



Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Cellulose	2
1.2 Celluloseether	5
1.2.1 Methyl- und Hydroxyalkylcellulosen.....	9
1.2.2 Carboxymethylcellulose	10
1.2.3 Hydroxyethylcellulose.....	10
1.2.4 Hydroxypropylcellulose	11
1.3 Analytik von Celluloseethern	11
1.3.1 Analytik der Substituentenverteilung in den Monomereinheiten.....	12
1.3.2 Mathematische Modelle nach Spurlin und Reuben.....	19
1.3.3 Analytik der Substituentenverteilung entlang der Polymerkette	22
1.3.4 Analytik der Substituentenverteilung zwischen den Polymerketten.....	28
1.3.5 Quantitative Analytik mittels Massenspektrometrie.....	30
1.4 Reaktionsbeschleunigung durch Mikrowellen.....	31
1.4.1 Mikrowelleneffekte	34
1.4.2 Mikrowellengeräte	35
1.5 Ultraschall	38
1.5.1 Akustische Kavitation und Bläschenbildung	39
1.5.2 Ultraschallerzeugung.....	41
1.5.3 Ultraschallwirkung auf Polymere	43
2 Zielsetzung	47
3 Analytik der Substituentenverteilung mit der Alditolacetatmethode	49
3.1 Optimierung der Alditolacetatmethode	55
3.1.1 Optimierung der Totalhydrolyse	60
3.2 Evaluation der Alditolacetatmethode	62
3.3 Zusammenfassende Betrachtung	74
4 Kinetische Studien zur sauren Partialhydrolyse	77
4.1 Wahl des Labels	86
4.1.1 Aminobenzoessäure - Säurestabilität.....	87
4.2 Überprüfung der Methode	92
4.3 Untersuchungen zur Selektivität und Kinetik der Hydrolyse	94
4.3.1 Selektivitätsbetrachtungen zur sauren Partialhydrolyse.....	100
4.3.2 Bestimmung der Kinetik der sauren Partialhydrolyse	107



4.3.3	Selektivität und Kinetik der sauren Partialhydrolyse verschiedener Methylcellulosederivate	111
4.3.4	Einfluss der Löslichkeit auf die Selektivität und Kinetik der Partialhydrolyse von MC und MEC	121
4.3.5	Einfluss von Mikrowellen auf die Selektivität und Kinetik der Partialhydrolyse von MEC	129
4.3.6	Einfluss einer Ultraschallvorbehandlung auf die Selektivität und Kinetik der Partialhydrolyse von MEC	134
4.3.7	Zusammenfassende Betrachtung der kinetischen Studien	136
5	Substituentenverteilungen in Methylcellulose - Heterogenität 1. und 2. Ordnung	141
5.1	Ultraschallabbau verschiedener Methylcellulosen	145
5.2	Reduktive Aminierung nach Ultraschallabbau	150
5.3	Trennung der Analytgruppen.....	153
5.4	Untersuchungen zur Beziehung zwischen Heterogenität 1. und 2. Ordnung	160
5.4.1	Aussagekraft der Methode	178
6	Zusammenfassung und Ausblick	183
7	Summary and outlook	189
8	Material und Methoden	195
8.1	Chemikalien und Lösungsmittel	195
8.2	Geräte und Materialien.....	196
8.3	Peralkylierung von Celluloseethern mit NaOH als Base	204
8.4	Gleichgewichtsfeuchtigkeit von Celluloseethern.....	206
8.5	Ultraschallvorbehandlung.....	206
8.6	Ultraschallabbau	207
8.7	Monomeranalytik von Alditolacetaten mittels GC	207
8.7.1	Totalhydrolyse zu Monomeren	207
8.7.2	Mikrowellenunterstützte Totalhydrolyse zu Monomeren	208
8.7.3	HCl katalysierte Totalhydrolyse zu Monomeren.....	208
8.7.4	Reduktion.....	208
8.7.5	Acetylierung	209
8.7.6	Vereinfachte Alditolacetatmethode	209
8.8	Monomeranalytik von Methylglucosiden mittels GC	210
8.8.1	Totalmethanolyse zu Monomeren	210
8.8.2	Trimethylsilylierung	210
8.9	Monomeranalytik von 4-O-Triethylsilyl-1,5-anhydroalditolen mittels GC	211
8.9.1	Reduktiver Abbau peralkylierter Polysaccharide.....	211
8.10	Partialhydrolysen von Celluloseethern zu Oligomeren	211



8.10.1	Partielle Hydrolyse ohne Acetonzusatz	211
8.10.2	Partielle Hydrolyse mit Acetonzusatz	211
8.10.3	Partielle Hydrolyse unter Mikrowellenbestrahlung	212
8.11	Labeling reduzierender Enden	212
8.11.1	Reduktive Aminierung von Glucose und Cellobiose	212
8.11.2	Reduktive Aminierung von Oligosacchariden	212
8.11.3	Reduktive Aminierung peralkylierter Oligosaccharide.....	213
8.11.4	Partielle reduktive Aminierung per(deutero)methylierter Oligosaccharide	213
8.11.5	Reduktive Aminierung perdeuteromethylierter MC	213
8.11.6	Labeling von Glucose und Cellobiose mittels Hydrazonbildung mit dem Girard's T-Reagenz	214
8.12	Partialmethanolyse gelabelter Oligomere.....	214
8.13	Darstellung von Trimethylglucose	214
8.14	Darstellung reduktiv aminierter Trimethylglucose als Standard	215
8.15	Festphasenextraktion reduktiv aminierter Oligosaccharide	216
9	Literaturverzeichnis	219
A	Anhang	235