

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 Depolymerisationsreaktionen | 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 Hydrazonebildung mit Girard's T | 160 |
| 6.7 Kalibrierung der HPLC mit 2,3,6-Tri-O-methylglucose | 160 |
| 6.7.1 Synthese von 2,3,6-Tri-O-methylglucose | 160 |
| 6.7.2 Kalibrierung der HPLC mit mABA-gelabelter 2,3,6-Tri-O-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-O-Ethyl/Propyl-cellulosen | 174 |
| 7.4.1 ECR-Faktoren | 174 |
| 7.4.2 EI-Massenspektren | 176 |
| 8 Literatur | 182 |