) 169-174
- 65 T.C. Ho, "Hydrodesulfurization with RuS<sub>2</sub> at low hydrogen pressures", *Catalysis Letters*, **89** (2003) 21-25
- 66 T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, Y. Korai, I. Mochida, "Hydrodesulfurization Pathway of 4,6-Dimethyldibenzothiophene through Isomerization over Y-Zeolite Containing CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst", *Energy & Fuels*, **10** (1996) 1078-1082
- 67 K. Kaneda, T. Wada, S. Murata, M. Nomura, "Effective Hydrocracking of 4,6-Dimethyldibenzothiophene Catalyzed by Palladium- and Nickel-Co-Loaded Y-type Zeolite", *Chem. Lett.*, **25** (1996) 829
- 68 T. Koltai, M. Macaud, A. Milenkovic, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, "Hydrodesulfurization of diesel feeds by association of a catalytic process and a separation process using charge-transfer complexes", *Catalysis Letters*, **83** (2002) 143-148
- 69 M. Macaud, E. Schulz, M. Vrinat, M. Lemaire, "A new material for selective removal of nitrogen compounds from gasoils towards more efficient HDS processes", *Chem. Commun.*, **20** (2002) 2340-2341
- 70 A. Milenkovic, D. Loffreda, E. Schulz, H. Chermette, M. Lemaire, P. Sautet, "Charge transfer complexes between tetranitrofluorenone and polyaromatic compounds from gasoil: a combined DFT and experimental study", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004) 1169-1180
- 71 B.R. Folsom, D.R. Schieche, P.M. DiGrazia, J. Werner, S. Palmer, "Microbial desulfurization of Alkylated Dibenzothiophenes from a Hydrodesulfurized Middle Distillate by *Rhodococcus erythropolis* I-19", *Appl. Environ. Microbiol.*, **65** (1999) 4967-4972
- 72 M.K. Lee, J.D. Senius, M.J. Grossman, "Sulfur-Specific Microbial Desulfurization of sterically Hindered Analogs of Dibenzothiophene", *Appl. Environ. Microbiol.*, **61** (1995), 4362-4366
- 73 R.C. Prince, M.J. Grossman, "Substrate Preferences in Biodesulfurization of Diesel Range Fuels by *Rhodococcus* sp. Strain ECRD-1", *Appl. Environ. Microbiol.*, **69** (2003) 5833-5838
- 74 T. Seshadri, A. Kettrup, "Synthesis and Characterisation of Silica Gel Ion-Exchanger Bearing 2-Amino-1-cyclopentene-1-dithio-carboxylic Acid (ACDA) as Chelating Compound", *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **310** (1982) 1-5
- 75 T. Takeshima, M. Yokoyama, T. Imamoto, M. Akano, H. Asaba, "The Reaction of Active Methylene Compounds with Carbon Disulfide in the Presence of Ammonia. III. The Reaction of Cyclopentanone and Cycloheptanone", *J. Org. Chem.*, **34** (1969), 730-732
- 76 B. Bordás, P. Sohár, G. Matolcsy, P. Berencsi, "Synthesis and Antifungal Properties of Dithiocarboxylic Acid Derivatives. II. Novel Preparation of 2-Alkylamino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylic Acids and Some of Their Derivatives", *J. Org. Chem.*, **37** (1972) 1727-1730
- 77 A.M. Amado, P.J.A. Ribeiro-Claro, "Coordination properties of 2-aminocyclopentene-1-dithiocarboxylic acid to transition metal ions studied by ab initio calculations", *J. Inorg. Biochem.*, **98** (2004) 561-568

- 78 A. Tarassoli, T. Sedaghat, B. Neumüller, M. Ghassemzadeh, "Synthesis, spectroscopic investigations and crystal structures of organotin(IV) derivatives of 2-amino-1-cyclopentene-1-carbodithioic acid", *Inorg. Chim. Acta*, **318** (2001) 15-22
- 79 A. Tarassoli, A. Asadi, P.B. Hitchcock, "Synthesis and crystal structures of new complexes of di- and tribenzyltin N-ethyl and N-benzyl-2-amino cyclopent-1-ene-1-carbodithioates", *J. Organomet. Chem.*, **645** (2002) 105-111
- 80 K. Nag, D.S. Joardar, "Metal complexes of sulfur-nitrogen chelating agents. I. 2-Aminocyclopentene-1-dithiocarboxylic acid complexes of nickel(II), palladium(II), and platinum(II).", *Inorg. Chim. Acta*, **14** (1975) 133-141
- 81 S.-N. Choi, J.R. Wasson, "Complexes with sulfur and selenium donors. XI. Metal 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylates.", *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 1964-1969
- 82 L.F. Cappa de Oliveira, P.S. Santos, "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) 57-63
- 83 U. Pyell, G. Stork, "Characterization of a chelating silica gel with immobilized 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylic acid (ACDA)", *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342** (1992) 376-380
- 84 C. Sill, „Entwicklung einer neuen LEC-Phase für die Analytik polycyclischer Stickstoffaromaten“, Diplomarbeit (2003) Universität Münster
- 85 B. Chawla, persönliche Mitteilung (13.10.2002)
- 86 S.D. Rasberry (Hrsg.), "Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1582, Petroleum Crude Oil, National Institute of Standards and Technology (NIST)", Washington (1984)
- 87 S.G. Mössner, S.A. Wise, "Determination of Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles in Fossil Fuel-Related Samples", *Anal. Chem.*, **71** (1999) 58-69
- 88 B. Schmid, J.T. Andersson, "Critical Examination of the Quantification of Aromatic Compounds in Three Standard Reference Materials", *Anal. Chem.*, **69** (1997) 3476-3481
- 89 V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, R. Faure, M. Vrinat, "An Efficient Synthesis of Pure 4,6-Dimethyldibenzothiophene", *Tetrahedron*, **52** (1996) 3953-3960
- 90 A.R. Katritzky, S. Perumal, "Synthesis of Some 4-Substituted and 4,6-Disubstituted Dibenzothiophenes", *J. Heterocyclic Chem.*, **27** (1990) 1737-1740
- 91 C. Kuehm-Caubère, S. Adach-Becker, Y. Fort, P. Caubère, "Expeditious and Efficient Synthese of Pure 4-Methyl and 4,6-Disubstituted Dibenzothiophenes", *Tetrahedron*, **52** (1996) 9087-9092
- 92 J.T. Andersson, W. Schröder, F. Traulsen, S. Werlich, "Synthesis of seven trimethyldibenzothiophenes", *Polycyclic Aromatic Compounds*, **18** (2001) 351-360
- 93 E. Campaigne, J. Ashby, "The NMR Spectra of Some Substituted Dibenzothiophenes", *J. Heterocycl. Chem.*, **6** (1969) 517-522
- 94 A.R. Katritzky, S. Perumal, "A Proton and carbon NMR Spectral Study of 4-Substituted and 4,6-Disubstituted Dibenzothiophenes", *Magn. Reson. Chem.*, **28** (1990) 914-917
- 95 L. Ebersson, M.P. Hartshorn, O. Persson, F. Radner, "Redox and EPR Spectral Behaviour of Radical Cations of Dibenzothiophene and Some of its Derivatives", *Acta Chem. Scan.*, **51** (1997) 492-500

- 96 E. Kováts, „Gaschromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone“, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 1915-1933
- 97 H. van den Dool, P.D. Kratz, “A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography”, *J. Chromat.*, 11 (1963) 463-471
- 98 M.L. Lee, D.L. Vassilaros, C.M. White, M. Novotny, “Retention Indices for Programmed-Temperature Capillary-Column Gas Chromatography of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 768-774
- 99 J.T. Andersson, “Gas chromatographic retention indices for all C1- and C2-alkylated benzothiophenes and their dioxides on three different stationary phases”, *J. Chromat.*, 354 (1986) 83-98
- 100 F. Boberg, W. Bruns, D. Mußhoff, „Schwefelverbindungen des Erdöls XXI. GC-Untersuchungen mit Alkyldibenzothiophenen und Alkyldibenzothiophen-5,5-dioxiden.“, *Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie*, 47 (1994) 187-191
- 101 G. Becker, U. Nilsson, A. Colmsjö, C. Östman, “Determination of polycyclic aromatic sulfur heterocyclic compounds by gas chromatography with atomic emission and mass spectrometric detection”, *J. Chromat. A*, 826 (1998) 57-66
- 102 S.G. Mössner, M.J. Lopez de Alda, L.C. Sander, M.L. Lee, S.A. Wise, “Gas Chromatographic retention behavior of polycyclic aromatic sulfur heterocyclic compounds, (dibenzothiophene, naphtho[b]thiophenes, benzo[b]naphthothiophenes and alkylsubstituted derivatives) on stationary phases of different selectivity”, *J. Chromat. A*, 841 (1999) 207-228
- 103 K. Sielex, J.T. Andersson, “Prediction of gas chromatographic retention indices of polychlorinated dibenzothiophenes on non-polar columns”, *J. Chromat. A*, 866 (2000) 105-120
- 104 J. Heiss, K.-P. Zeller, B. Zeeh, „Massenspektrometrische Fragmentierung einiger schwefelhaltiger aromatischer Heterocyclen sowie ihrer Sulfoxide und Sulfone“, *Tetrahedron*, 24 (1968) 3255-3266
- 105 F. Boberg, W. Bruns, D. Mußhoff, „Schwefelverbindungen des Erdöls XIX. Massenspektren von Alkyldibenzothiophenen“, *Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie*, 47 (1994) 56-59
- 106 T. Schade, B. Roberz, J.T. Andersson, “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
- 107 R. Westerholm, A. Christensen, M. Törnqvist, L. Ehrenberg, U. Rannug, M. Sjögren, J. Rafter, C. Soontjens, J. Almén, K. Grägg, “Comparison of Exhaust Emissions from Swedish Environmental Classified Diesel Fuel (MK1) and European Program on Emissions, Fuels and Engine Technologies (EPEFE) Reference Fuel: A Chemical and Biological Characterization, with Viewpoints on Cancer Risk”, *Environm. Sci. Technol.*, 35 (2001) 1748-1754
- 108 G. Becker, A. Colmsjö, “Gas chromatography-atomic emission detection for quantification of polycyclic aromatic sulfur heterocycles”, *Anal. Chim. Acta*, 376 (1998) 265-272

- 
- 109 S. Bobinger, „Der photochemische Abbau von mehrkernigen aromatischen Schwefelheterocyclen als Abbaumechanismus bei Ölspills in der Umwelt“, Dissertation, (2001) Universität Münster
- 110 D.D. Link, J.P. Baltrus, K.S. Rothenberger, P. Zandhuis, D. Minus, R.C. Striebich, "Rapid Determination of Total Sulfur in Fuels Using Gas Chromatography with Atomic Emission Detection", *J. Chromat. Sci.*, 40 (2002) 500-504
- 111 M. Kerst, "Verringerung der Schadstoffemissionen durch gemeinsame Verbrennung von Kohle und Biomasse - Bestimmung von polycyclischen aromatischen Verbindungen und Alkylphenolen", Dissertation (2001) Universität Münster
- 112 H.-J. Hübschmann, "Handbuch der GC-MS", VCH, Weinheim, 1996
- 113 D.S. Tarbell, D.K. Fukushima, "m-Thiocresol", *Org. Synth.*, Coll. Vol. III, Wiley, (1947) 809-811
- 114 G. Schroeter, Svanoe, H. Einbeck, H. Geller, E. Riebensahm, „Untersuchungen über hydrierte Naphthaline und deren Umwandlungsprodukte“, *Annalen der Chemie*, 426 (1922) 83-160
- 115 R. Mayer, J. Jentzsch, „Schwefel-Heterocyclen und Vorstufen. 26. Zur Reaktion der Ketimine des Cyclopentanons und des Cyclohexanons mit Schwefelkohlenstoff“, *J. prakt. Chem.*, 23 (1964) 83-88



**Name:** Thomas Schade  
**geboren** am 07.02.1974 in Marl  
**Familienstand:** ledig

**Eltern:** Hildegard Schade, geb. Schreckenberger  
Dr. Wolfgang Schade

**Schulbildung:** Lambertus-Grundschule von 1980 bis 1984 in Lippramsdorf  
Städtisches Gymnasium Haltern von 1984 bis 1993

**Hochschulreife:** am 07.06.1993 in Haltern

**Grundwehrdienst:** vom 01.07.1993 bis 30.06.1994 in Braunschweig und  
Münster

**Studium:** Studiengang Diplom-Chemie an der Westfälischen  
Wilhelms-Universität Münster von 10.1994 bis 09.2000

**Promotionsstudiengang:** Chemie

**Prüfungen:** Diplom-Chemiker-Vorprüfung am 06.02.1997  
Diplom im Fach Chemie am 04.09.2000 an der  
Westfälischen Wilhelms-Universität

**Tätigkeiten:** im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Westfälischen Wilhelms-Universität:  
studentische Hilfskraft vom 02.06.2000 bis 31.10.2000  
wissenschaftliche Hilfskraft vom 1.11.2000 bis 30.04.2001  
wissenschaftlicher Mitarbeiter von 01.05.2001 bis  
30.09.2004

**Beginn der Dissertation:** Im Oktober 2001 am Institut für Anorganische und  
Analytische Chemie unter Betreuung von  
Prof. Dr. Jan T. Andersson

.....



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Jan T. Andersson für die äußerst interessante Aufgabenstellung bedanken. Die vielen interessanten Diskussionen und sein reges Interesse an dem Thema haben immer zu neuen Ideen geführt. Ich möchte mich besonders für seine hervorragende Betreuung und für sein Vertrauen in mich bedanken.

Allen ehemaligen und neuen Mitgliedern unseres Arbeitskreises danke ich besonders für das tolle Arbeitsklima in der Gruppe. Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei den dreien bedanken, die mich während meiner gesamten Doktorandenzeit begleitet haben: Benedikte Roberz, Hendrik Müller und Frank Wasinski.

Bene möchte ich für ihre unübertroffene Hilfsbereitschaft und Engagement danken, im Labor und außerhalb. Auf sie war stets Verlaß, besonders hervorheben möchte ich ihren Einsatz bei der gemeinsamen Erstellung unserer Veröffentlichung.

An Hendrik ein Dankeschön für die vielen Diskussionen, für die sinnvollen auf chemischen Gebiet, aber auch gerade die verrückten in den Pausen, die die Arbeitsatmosphäre so oft aufgelockert haben. Auch die Zusammenarbeit bei unseren Synthesen in 4.08 hat mir weitergeholfen.

Bei Wasa möchte ich sein Organisationstalent und sein technisches Wissen hervorheben. Mit seinem Geschick im Umgang mit Computern konnte er einem immer weiterhelfen, auch wenn seine eigene Arbeit darunter leiden musste.

Vielen Dank an Bene und Hendrik für das Korrekturlesen des Manuskripts dieser Arbeit, trotz der stressigen Zeit für Euch habt Ihr mir noch viele Anregungen geliefert.

Den neuen und ehemaligen Kollegen im Arbeitskreis möchte ich noch einmal für Diskussionen, Ideen und die tolle Zeit danken: Nina, Kishore, Saroj, Markus sowie Claudia, Thorsten, Ansgar, Sebastian, Abdelraman, Sabine, Melly, Frank, Jürgen, Wolfgang, Klaus, Stefan und Uli. Ich hoffe, dass der enge Kontakt zwischen "jung" und "alt" weiter bestehen bleibt.

Sabine ein dickes Dankeschön für ihre Hilfe, die ersten Schwierigkeiten bei der Thiophenol-Synthese zu überwinden.

Den Arbeitsgruppen von unserer "alten" vierten Etage und der "neuen" zweiten möchte ich gleichfalls danken, ganz besonders den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. Karl Cammann, Prof. Dr. Uwe Karst und Dr. Wolfgang Buscher.

Bei Karin Weissenhorn möchte ich mich sehr dafür bedanken, dass sie bei einer Tasse Kaffee immer ein offenes Ohr hatte, wenn es mal nicht lief, und natürlich für den

Kaiserschmarrn!

Nicht zu vergessen all die Mitassistenten aus dem QuAP, ganz besonders Eric Frauendorfer.

Frau Plautz danke ich für die Durchführung der AAS-Messungen.

Darüberhinaus danke ich allen Freunden und Bekannten, besonders den Freitagabend-Volleyballern.

Schließlich möchte ich meinen Eltern für ihre Unterstützung danken, die mir dieses Studium erst ermöglicht haben.

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 vorgelegt hat.

Münster, 13. September 2004

(Thomas Schade)

