

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Cellulose	1
1.2	Celluloseether	4
1.3	Analytik von Celluloseethern	7
1.3.1	Substituentenverteilung auf Monomerebene	7
1.3.2	Substituentenverteilung auf Oligomerebene	13
1.3.3	Substituentenverteilung über die Polymerketten	18
1.4	Massenspektrometrie	20
1.4.1	ESI-IT-MS	21
1.4.2	MALDI-ToF-MS	25
1.4.3	Aspekte der quantitativen Massenspektrometrie	27
2	Ziel der Arbeit	30
3	Bestimmung der Substituentenverteilung in Celluloseetheroligomeren	32
3.1	Modellstudien zur quantitativen Bestimmung der Substituentenverteilung in Cellulosederivaten mittels LC-ESI-MS an <i>O</i> -Me/ <i>O</i> -Me- <i>d</i> ₃ -cellulose	32
3.1.1	Bestimmung des Abbaugrades mittel HPLC-UV	34
3.1.2	Optimierung der Messbedingungen mittels HPLC-ESI-MS	40
3.1.2.1	Auswertung der massenspektrometrischen Daten	43
3.2	Substituentenverteilung in 3- <i>O</i> -Ethyl/Propyl-cellulosen	48
3.2.1	Bestimmung des Substitutionsmusters in den Monomeren	49
3.2.2	Bestimmung der Substituentenverteilung in den Oligomeren	56
3.2.2.1	Substituentenverteilung in den Oligomeren nach Gesamt-DS	60
3.2.2.2	Ethyl- und Propylsubstituentenverteilungen in EPC-Oligomeren	64
3.3	Substituentenverteilung in Hydroxypropylmethylcellulosen	70
3.3.1	Optimierung der Messbedingungen in der ESI-IT-MS	73
3.3.2	Verteilung der Hydroxypropylsubstituenten	95
3.3.3	Verteilung der Methylsubstituenten	100
3.3.4	Vergleich der Ergebnisse aus ESI- und MALDI-MS	117
4	Bestimmung der Substituentenverteilung über die Polymerketten	129
4.1	Derivatisierung von Methylcellulose mit 4-Methoxybenzoesäure	131
4.2	Fraktionierung peracylierter Methylcellulose mittels HPLC	133
4.3	Fraktionierung peracylierter Methylcellulose Festphasenextraktion (SPE)	140
4.3.1	Deacylierung von peracylierter Methylcellulose	143



5 Zusammenfassung und Ausblick	145
5a Summary and Outlook	149
6 Material und Methoden	152
6.1 Chemikalien	152
6.2 Probenmaterialien	152
6.3 Geräteparameter	153
6.4 Polymeranaloge Reaktionen	157
6.4.1 Per(deutero)methylierung	157
6.4.2 Peracylierung von MC mit 4-Methoxybenzoylchlorid in Pyridin	158
6.4.3 Deacylierung von permethoxybenzoylierter MC	158
6.5 Depolimerisationsreaktionen	159
6.5.1 Vollständige säurekatalytische Hydrolyse	159
6.5.2 Partielle säurekatalytische Hydrolyse	159
6.6 Derivatisierungsreaktionen für Mono- und Oligomeranalysen	159
6.6.1 Glucitolacetate für die Gaschromatographie (AAM)	159
6.6.2 Reduktive Aminierung	160
6.6.3 Hydrazonbildung mit Girard's T	160
6.7 Kalibrierung der HPLC mit 2,3,6-Tri- <i>O</i> -methylglucose	160
6.7.1 Synthese von 2,3,6-Tri- <i>O</i> -methylglucose	160
6.7.2 Kalibrierung der HPLC mit mABA-gelabelter 2,3,6-Tri- <i>O</i> -methylglucose	161
6.8 Analyse und Fraktionierung von permethoxybenzoylierter MC	163
6.8.1 Analytische Trennung mittels HPLC	163
6.8.2 Fraktionierung mittels SPE	163
7 Anhang	164
7.1 Berechnung der Intensität der Isotopensignale	164
7.2 Monomerdaten	166
7.3 Vergleich der Substituentenverteilungen in HPMC aus der MALDI-MS mit berechneten Daten	171
7.4 Anhang zur Analytik der Substituentenverteilungen in 3- <i>O</i> -Ethyl/Propylcellulosen	174
7.4.1 ECR-Faktoren	174
7.4.2 EI-Massenspektren	176
8 Literatur	182