

**Schutz von Holz- und TMP-Holzstoff-Oberflächen
vor lichtinduzierter Vergilbung
durch chemische Modifikation des Lignins**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Dipl. Chem. Diana Meireles da Silva Braga
aus Paris (Frankreich)

Marburg / Lahn 2005

Vom Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen am:

Tag der mündlichen Prüfung: 09. November 2005

Erstgutachter: Prof. Dr. Norbert Hampp

Zweitgutachter: Prof. Dr. Andreas Greiner

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Analytische Methoden	3
2.1	Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie (HPLC)	3
2.2	Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS)	4
2.3	Zyklovoltammetrie	8
2.4	UV/Vis-Spektroskopie	10
2.5	Methode der Farbmessung	11
3	Theorie der Vergilbung	13
3.1	Material Holz.....	13
3.1.1	Chemische Zusammensetzung von Holz.....	13
3.1.2	Klassifizierung in Weich- und Hartholz.....	17
3.1.3	TMP-Holzstoff	18
3.2	Reaktionsmechanismen der Vergilbung.....	20
3.2.1	Der Phenoxy-Mechanismus	20
3.2.2	Der Phenacyl-Mechanismus	23
3.2.3	Der Ketyl-Mechanismus.....	24
3.2.4	Zusammenfassung	26
3.3	Inhibierung der Vergilbung	28
3.3.1	Inhibierung der primären Chromophore.....	28
3.3.2	Inhibierung der Zwischenstufen	30
4	Ergebnisse und Diskussion	33
4.1	Charakterisierung der Photoprodukte von Ligninmodellsubstanzen	33
4.1.1	Ligninmodellsubstanzen.....	33
4.1.2	Belichtungsgerät	35
4.1.3	Photoprodukte des Guajakols	36
4.1.4	Photoprodukte der Stilbene	46
4.1.5	Leukochromophore Photoprodukte	50
4.1.6	Diskussion	55

4.2	Charakterisierung der Photoprodukte von acetylierten Ligninmodellsubstanzen	60
4.2.1	Acetylierung der Modellsubstanzen	60
4.2.2	Identifizierung der Photoprodukte.....	61
4.2.3	Oxidierbarkeit der Fries-Umlagerungsprodukte.....	68
4.2.4	Acetylierung der Umlagerungsprodukte	72
4.2.5	Acetylierung von Guajakol unter Belichtung.....	75
4.3	Neuartige, verbesserte Acetylierungsmethode	79
4.3.1	Acetylierung unter Belichtung.....	79
4.3.2	Diskussion	86
5	Zusammenfassung	87
6	Literatur	89
	Abkürzungsverzeichnis	99
	Anhang	100

1 Einleitung

Holz stellt den wichtigsten Rohstoff für die Menschen dar. Der weltweite Gesamt-holzverbrauch liegt bei 2 Milliarden Tonnen jährlich. Schätzungen gehen davon aus, dass bis zum Jahr 2030 dieser Verbrauch um 60 % steigen wird, insbesondere wegen der wirtschaftlichen Entwicklung in Asien^[1]. Holz wird hauptsächlich als Baumaterial (43 %), als Brennstoff (17 %) oder für die Papierherstellung (29 %) eingesetzt^[2]. Zur Zeit liegt Deutschland weltweit auf Platz fünf der Papierkonsumenten, mit einem jährlichen Pro-Kopf-Verbrauch von 228 kg Papier^[3].

Im 19. Jahrhundert wurde die industrielle Herstellung von Papier mit dem so genannten Kraft-Verfahren ermöglicht. Hierbei handelt es sich um den chemischen Aufschluss von Holz zu Zellstoff mit Natriumsulfat. Mit dieser chemischen Behandlung geht allerdings ein hoher Massenverlust von über 50 % bezogen auf die eingesetzte Holz trockenmasse einher. Als umweltschonende Alternative dazu wurde ein mechanisches Verfahren ohne jeglichen Einsatz von Chemikalien entwickelt. Dabei wird Holz bei 140 °C zum TMP-Holzstoff (aus dem englischen *thermo mechanical pulp*) zerkleinert. Der Massenverlust ist in diesem Fall geringer als bei der Zellstoffgewinnung, er beträgt lediglich 2 bis 5 %. Dennoch wird der Markt heutzutage immer noch von chemischem Zellstoff ($\approx 93\%$) dominiert^[4]. Trotz niedrigeren Herstellungskosten im Vergleich zu Zellstoff wird TMP-Holzstoff ausschließlich zur Herstellung von Zeitungsdruckpapier oder einfachen Schreibpapieren verwendet. Denn wegen seines hohen Ligningehaltes ($> 95\%$) neigt TMP-Holzstoff unter Lichteinwirkung zur Vergilbung. Eine Erhöhung der Photostabilität von TMP-Holzstoff würde die Tür zu neuen Anwendungsmöglichkeiten öffnen. Seit 15 Jahren werden aus diesen Gründen die Ursachen der lichtinduzierten Vergilbung erforscht, um eine Verbesserung der photochemischen Eigenschaften von TMP-Holzstoff zu erzielen.

Neben seiner Verwendung in der Bau- und Papierindustrie wird Holz auch in der Möbel- und Parkettindustrie als dekoratives Material verarbeitet (9 %). Hierfür muss die Holzoberfläche ebenfalls vor tageslichtinduzierter Vergilbung geschützt werden. In der Praxis wird die Holzoberfläche mit einer Beschichtung aus einem UV-lichtundurchlässigen Lack geschützt. Der Lack muss dabei einige Kriterien erfüllen, wie z.B. eine starke Adhäsion zwischen Beschichtung und Holzoberfläche sowie eine möglichst große Dehnbarkeit gewährleisten, da sich das Holz in Abhängigkeit von Feuchtigkeit und Temperatur stark verformt. Durch ihre

Anfälligkeit zur Rissbildung kann die Lackierung von Holz jedoch nur einen temporären Schutz vor Vergilbung bieten.

Eine Alternative hierzu stellt die intrinsische, chemische Modifizierung von Holz dar. Dabei werden die leukochromophoren Gruppen des Lignins, die Phenoxy-Gruppen, durch chemische Modifizierung vor Oxidation geschützt. So hat sich die Funktionalisierung durch Acetylierung als eine umweltschonende und preiswerte Methode zum Schutz von Holz vor Vergilbung bewährt, wenn auch unter Einschränkungen^[5]. Denn acetyliertes Holz vergilbt zwar weniger als unbehandeltes Holz, aber eine vollständige Inhibierung des Vergilbungsprozesses konnte bis jetzt nicht erreicht werden^[6].

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode der Acetylierung von Holz und TMP-Holzstoff-Oberflächen aufgegriffen mit dem Ziel, die photochemisch induzierten Produkte nach Belichtung von acetyliertem Holz anhand von Ligninmodellsubstanzen zu identifizieren und neue Wege der Acetylierungsmethode aufzuzeigen, die einen permanenten Schutz vor Vergilbung für Holz- und TMP-Holzstoff-Oberflächen gewährleisten können.

2 Analytische Methoden

2.1 Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie (HPLC)

Die chromatographische Trennung eines Gemischs erfolgt durch die Verteilung der zu trennenden Stoffen zwischen einer stationären und einer mobilen Phase. Die für die Trennung verantwortlichen physikalischen Vorgänge können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Erfolgt die Trennung durch Adsorption an der Oberfläche der stationären Phase, spricht man von Adsorptions-Chromatographie. Wird die Stofftrennung durch den Lösevorgang in beiden, miteinander nicht mischbaren Phasen bestimmt, spricht man von Verteilungs-Chromatographie. Beide Trennprinzipien kommen im Allgemeinen nicht rein sondern im unterschiedlichen Maße gemischt vor.

Die Erkenntnis, dass die Trennleistung einer Säule mit abnehmender Korngröße der stationären Phase zunimmt, führte zur Entwicklung der HPLC ^[7]. Die Säule wird mit Füllmaterial, das sich meistens aus kleinen porösen kugelförmigen Teilchen (3 - 10 µm Korn-, 5 – 400 nm Porendurchmesser) zusammensetzt, gepackt. Die Verwendung dieses feinteiligen Trennmaterials erfordert aber die Anwendung hoher Drücke (bis zu 400 bar), um eine angemessene Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase durch die gepackte Säule zu erzielen. Neben mit funktionellen Gruppen chemisch modifizierten Kieselgelen haben sich unpolare stationäre Phasen mit alkylsilyliertem Kieselgel durchgesetzt (*reverse phase*: RP-HPLC). Eine HPLC-Apparatur besteht im einfachsten Fall aus einem Probenaufgabensystem, einer Pumpe mit Elutionsmittelreservoir, einer Trennsäule und einem Detektor gekoppelt mit einem Datenverarbeitungssystem.

Das erhaltene Chromatogramm liefert eine qualitative, stoffspezifische Information, sowie eine quantitative Aussage. Die Retentionszeit des Stoffes ist eine charakteristische, aber systemabhängige Größe und ein wertvolles Werkzeug zur Identifizierung von Verbindungen mit Hilfe von externen Standards. Die Übereinstimmung der Retentionszeit ist für eine Identifizierung eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung. Erst durch die Verwendung eines DAD (Dioden-Array-Detektors), welcher es ermöglicht das komplette UV/Vis-Spektrum in die Produktanalyse mit einzubeziehen, ist die Identifizierung eines Stoffes möglich. Die Fläche unter dem Signal ist proportional zur Stoffmenge und liefert somit die quantitative Information. Wegen ihrer Schnelligkeit und Leistungsfähigkeit hat sich

die HPLC für die Routineanalytik durchgesetzt und stellt die häufigste verwendete analytische Trennmethode dar^[8].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die analytischen Untersuchungen mit einer HPLC der Firma Hewlett-Packard (HP Serie 1050) durchgeführt. Als Trennsäule wurde eine 250 x 4.0 mm RP 18-Säule (3 µm, Nucleosil, Firma Bischoff, Leonberg) verwendet. Um reproduzierbare Retentionszeiten zu erhalten, wurde die Säulentemperatur konstant auf 40 °C gehalten. Die Detektion erfolgte mit einem Dioden-Array-Detektor, der die Aufnahme eines UV/Vis-Spektrums (190 – 600 nm) der einzelnen getrennten Substanzen ermöglichte.

Präparative Trennungen wurden auf einer HPLC der Firma Knauer (Pumpe Modell 64) durchgeführt. Als Trennsäule wurde eine 250 x 32 mm RP 18 Säule (10 µm, EnCaPharm 100) verwendet. Die getrennten Substanzen wurden mit einem Spektralphotometer der Firma Zeiss (Modell PM2DLC) bei 220 nm detektiert.

2.2 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS)

Die Kopplung der Gaschromatographie als Trennungsmethode mit der Massenspektrometrie als Detektionsmethode wird als Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS) bezeichnet.

1.2.1 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie (GC) beruht auf den gleichen physikalisch-chemischen Vorgängen wie die klassische Flüssigkeitschromatographie (Kap. 2.1), aber statt einer Flüssigkeit als mobilen Phase fungiert in diesem Fall ein Gas. Das Verfahren eignet sich zur Trennung von Stoffgemischen, die gasförmig vorliegen oder sich unzersetzt verdampfen lassen. Im Gegensatz zu den meisten anderen chromatographischen Methoden tritt die mobile Phase hier nicht mit dem Analyten in Wechselwirkung; ihre einzige Aufgabe ist der Transport des Analyten durch die Säule. Man unterscheidet zwischen der Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie (GLC, *gas liquid chromatography*) und der Adsorptions-Gaschromatographie (GSC, *gas solid chromatography*).

Bei der GLC fungieren wenig flüchtige Flüssigkeiten, wie z.B. Paraffine oder Siliconöle aufgebracht auf ein Trägermaterial, als stationäre Phase. Die Trennung beruht ausschließlich

auf der unterschiedlichen Verteilung der zu trennenden Stoffe zwischen der gasförmigen mobilen Phase und der flüssigen stationären Phase.

Bei der GSC wird ein festes Adsorbens als Trägermaterial verwendet. Die Trennung beruht in diesem Fall auf der unterschiedlichen Adsorption der zu trennenden Stoffe an der Oberfläche der stationären Phase. Je nach Stärke der auftretenden Wechselwirkungskräfte unterscheidet man zwischen physikalischer und chemischer Adsorption. Die physikalische Adsorption (Physisorption) ist ein reversibler Vorgang, der durch schwache Van-der-Waals Kräfte mit Adsorptionenthalpien von 8 bis 40 kJ/mol hervorgerufen wird. Bei der chemischen Adsorption (Chemisorption) werden die Teilchen über eine kovalente chemische Bindung an die Oberfläche gebunden. Die Adsorptionenthalpien betragen zwischen 80 und 600 kJ/mol und sind vergleichbar mit Reaktionsenthalpien chemischer Reaktionen.

Das Einsatzgebiet der GSC ist aufgrund der teilweise irreversiblen Adsorption polarer Substanzen stark eingeschränkt. Daher wird diese Technik außer zur Trennung bestimmter niedermolekularer gasförmiger Verbindungen kaum eingesetzt. Die GLC ist im Gegensatz dazu weit verbreitet und wird in der Regel gleichgesetzt mit der Gaschromatographie (GC).

In der Praxis werden heute ausschließlich Kapillar-Säulen mit Durchmessern von 0,1 bis 1 mm und Längen von 30 bis 300 m als Trennsäulen verwendet. Man unterscheidet dabei zwischen Dünnschicht- und Dünnschicht-Kapillar-Säulen. Bei der ersten befindet sich die Trennflüssigkeit direkt auf der inneren Wand der Trennsäule in Form eines etwa 1 bis 3 μm dünnen Films (WCOT, *wall-coated open tubular*). Die zweite Sorte enthält eine dünne Schicht imprägnierten Trägermaterials (SCOT, *support-coated open tubular*).

Die Trägergase, die als mobile Phase verwendet werden, müssen chemisch inert sein. In der Praxis werden Helium, Argon oder Stickstoff eingesetzt. Die Wahl des Trägergases wird jedoch durch den verwendeten Detektortyp festgelegt. Charakteristisch für die Gaschromatographie ist die geringe Viskosität der mobilen Phasen, wodurch hohe Analysegeschwindigkeiten möglich werden. Außerdem verlaufen die Diffusionsvorgänge in der Gasphase und flüssigen stationären Phase so schnell, dass ein rascher Austausch zwischen den Phasen stattfindet. Aus diesen Gründen arbeitet die GC meist erheblich schneller als die übrigen chromatographischen Verfahren.

1.2.2 Massenspektrometrie

Mit Hilfe der Massenspektrometrie (MS) können Informationen über die Identität der durch Gaschromatographie getrennten Substanzen gewonnen werden. Bei dieser analytischen Methode werden die Stoffe ionisiert und die entstandenen Ionen entsprechend ihrem Verhältnis Masse/Ladung (m/z) aufgetrennt und registriert. Aus dem Massenspektrum kann die relative Molekülmasse und die Elementar-Zusammensetzung einer Verbindung bestimmt werden. Darüber hinaus sind durch das charakteristische Fragmentierungsmuster wichtige Aussagen über die Struktur der Verbindung möglich ^[9].

Die Ionisation der Moleküle erfolgt in der Ionenquelle im Hochvakuum. Die gängigste Ionisationsmethode stellt dabei die Ionisierung durch Elektronenstoß (EI, *electron impact*) dar. Zwischen einer Glühkathode und einer Anode wird ein Elektronenstrahl erzeugt, der senkrecht auf den Molekülstrahl trifft. Durch die Wechselwirkung der Elektronen mit den neutralen Molekülen entstehen positiv geladene Molekular-Ionen. Die Ionisierung wird üblicherweise bei 70 eV vorgenommen. Dieser Energiebetrag übersteigt die Ionisationsenergie bei organischen Verbindungen um ein Mehrfaches, so dass sich an die Bildung des Molekular-Ions im Allgemeinen Zerfallsprozesse anschließen. Die nichtionisierten Teilchen werden durch die Hochvakuum-Pumpen aus dem Ionenquellen-Raum entfernt. Im Analysatorteil erfolgt die Auftrennung der Ionen aufgrund ihrer Masse in einem Magnetfeld. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer für die Auftrennung der Ionen eingesetzt und wird deshalb kurz beschrieben.

Das Quadrupol-Massenspektrometer enthält vier konzentrisch parallel zueinander angeordnete runde Stabelektroden. An jedes Paar gegenüberliegender Elektroden wird eine Gleichspannung angelegt, die von einer hochfrequenten Wechselspannung überlagert wird. Der Ionenstrahl wird durch das Hochfrequenzfeld zu Schwingungen angeregt. Nur für Ionen einer bestimmten Masse bleibt die Schwingungsamplitude so klein, dass sie durch das System passieren und zu den Auffänger gelangen können. Die anderen Ionen treffen auf die Stäbe und werden eliminiert. Durch Ändern der Werte für Gleich- und Wechselspannung kann das Massenspektrum durchfahren werden. Die Detektion der Ionen erfolgt über einen Sekundär-Elektronenvervielfacher. In seinen Hauptleistungsdaten wie Massenbereich, Auflösung und Genauigkeit der Massenbestimmung ist das Quadrupolgerät eher mäßig. Es besticht durch seine Aufnahmegeschwindigkeit und Einfachheit. Infolge seines günstigen Preis-/Leistungsverhältnisses ist es das am häufigsten verwandte Massenspektrometer ^[10].

1.2.3 GC/MS Spektrometer

Die vollständige Integration von Gaschromatographie und Massenspektrometrie in einer Einheit als GC/MS-System erweist sich als synergetisch. Mit Hilfe der GC/MS-Kombination können geringe Substanzmengen im Nano- bis Femtogrammbereich nachgewiesen werden und die einzelnen getrennten Substanzen eines Stoffgemischs aus ihren charakteristischen Massenspektren identifiziert werden ^[11].

Der Aufbau eines GC/MS Spektrometers ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Die Säule befindet sich in einer thermostatisierten Kammer (Ofen), deren Temperatur im Laufe einer Messung variiert werden kann. Das Ende der Säule wird in die Ionenquelle des Massenspektrometers geführt, so dass die aus der Säule ausströmenden Komponenten der Reihe nach direkt (*on-line*) ionisiert und gemessen werden können. Das Verbindungsstück zwischen dem Gaschromatographen und dem Massenspektrometer, das so genannte Interface, hat die Entwicklung dieser Technik ermöglicht. Es verhindert die Vermischung der im Gaschromatographen getrennten Substanzen und fungiert als eine Art Schleuse zwischen der Säule, wo die Eingangsdrücke zwischen $1,5 \cdot 10^5$ und $3,5 \cdot 10^5$ Pa betragen, und der Ionenquelle im Massenspektrometer, wo Hochvakuum (10^{-3} bis 10^{-4} Pa) herrscht.

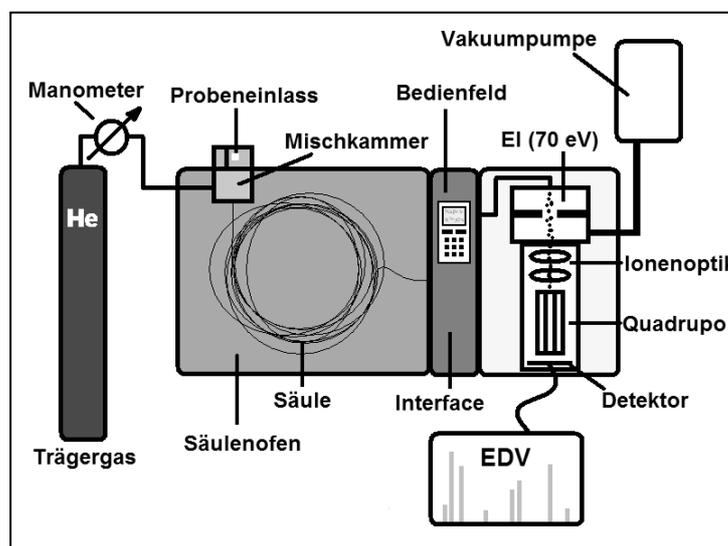


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines GC/MS Spektrometers.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein GCMS-QP5050A (Firma Shimadzu) mit einer 30 m langen Kapillarsäule vom Typ FS-SE-54-CB-0.25 (der Firma Chromatographie-Service, Langerwehe) und einem Massendetektor, der Massen in einem Bereich zwischen 50 bis 900 m/z detektiert, verwendet. Als Trärgas wurde Helium 5.0 mit einer konstanten

Flussgeschwindigkeit von 0,6 mL/min verwendet. Die Elektronenstoßionisierung erfolgte bei 70 eV. Die Temperatur des Injektors betrug 300 °C, die des Interface wurde auf 230 °C eingestellt. Die Säulentemperatur wurde graduell von 50 °C auf 280 °C mit einem Vorschub von 10 °C/min erhöht und die Endtemperatur wurde nach ihrem Erreichen für 40 min konstant gehalten.

2.3 Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetrie (zyklische Voltammetrie) ist eine weit verbreitete Methode, um die elektrochemischen Eigenschaften einer Verbindung zu untersuchen. Aus dem Zyklovoltammogramm können Informationen über die Thermodynamik von Redoxprozessen, die Kinetik von heterogenen Elektronentransferreaktionen sowie über eventuell angekoppelte chemische Reaktionen gewonnen werden.

Für die Aufnahme von Zyklovoltammogrammen wird eine Dreielektroden-Anordnung mit einer Arbeits-, einer Gegen- und einer Referenzelektrode verwendet. Bei dieser Methode wird das Potential an der stationären Arbeitselektrode mit einer konstanten Geschwindigkeit zwischen zwei Umkehrpunkten zyklisch verändert (Dreiecksspannung) und der resultierende Strom zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode wird dabei aufgezeichnet. Die Geschwindigkeit des Potentialdurchlaufs liegt zwischen einigen mV/s bis hin zu 10 V/s, je nach Geschwindigkeit der zu untersuchenden Prozesse. Die sich ergebende Strom-Spannungs-Kurve, gibt Auskunft über die im untersuchten Bereich ablaufenden Prozesse. In Abbildung 2 ist beispielhaft das Zyklovoltammogramm eines reversiblen Redoxsystems im wässrigen Milieu in anodischer Richtung dargestellt.

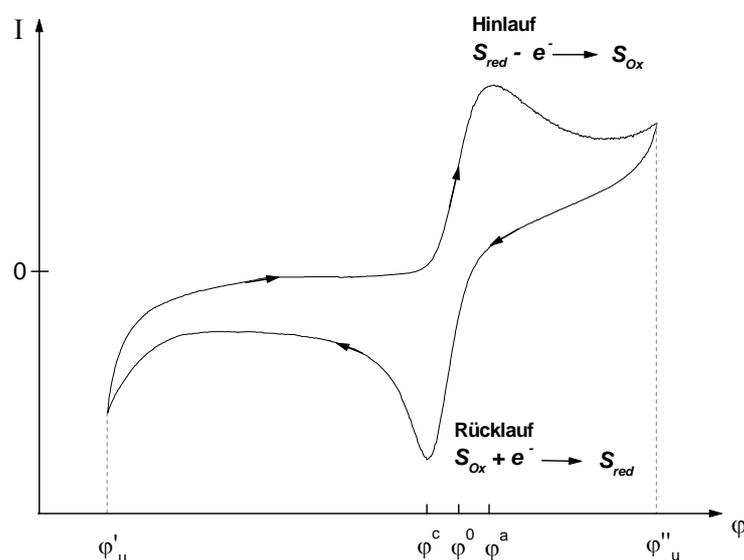


Abbildung 2: Zyklovoltammogramm einer reversiblen Substanz. ϕ'_u und ϕ''_u sind die Umkehrpotentiale. ϕ^c stellt das Reduktions-, ϕ^a das Oxidations-, und ϕ^0 das Standardpotential dar.

Wird als Anfangspotential ein Potential gewählt, das deutlich kleiner ist als das Oxidationspotential der reduzierten Form (S_{red}), so fließen zunächst nur kapazitive Ströme. Kurz vor φ^0 beginnt die Oxidation von S_{red} , ein Stromfluss wird beobachtet. Das angelegte Potential bestimmt dabei über die Nernstsche Gleichung die an der Arbeitselektrode vorliegenden Konzentrationen an reduzierter- und oxidiert Form der elektroaktiven Spezies. Es wird umso mehr S_{red} umgesetzt, je positiver das Potential wird. An der Elektrodenoberfläche nimmt die Konzentration von S_{red} ab und der Konzentrationsgradient dC_{red}/dx zwischen Lösung und Elektrode steigt an, was zu einem erhöhten Teilchenfluss in Richtung der Arbeitselektrode führt. Der resultierende Strom nimmt gemäß der Gleichung (1) zu.

$$I = n \cdot F \cdot A \cdot D \cdot \frac{dC_{red}}{dx} \quad (1)$$

Die Konstante n stellt die Anzahl an Elektronen, die bei der potentialbestimmenden Reaktion übergehen (Reaktionswertigkeit), F die Faraday Konstante, A die Oberfläche der Arbeitselektrode und D den Diffusionskoeffizienten von S_{red} dar. Wenn das Potential den Wert φ^0 überschreitet, nähert sich die Konzentration von S_{red} an der Elektrodenoberfläche dem Wert Null. Die Diffusion von S_{red} aus der Lösung zur Elektrode erreicht dann ihr Maximum, bevor sie durch Verarmung an S_{red} in Elektrodennähe, in der Nernstschen Diffusionsschicht, abnimmt. Für diesen Fall wird ein Peak in der Strom-Spannungs-Kurve beobachtet. Bei Umkehrung der Spannung am anodischen Umkehrpotential (φ''_u) liegt in der Nähe der Elektrode eine hohe Konzentration an S_{Ox} vor, welches aus der vorhergehenden Elektrodenreaktion stammt. Nachdem das Potential den Wert φ^0 überschritten hat, wird durch das elektrochemische Gleichgewicht die Bildung von S_{red} bevorzugt. In analoger Weise wie zuvor S_{red} oxidiert wurde, wird jetzt S_{Ox} reduziert. Wie vorher tritt ein Peak im Zyklovoltammogramm auf, der jetzt allerdings ein umgekehrtes Vorzeichen trägt.

In bestimmten Fällen, bei denen die elektrochemischen Vorgänge allein durch die Diffusion der Analyten zur Elektrodenoberfläche und die anschließende Durchtrittsreaktion bestimmt werden, wird das auftretende Strommaximum I_p im Zyklovoltammogramm durch die *Randles-Sevcik*-Gleichung (2) beschrieben.

$$I_p = 0,4463 \cdot n \cdot F \cdot \sqrt{\frac{n \cdot F \cdot D \cdot \nu}{R \cdot T}} \cdot C_{red} \cdot A \quad (2)$$

Bei vollständig reversiblen Redoxsystemen und gleichen Diffusionskoeffizienten der oxidierten bzw. reduzierten Spezies sind die Strommaxima für die Oxidation und Reduktion gleich groß. Dies gilt unabhängig von der Potentialanstiegsgeschwindigkeit v . Die Lage der Peakpotentiale, φ^a und φ^c , und die Potentialdifferenz $\Delta\varphi = \varphi^a - \varphi^c$ zwischen den beiden Stromspitzen sind unabhängig von der Geschwindigkeit des Potentialdurchlaufs. Das Halbstufenpotential gleicht für den Fall eines ungehemmten Redoxsystems dem Standardpotential φ^0 . Das Halbstufenpotential hängt von der Elektronenaffinität bzw. von dem Ionisierungspotential der betrachteten Substanz ab ^[12-14].

Die zykelvoltammetrischen Messungen wurden an einem Potentiostaten (Modell 273 A, EG&G PARC) mit einer Dreielektroden-Anordnung durchgeführt. Als Arbeitselektrode fungierte eine Platinelektrode mit einer Oberfläche von 6.60 mm², als Gegenelektrode eine Glassy-Carbon Stabelektrode und als Referenzelektrode eine gesättigte Kalomelektrode (SCE, *saturated calomel electrode*). Die Potentialanstiegsgeschwindigkeit betrug 50 mV/s. Die Substanzen wurden in einer 1:1-Lösung aus Methanol (10 mL) und 0,1 M Acetatpuffer pH 4,7 (10 mL) gemessen, und die Endkonzentration betrug 5 mmol/L. Zur Steuerung und Darstellung der Zykelvoltammogramme wurde die Software Modell 270 Electrochemical Analysis System (EG&G PARC) verwendet.

2.4 UV/Vis-Spektroskopie

Die Entstehung von Chromophoren bei der Belichtung von Ligninmodellsubstanzen wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Bei dieser Methode wird im Bereich von etwa 250 bis 800 nm bestimmt, wieviele Photonen bei jeweils einer definierten Wellenlänge (monochromatisches paralleles Licht) durch Einstrahlung mit einem bestimmten spektralen Photonenfluß von der Probe absorbiert werden. Im Absorptionsspektrum wird die Absorption in Abhängigkeit der Wellenlänge in nm aufgetragen ^[15].

Die Elektronenschwingungsspektren wurden an einem Zweistrahl-UV/Vis-Spektrometer (UVIKON SPEC 922, KONTRON INSTRUMENTS) aufgenommen. Die Messungen wurden in einem Wellenlängenbereich von 220 bis 700 nm durchgeführt.

2.5 Methode der Farbmessung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Lichtbeständigkeit von behandelten Holz- und TMP-Holzstoff-Oberflächen bei Belichtung untersucht. Dementsprechend wurde die auftretende Farbänderung der Proben mit Hilfe eines Farbmess-Systems erfasst.

Die Farbwahrnehmung wird stark von äußeren Einflüssen, wie z.B. Größe des Objektes, Umgebungs-Farben und -Helligkeit sowie durch personabhängige Faktoren wie Geschlecht, Alter und Ermüdungsgrad des Beobachters beeinflusst^[16]. Um eine objektive Beschreibung von farbigen Gegenständen und deren Farbunterschieden sicherzustellen, ist der Einsatz von Farbmessgeräten und die Verwendung international genormter Farbsysteme hilfreich. Die Lichtquelle und der Beobachter sind von der CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) genormte Größen und in Farbmessgeräten bereits abgespeichert. Einzig und allein die optischen Eigenschaften der farbigen Probe müssen mit Hilfe von Messgeräten ermittelt werden.

Das Reflexionsspektrum der betrachteten Oberflächen wird unter 45° Beleuchtungswinkel und 0° Detektion aufgenommen. Aus dem Spektrum kann dann unter Zugrundelegung des 10° Normbeobachters unter D 65-Licht einen Farbeindruck berechnet werden, welcher im CieLab Koordinatensystem (Abbildung 3) dargestellt wird. Dieses System der Farbdarstellung ermöglicht neben der Feststellung von Farbverschiebungen zwischen rot und grün (a-Wert), bzw. gelb und blau (b-Wert) auch die Feststellung der Helligkeit (L-Wert) der Probe. Die Helligkeit variiert in einem Bereich von $L = 100$ für eine totale Reflexion bis $L = 0$ für eine totale Absorption. Die a- und b-Werte können in einem Bereich von +80 bis -80 variieren^[17].

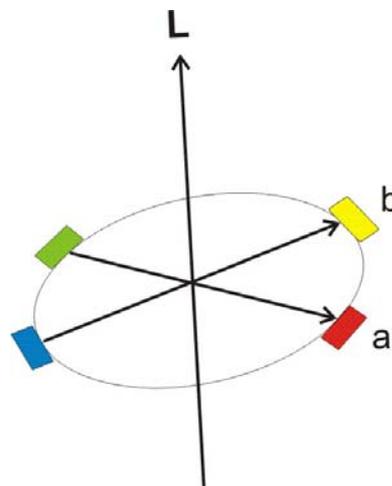


Abbildung 3: Darstellung des CieLab-Koordinatensystems zur Farbmessung. Die Helligkeit L reicht von 0 bis 100. Die Farbeindrücke werden durch die Koordinaten a und b, die Werte von -80 bis +80 haben, angegeben.

Der Farbunterschied zwischen zwei Proben wird durch den Farbabstand (ΔE) definiert und wird wie folgt ermittelt:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (3)$$

Um die Lichtbeständigkeit der behandelten Holz- und TMP-Holzstoff-Oberflächen zu untersuchen, wurden die Proben halb abgedeckt bis zu 1200 h in einem Belichtungsgerät (Kap. 4.1.2, S. 35) belichtet. Die Farbänderung der Holz- und TMP-Holzstoff-Proben wurde mit einem BYK-Gardner Farbmessgerät (color-guide 45/0, D 65) verfolgt.

3 Theorie der Vergilbung

3.1 Material Holz

Holz fungiert als Gerüstsubstanz bei Pflanzen und hat die Entstehung des größten Lebewesens der Erde, nämlich des Baumes, ermöglicht. Es bietet den Pflanzen nicht nur Standfestigkeit, sondern regelt zudem die Wasser- und Nährstoffversorgung und dient darüberhinaus als Speicher sowohl für essentielle Stoffe als auch für Abfallprodukte. Die Erfüllung dieser vielfältigen Aufgaben spiegelt sich in einer großen Gewebevielfalt der unterschiedlichen Holzgewächse, ca. 60.000 Arten bis dato bekannt, wider ^[18].

3.1.1 Chemische Zusammensetzung von Holz

Holz kann chemisch als ein Verbundwerkstoff aus Biopolymeren betrachtet werden. Es besteht aus 45 - 50 % Cellulose, 25 - 30 % Lignin und 15 - 20 % Polyosen. Zudem enthält es einen geringen Anteil Harze, Terpene, Wachse, Fette, Eiweiße, Stärke, Zucker, Mineral-, Gerb- und Farbstoffe sowie Alkaloide ^[18]. Im Folgenden sollen die Hauptbestandteile Cellulose, Polyosen und Lignin vorgestellt werden.

3.1.1.1 Cellulose

Die Cellulose ist sowohl von der Menge her als auch von ihrer Verbreitung das häufigste und bedeutendste Biopolymer in der Natur. Es handelt sich um ein lineares Homopolysaccharid, ein isotaktisches β -(1,4)-Polyacetal der Cellobiose (4-O-D-Glucopyranosyl-D-Glucose), die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose besteht. Die lineare Versteifung des Makromoleküls ist auf intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den 3-Hydroxy-Gruppen und den Ringsauerstoff-Atomen benachbarter Glucose-Ringe zurückzuführen (Abbildung 4). Die Kettenlänge der Cellulose beträgt über 5.000 nm und enthält etwa 10.000 Glucose-Einheiten ^[19].

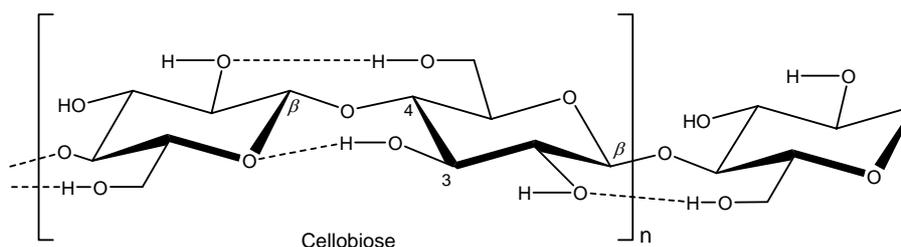


Abbildung 4: Chemische Struktur von Cellulose.

Die parallele Anlagerung von 60 bis 70 Cellulose-Ketten führt zu den für Pflanzen charakteristischen Mikrofibrillen mit Durchmessern von ca. 10 - 20 nm. Die Mikrofibrillen lagern sich ihrerseits zu elastischen Makrofibrillen zusammen, die dem Holz seine hohe Zugfestigkeit verleihen^[20]. Die REM-Aufnahme eines Holzblöckchens von *Ulmus americana* (Weiß-Ulme) in Abbildung 5 soll beispielhaft zeigen, wie die Cellulose-Makrofibrillen zwischen den großporigen Gefäßen für den Wassertransport angeordnet sind^[21].

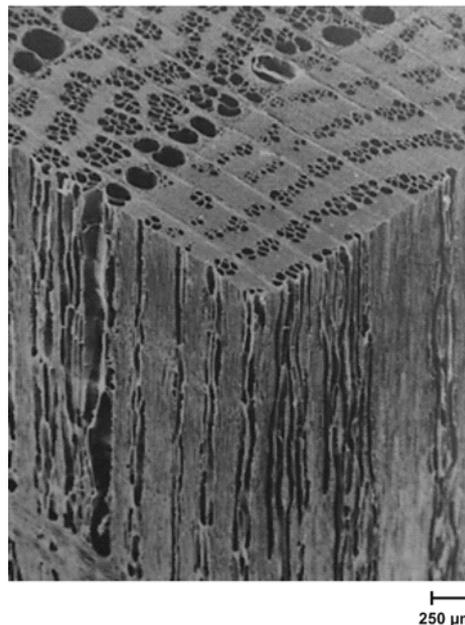


Abbildung 5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Ulmenholz. Die kompakten Teile des Holzes zwischen den Gefäßgruppen bestehen aus Cellulose Fasern.

3.1.1.2 Polyosen

Polyosen sind im Gegensatz zur Cellulose verzweigte Heteropolysaccharide, die aus unterschiedlichen Zuckereinheiten aufgebaut sind. Als Monomere fungieren Hexosen (Galactose, Glucose, Mannose) und Pentosen (Arabinose, Xylose). Die Xylane sind die häufigsten Polyosen und bestehen aus einem Grundgerüst aus β -(1,4) glycosidisch verknüpften Xyloseketten, die wie die Cellulose zu einer gestreckten Kettenkonformation tendieren. In unregelmäßigem Abstand werden Arabinosen oder Methyl-Glucuronsäuren an der glycosidischen Kette substituiert (Abbildung 6)^[22].

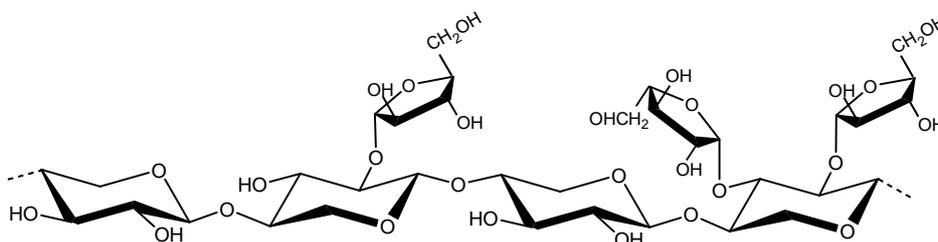


Abbildung 6: Ausschnitt der Polyose Arabinoxylan.

Der Polymerisationsgrad ist niedriger als bei Cellulose und liegt zwischen 50 und 250 Monomereinheiten. Die Polyosen lagern sich in die Cellulose-Fibrillen ein und dienen so als stützendes Material in den Holzzellwänden ^[23].

3.1.1.3 Lignin

Lignin (lat. „lignum“, das Holz) ist nach der Cellulose der mengenmäßig wichtigste Rohstoff im Pflanzenreich. Es besteht aus einem vernetzten phenolischen Biopolymer, aus Phenylpropan-Einheiten, und füllt den Hohlraum zwischen den Zellmembranen in verholzenden Pflanzenteilen aus. Die Cellulose-Fibrillen sind so dicht von Lignin umgeben, dass sie sich nicht mehr gegeneinander verschieben können und ihre Quellfähigkeit vollständig verlieren. Durch die Ligninbildung verholzen unterschiedliche Teile der Pflanzen: Feinste Triebe, Würzelchen, Nussschalen, Zapfen, viele Früchte und Samen enthalten Lignin. Die Lignifizierung verleiht der Pflanze Druckfestigkeit und ermöglicht den Aufbau eines Wasserleitungssystems. Wegen seiner polyaromatischen phenolischen Struktur (Abbildung 7) wirkt Lignin als natürliches Antioxidans sowie als Radikalfänger, der die Pflanze vor oxidativen Prozessen und Angriffen durch Mikroorganismen schützt ^[24, 25].

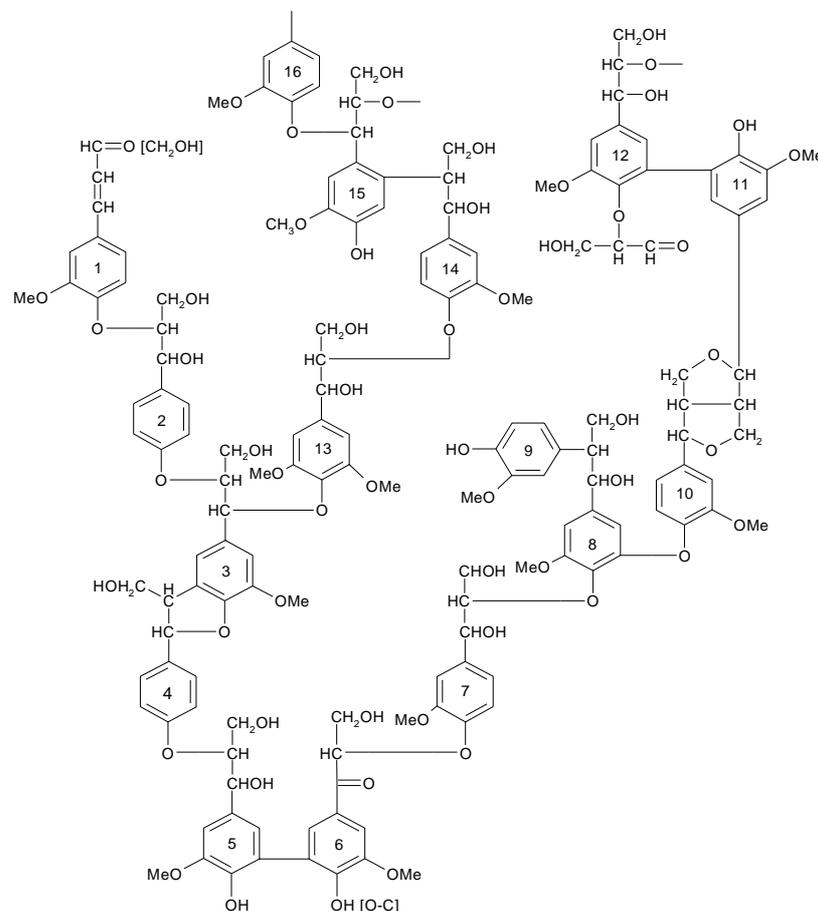


Abbildung 7: Teilstruktur von Fichten-Lignin.

Die bräunliche Färbung des Holzes rührt von der Anwesenheit von primären Chromophoren her, die an dem konjugierten π -System im Lignin angekoppelt sind ^[26]. Lignin entsteht durch die enzymatische Polykondensation von drei verwandten Phenylpropan-Derivaten: *p*-Cumarylalkohol (*trans*-3-(4-Hydroxyphenyl)-2-propen-1-ol), Coniferylalkohol (*trans*-3-(3-Methoxy-4-hydroxyphenyl)-2-propen-1-ol) und Sinapinalkohol (*trans*-3-(3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenyl)-2-propen-1-ol) (Abbildung 8).

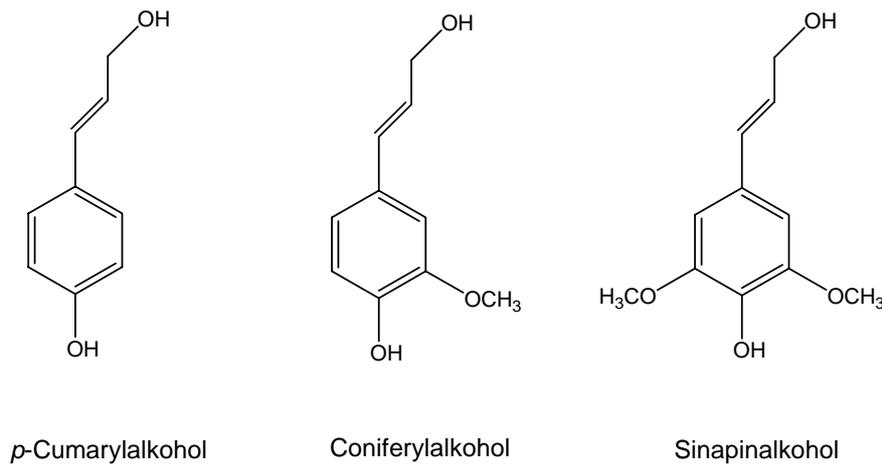


Abbildung 8: Phenylpropan-Verbindungen, die als Vorstufe bei der Ligninbildung fungieren.

Die Biogenese dieser Lignin-Vorstufen verläuft über den so genannten Shikimisäure-Weg, über den Pflanzen und Mikroorganismen im Allgemeinen aromatische Verbindungen synthetisieren. Ihre Biosynthese steht in enger Beziehung zur Bildung anderer Aromaten, wie z. B. der Aminosäuren (Phenylalanin, Tyrosin), der Cumarine, sowie verschiedener Alkaloide und Gerbstoffe ^[27].

Die Enzymfamilien der Laccasen (Phenoloxxygenasen) und / oder, der Peroxidasen oxidieren die drei Alkohole zu Phenoxyl-Radikalen durch Abstraktion des phenolischen Wasserstoffatoms. In einem zweiten Schritt, der nicht enzymatisch gesteuert wird, kombinieren die entstandenen Radikale miteinander und führen zur Bildung eines dreidimensionalen amorphen Polymers ohne regelmäßig sich wiederholende Einheiten. Das unterscheidet das Lignin von anderen Naturstoffen, wie den Proteinen, den Nucleinsäuren oder den Polysacchariden, bei denen die Art der Verknüpfung und die Reihenfolge der Bausteine festliegt. Beim Lignin hingegen kommen mindestens zehn Arten von Bindungen statistisch

verteilt vor ^[28]. Die sechs Hauptbindungen zwischen den Phenylpropan-Einheiten im Lignin sind in Abbildung 9 dargestellt.

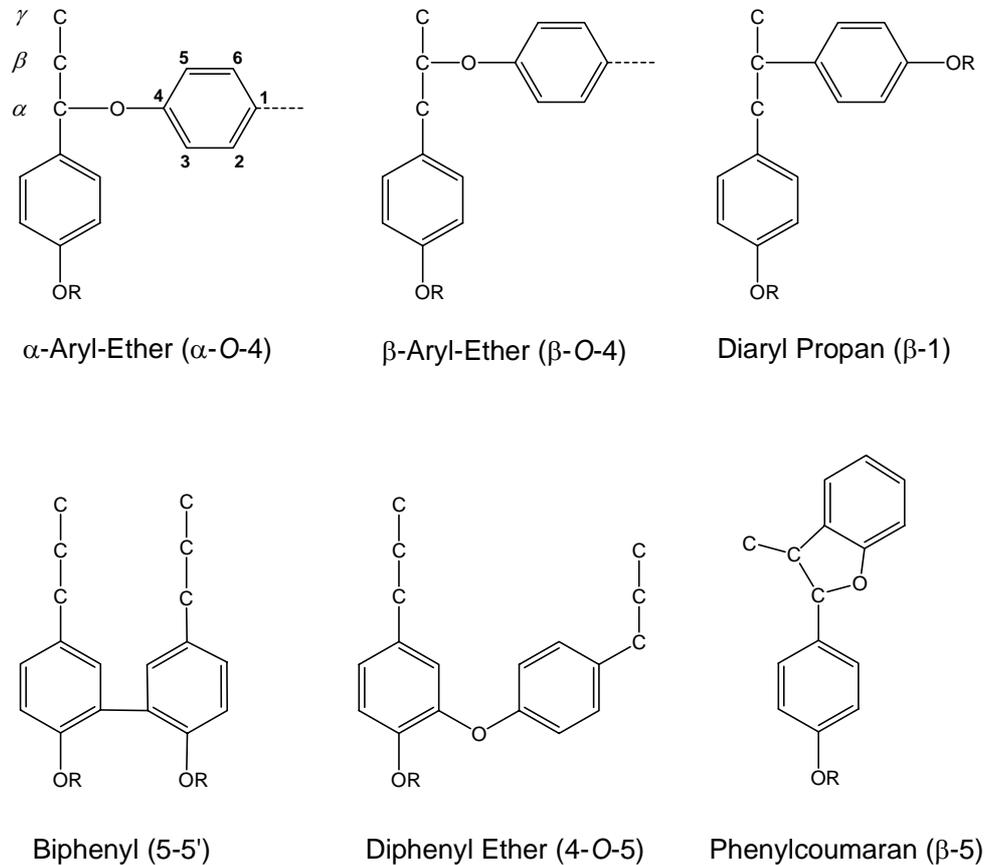


Abbildung 9: Hauptbindungen im Lignin.

Die Phenylpropan-Einheiten werden hauptsächlich durch Etherbindungen (C-O-C) oder durch C-C kovalente Bindungen zusammengehalten. Die Etherbindungen stellen mit zwei Dritteln der gesamten Ligninbindungen den Hauptanteil dar. Der exakte Anteil an der jeweiligen Bindung kann je nach Holztyp stark variieren.

3.1.2 Klassifizierung in Weich- und Hartholz

Botanisch werden Bäume in zwei Gruppen eingeteilt: Weichhölzer (Gymnospermen) und Harthölzer (Angiospermen). Zur ersteren gehören die Nadelbäume (Coniferen), wie z.B. Tanne, Fichte und Kiefer, zu den letzteren die Laubbäume, wie Buche, Ahorn und Esche. Die Weichhölzer, die wegen ihrer längeren Fasern für die Papierherstellung bevorzugt verwendet werden, besitzen einen höheren Ligninanteil (26 - 32 %) und einen niedrigeren Anteil an

Polyosen (14 - 17 %) als die Harthölzer, die nur 17 - 26 % Lignin, jedoch 18 - 27 % Polyosen enthalten. Das Weichholz-Lignin ist ausschließlich aus Coniferylalkohol-Einheiten aufgebaut, während Lignin aus Hartholz zusätzlich einen großen Anteil an Sinapinalkohol enthält ^[29]. Die prozentuale Verteilung der unterschiedlichen Ligninbindungen ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Anteil der Bindungen in Lignin von Weich-und Harthölzern

Bindung	Weichhölzer *	Harthölzer*
β -Aryl Ether (β -O-4)	45 – 48	60
α -Aryl Ether (α -O-4)	6 – 8	6 – 8
Diphenyl Ether (4-O-5)	3,5 – 8	6,5
Biphenyl (5-5')	9,5 – 17	4,5
Diarylpropan (β -1)	7 – 10	8
Phenylcoumaran (β -5)	9 – 12	6

* % der gesamten Phenylpropan-Einheiten

In dieser Arbeit wurden exemplarisch das Weichholz Fichte und das Hartholz Buche für die Experimente verwendet.

3.1.3 TMP-Holzstoff

Holz ist der wichtigste Rohstoff für die industrielle Papierherstellung. Die benötigten Faserstoffe werden zu 95 % aus Holz hergestellt und nur zu einem kleinen Teil aus Einjahrespflanzen wie z.B. Bagasse, Bambus und Stroh. Weichhölzer wie Fichte, Tanne und Kiefer liefern mit etwa 84 % des gesamten Holzfaserverbrauchs den wesentlichen Anteil, während Harthölzer wie z.B. Pappel oder Buche nur einen geringen Anteil ausmachen. Wegen ihrer langen Fasern werden Weichhölzer bevorzugt eingesetzt. Die Holzfasern werden zu etwa einem Drittel aus Abfallhölzern und zu etwa zwei Dritteln aus Schwachholz, vor allem Durchforstungsholz und durch Wind- und Schneebruch anfallendes Waldholz, gewonnen.

Konventionell wird Holz für die Papierherstellung chemisch aufgeschlossen. Hierbei beträgt die Ausbeute an Zellstoff je nach Verfahren und Herstellungsbedingungen unter 50 % der trockenen Holzsubstanz. Denn durch die chemische Behandlung mit Sulfiten bzw. Sulfaten (Kraft-Prozess) wird das Lignin aus dem Zellstoff entfernt, und das Holz verliert

dementsprechend einen beträchtlichen Anteil seiner ursprünglichen Masse. Zur Herstellung einer Tonne Sulfitzellstoffes werden 2.250 - 2.700 kg Holz und für die Sulfatzellstoff-Produktion ebenfalls mehr als 2.000 kg Holz pro Tonne Faserstoff verbraucht ^[30].

Zur chemischen Behandlung wurde als umweltverträglichere Alternative mit höherer Ausbeute ein rein mechanisches Aufschlussverfahren entwickelt. Die mechanische Behandlung des Holzes hat den Aufschluss dieses Rohstoffes zu einem Einzelfasergemisch mit gleich guten physikalisch-chemischen Eigenschaften zum Ziel, wobei die Fasern möglichst wenig verkürzt werden sollen. Beim Refinerholzstoffverfahren werden entrindete, zerhackte Resthölzer aus Sägereien oder Hackschnitzel dem Refiner unter Wasserzugabe zugeführt. Zwischen rotierenden, gerieften metallenen Mahlscheiben erfolgt die Zerlegung der Holzstücke in Einzelfasern, an die sich meist eine weitere Aufbereitung und Fibrillierung mittels eines zweiten Refiners anschließt. Das herkömmliche Refinerverfahren unter Atmosphärendruck ohne Wärmezufuhr wird als *refiner mechanical pulp* (RMP) bezeichnet. Beim heutzutage üblichen thermomechanischen Refinerverfahren (TMP, *thermo mechanical pulp*) wird durch eine Vordämpfung bzw. eine Imprägnierung der Hackschnitzel unter erhöhtem Druck mit Wasserdampf von 120 – 135 °C das zwischen den Fasern befindliche Lignin aufgeweicht. Der Energieverbrauch pro Kilogramm erzeugten Holzstoffs liegt abhängig von der Faserqualität bei 2 – 3 Kilowattstunden für das TMP-Verfahren. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens ist die hohe Ausbeute von 95 – 98 % an Papierrohstoff bezogen auf die eingesetzte trockene Holzsubstanz. Pro Tonne erzeugten Faserrohstoffes werden nur etwa 1.050 kg Holz eingesetzt. Papiere aus TMP-Holzstoff sind jedoch von niedriger Qualität. Wegen ihres hohen Ligningehalts (> 95 %) neigen sie zum Vergilben unter Lichteinwirkung und können deshalb nur als Zeitungsdruckpapier oder als einfaches Schreibpapier verwendet werden ^[31]. Die Aufklärung der Reaktionsmechanismen der lichtinduzierten Vergilbung ist essentiell um die Qualität von TMP-Papier zu steigern.

3.2 Reaktionsmechanismen der Vergilbung

Die lichtinduzierte Vergilbung findet nur oberflächlich statt. So befinden sich 75 % der lichtinduzierten Chromophore eines TMP-Papiers in einem nur 30 µm tiefen Bereich unter der Oberfläche^[32]. Die Vergilbung beruht auf der Photooxidation von Lignin, die über eine Kette von radikalischen Reaktionen verläuft. Der Helligkeitsverlust nach Belichtung von TMP-Papier kann bis zu 30 Punkte post color number¹ betragen. Zum Vergleich, die lichtinduzierte Vergilbung von chemisch gebleichtem Kraft-Holzstoff entspricht unter gleichen Belichtungsbedingungen einen Helligkeitsverlust von nur 3 Punkten. Dieser Effekt ist auf den unterschiedlichen Ligningehalt in den beiden Holzstoffen zurückzuführen. Denn während TMP-Holzstoff noch 95 % seines ursprünglichen Ligningehalts besitzt, ist Kraft-Holzstoff chemisch bis auf einen 5 %igen Restgehalt delignifiziert.

Die Lichtabsorption von Holz im sichtbaren Spektralbereich ist zu 80 – 95 % auf Lignin zurückzuführen^[34]. Auch UV-Licht wird absorbiert, nämlich von den primären chromophoren Einheiten im nativen Lignin, wodurch der Vergilbungsprozess initiiert wird^[35]. Im Lauf der letzten 50 Jahre der Forschung auf diesem Gebiet wurden drei unterschiedliche Reaktionsmechanismen identifiziert, die für das Auftreten von sekundären Chromophoren bei der Belichtung von TMP-Holzstoff verantwortlich sind^[36]. Im Folgenden sollen diese vorgestellt werden.

3.2.1 Der Phenoxy-Mechanismus

An der aromatischen Struktur von Lignin befinden sich hauptsächlich vier verschiedene funktionelle Gruppen, deren relative Anzahl pro Aromateneinheit in Abhängigkeit von der Holzsorte variiert (Tabelle 2).

Tabelle 2: Funktionelle Gruppen in Lignin (Anzahl pro 100 Phenyl-Einheiten)^[37]

Gruppen	Hartholz-Lignin	Weichholz-Lignin
Methoxyl	139 – 158	92 – 97
Phenolische Hydroxyl	10 – 15	15 – 30
Benzyliche Hydroxyl	40 – 50	30 – 40
Carbonyl	10 – 15	10 – 15

¹ Definition nach [33]

Hartholz enthält mehr Methoxyl-Gruppen als Weichholz, da der Anteil an Sinapinalkoholen höher ist. Die phenolischen Hydroxyl-Gruppen, die bis zu 30 % in Lignin vorhanden sind, spielen für das Auftreten der Vergilbung eine wesentliche Rolle. Denn sobald sie als Phenoxy-Radikale vorliegen, werden sie von Luftsauerstoff zu *ortho*- und *para*-Chinonen oxidiert (Abbildung 10) ^[38], welche als Chromophore den Großteil der Vergilbung verursachen ^[39, 40].

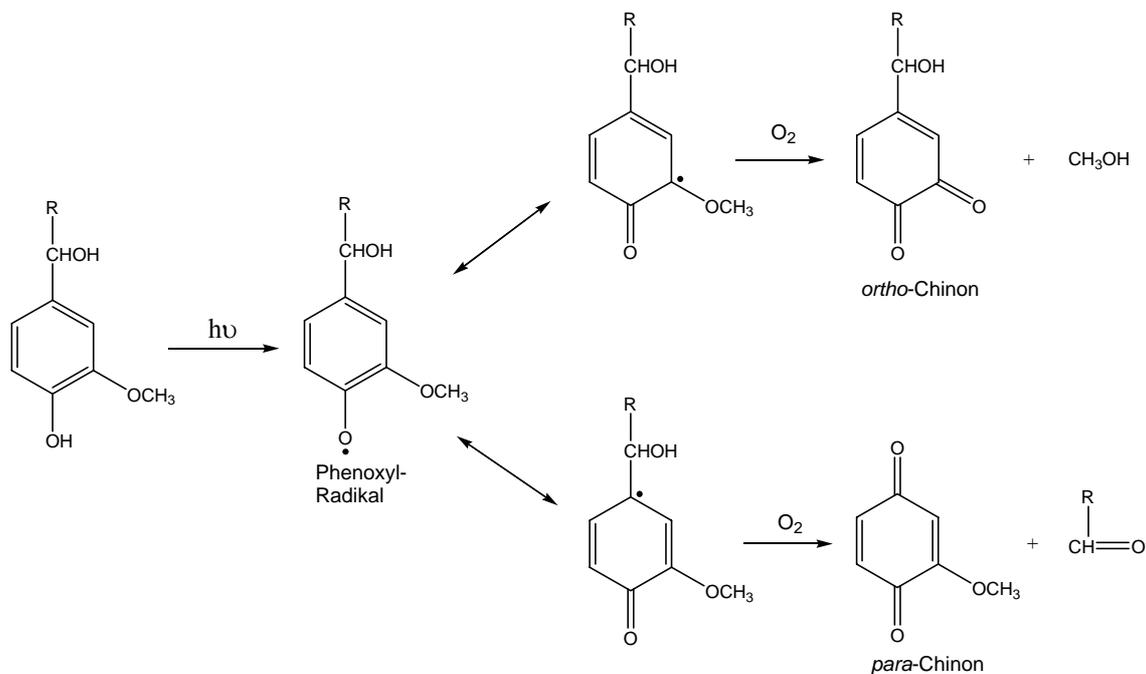


Abbildung 10: Reaktionsmechanismus zur Bildung von *ortho*- und *para*-Chinon bei Belichtung phenolischer Lignineinheiten.

Die Entstehung der Phenoxy-Radikale aus phenolischen Hydroxyl-Gruppen kann über drei unterschiedliche Reaktionswege verlaufen:

1. unmittelbar durch Absorption von UV-Licht,
2. durch Reaktion mit freien Radikalen, in der das Wasserstoffatom abstrahiert wird oder
3. durch Abstraktion des Wasserstoffatoms durch eine angeregte Carbonyl-Gruppe.

Zu 1: Während monomeres Phenol kaum nahes UV-Licht über 300 nm absorbiert, zeigen konjugierte Phenole eine starke Absorption zwischen 300 nm und 330 nm. Solche biphenylartigen Strukturen kommen im nativen Lignin vor und verursachen die Bildung von lichtinduzierten Phenoxy-Radikalen ^[41].

Zu 2: Freie Radikale, hauptsächlich Peroxyl-, Hydroxyl- oder Alkoxy-Radikale, die photochemisch, thermisch oder metallkatalysiert aus der Reaktion mit Luftsauerstoff gebildet

werden (Abbildung 11), können das Wasserstoffatom an der Hydroxyl-Gruppe abstrahieren und somit ein Phenoxy-Radikal generieren ^[42].

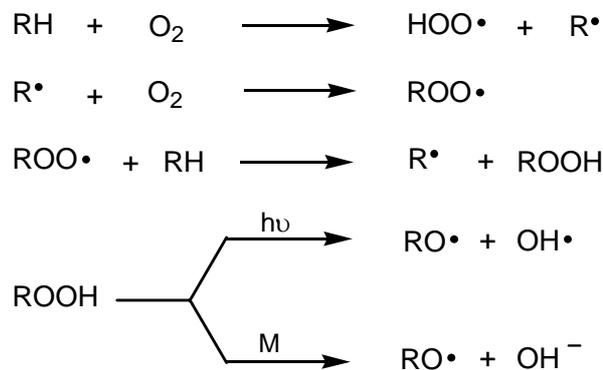


Abbildung 11: Reaktionskette zur Bildung von Peroxyl-, Hydroxyl- und Alkoxy-Radikalen (M: Übergangsmetall).

Als zusätzliche Quelle für die Entstehung freier Radikale wirken die aromatischen Methoxy-Gruppen des Lignins. Durch die lichtinduzierte homolytische Spaltung der O-CH₃-Bindung werden Phenoxy- und Methyl-Radikale freigesetzt. Die Methyl-Radikale werden von Luftsauerstoff zu Peroxyl-Radikalen oxidiert, die dann die Abstraktion des Wasserstoffatoms auslösen ^[43].

Zu 3: Durch die Absorption von UV-Licht werden Carbonyl-Gruppen angeregt und können durch Intersystem-Crossing in den Triplett-Zustand überführt werden. Durch Abstraktion des Wasserstoffatoms an der Hydroxyl Gruppe durch die angeregten Carbonyl-Gruppen werden Ketyl- und Phenoxy-Radikale gebildet ^[44] (Abbildung 12).

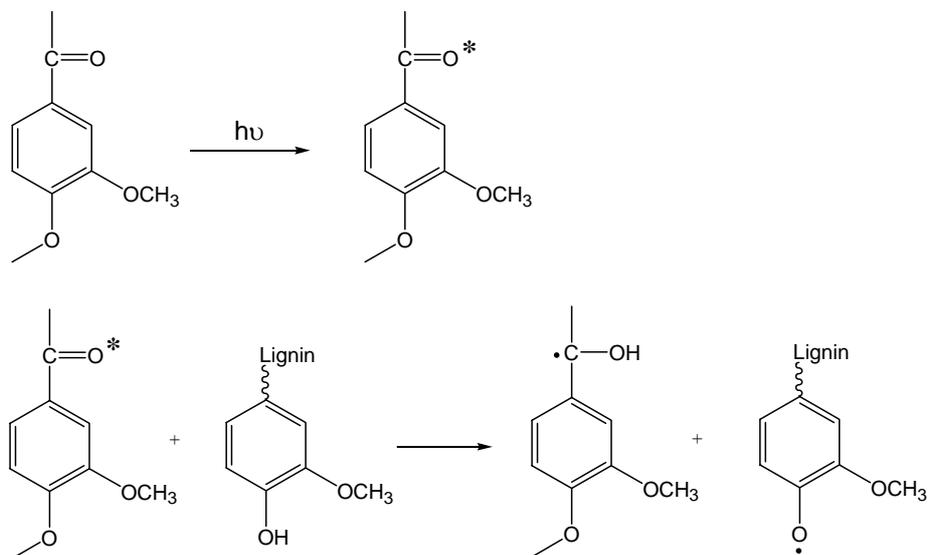


Abbildung 12: Phenoxy- und Ketyl-Radikal Bildung durch Carbonyl-Gruppen im Triplett-Zustand.

3.2.2 Der Phenacyl-Mechanismus

Diesen Mechanismus entdeckte man bei belichteten Ligninmodellsubstanzen, die sowohl eine β -O-4-Bindung als auch eine Carbonyl-Funktion am α -Kohlenstoffatom enthalten^[45]. Durch Photolyse der β -O-4-Etherbindung entstehen neue Phenoxy-Radikale, die sich weiter zu farbigen Chinonen umsetzen können. Aus kinetischen Untersuchungen wurde die Geschwindigkeitskonstante der β -O-4-Etherbindung-Abspaltung zu $\tau = 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur bestimmt^[46]. Der Mechanismus ist anhand der Reaktion für α -Guajakylacetoveratron in Abbildung 13 dargestellt.

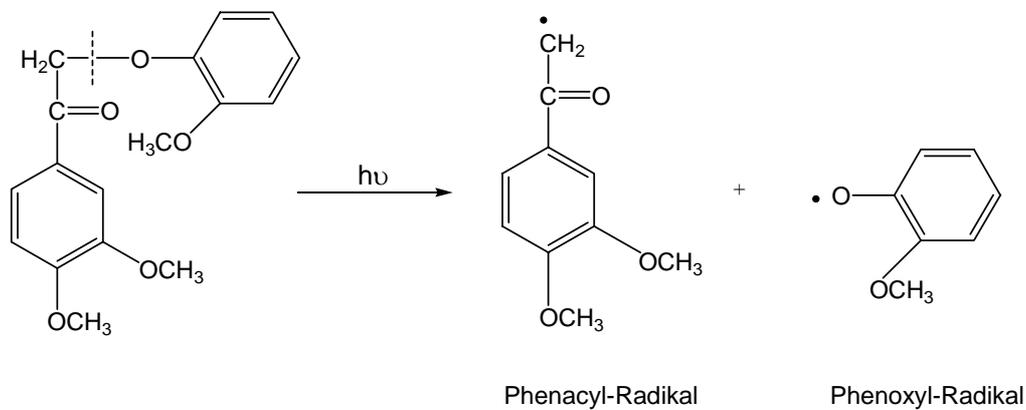


Abbildung 13: Entstehung des Phenoxy-Radikals durch Photolyse der β -O-4-Etherbindung in α -Guajakylacetoveratron.

3.2.3 Der Ketyl-Mechanismus

Ein dritter Mechanismus wurde 1991 identifiziert, er involviert die Bildung von Ketyl-Radikalen^[47]. Während der Belichtung von Lignin entstehen freie reaktive Radikale wie die Phenoxy- und Phenacyl-Radikale, die als Oxidantien das elektronenreiche Lignin angreifen können. Die freien Radikale oxidieren das Lignin durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms an denjenigen α -Kohlenstoffatomen, die eine Hydroxyl-Gruppe tragen (Abbildung 14). Die so generierten Ketyl-Radikale sind instabil und zerfallen nach dem Phenacyl-Mechanismus (Kap. 3.2.2, S. 23), in Phenoxy-Radikale, die sich mit Luftsauerstoff zu farbigen Chinonen umsetzen, sowie in Ketone als sekundäre Chromophore.

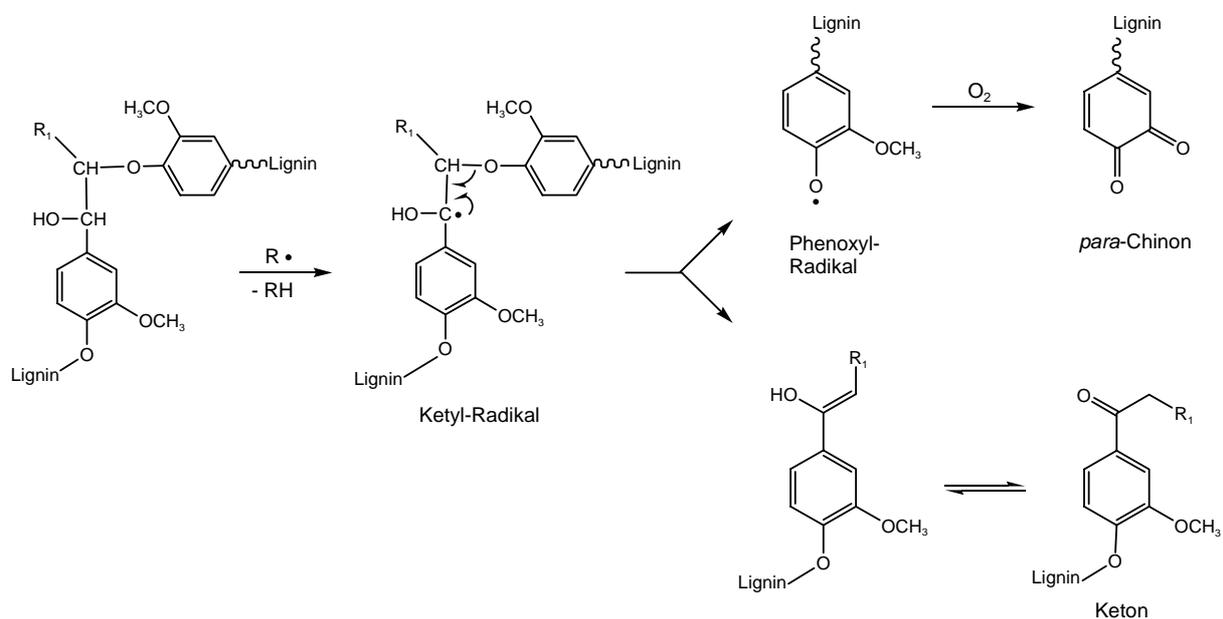


Abbildung 14: Bildung und Zerfall des Ketyl-Radikals.

Der Zerfall des Ketyl-Radikals verläuft relativ langsam mit einer Geschwindigkeitskonstante $\tau = 10 \text{ s}^{-1}$ ^[48]. Die Trägheit dieses Zerfalls ermöglicht als Nebenreaktion auch die Oxidation des Radikals. Der ursprüngliche Alkohol wird zum Keton oxidiert und erhält damit die gleiche Grundstruktur wie α -Guajakylacetoacetat. Dieser ist allerdings nicht photostabil und zersetzt sich in das Phenoxy- und das Phenoxy-Radikal (Abbildung 15).

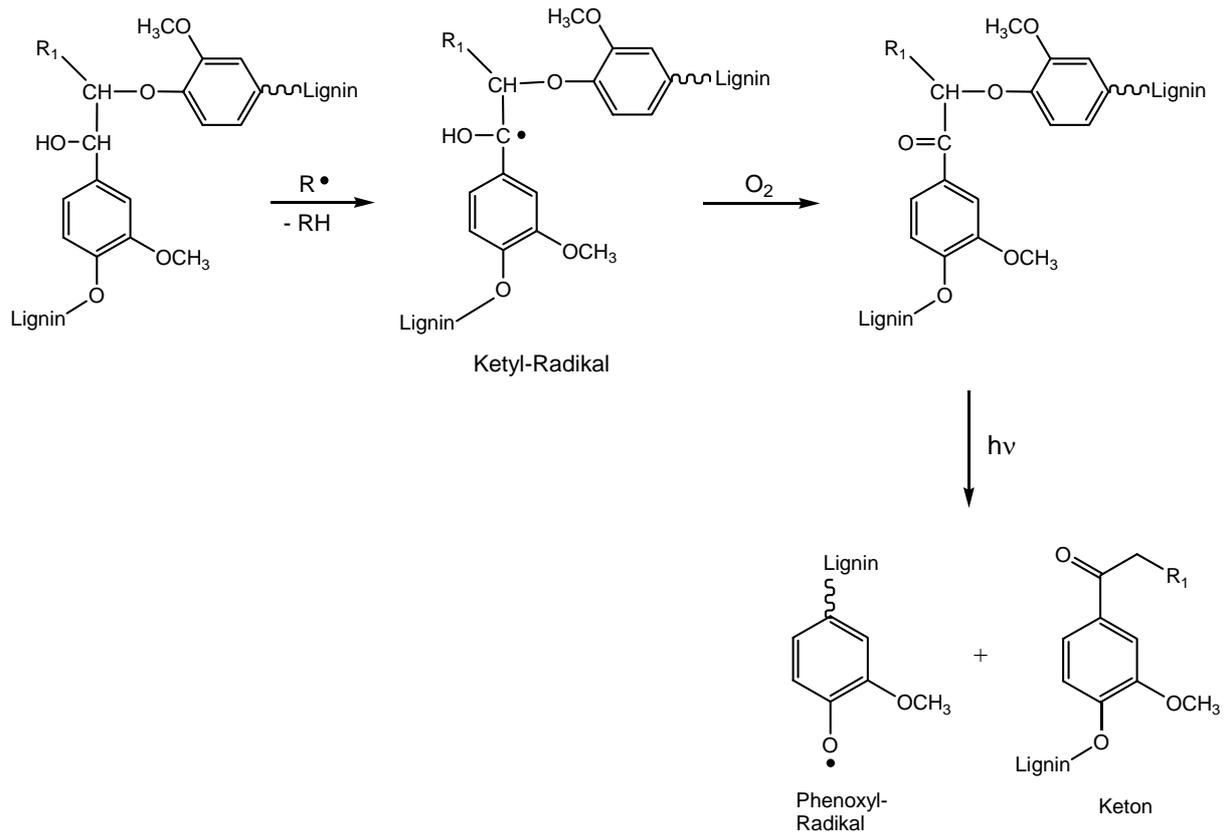


Abbildung 15: Oxidation des Ketyl-Radikals durch Luftsauerstoff und photochemischer Zerfall des entstandenen Produkts.

Da der Anteil an Lignineinheiten mit β -O-4-Etherbindung und α -OH-Gruppen mit etwa 30 % der gesamten Phenylpropan-Einheiten sehr hoch ist, spielt der Ketyl-Mechanismus eine wichtige Rolle bei der photoinduzierten Vergilbung von TMP-Holzstoff^[49].

3.2.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann der Ablauf der Vergilbung folgendermaßen beschrieben werden ^[50]:

1. Die primären Chromophore des nativen Lignins, die Carbonyl-Gruppen und konjugierte Phenole, absorbieren nahes UV-Licht (300 nm – 400 nm) und initiieren dadurch den Vergilbungsprozess.
2. Durch Photolyse der Etherbindungen des Lignins werden freie Radikale generiert.
3. Bei der Reaktion der freien Radikale mit Lignin entstehen Phenoxy- und Ketyl-Radikale.
4. Durch den Zerfall der instabilen Ketyl-Radikale entstehen weitere Phenoxy-Radikale sowie Ketone, die als sekundäre Chromophore bezeichnet werden. Die Phenoxy-Radikale werden von Luftsauerstoff zu gelben Chinonen oxidiert, die ebenfalls als sekundäre Chromophore fungieren.
5. Die sekundären Chromophore absorbieren Licht bis weit in den sichtbaren Spektralbereich hinein und tragen zum weiteren Verlauf des Vergilbungsprozesses bei. Die Bildung der sekundären Chromophore nach der Belichtung von primären Chromophoren in Holz und TMP-Holzstoff ist in Abbildung 16 dargestellt. Als Zwischenprodukte treten dabei photochemisch entstandene Phenoxy- und Ketyl-Radikale auf.
6. Die Cellulose und die Polyosen tragen zum Vergilbungsprozess nicht bei, da sie weder Carbonyl-Gruppen noch Doppelbindungen enthalten, die das Licht im UV/Vis-Bereich absorbieren würden.

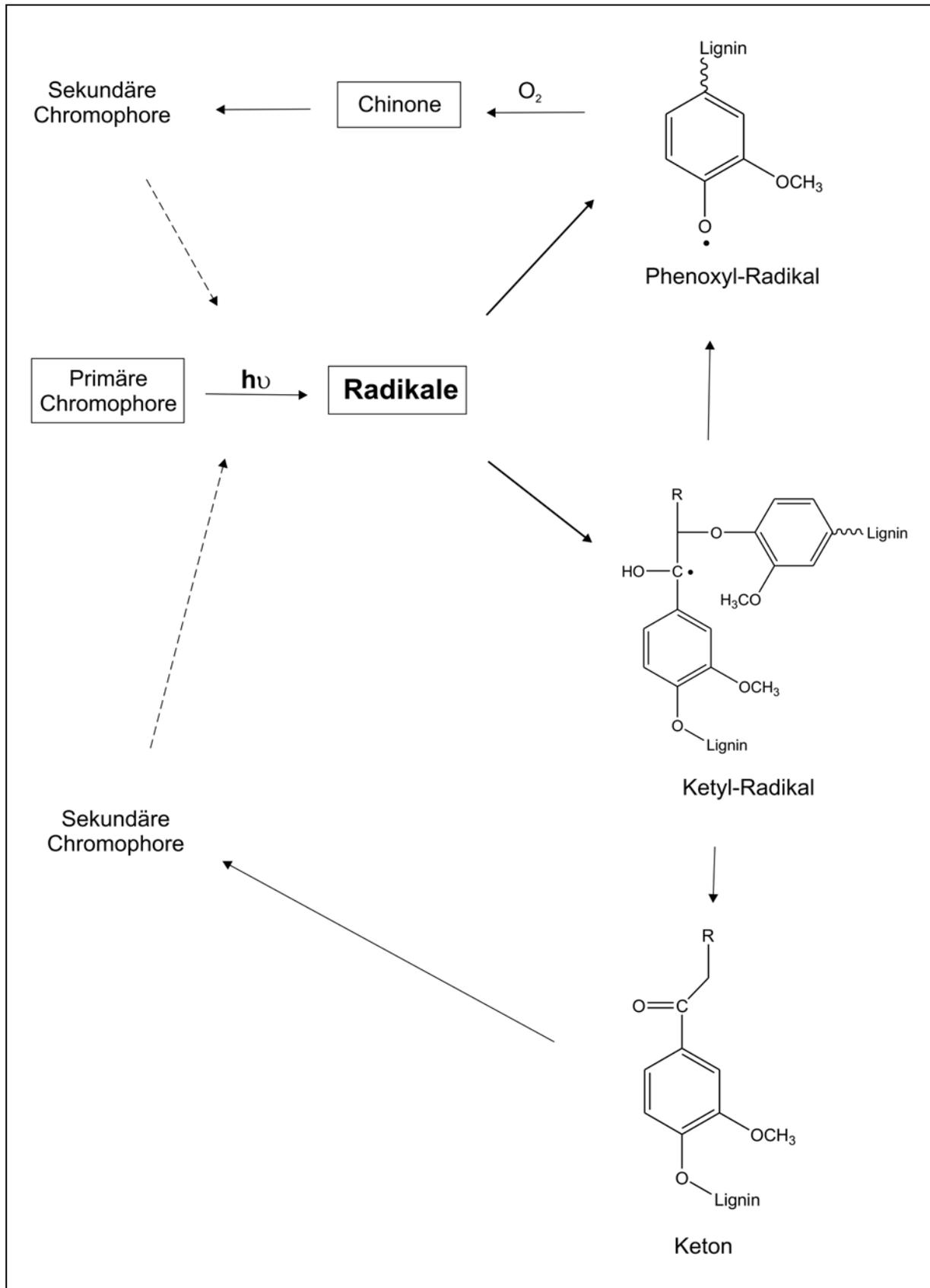


Abbildung 16: Entstehung der sekundären Chromophore bei der Vergilbung von TMP-Holzstoff.

3.3 Inhibierung der Vergilbung

Um das Auftreten der lichtinduzierten Vergilbung von TMP-Holzstoff zu verhindern, sind zwei unterschiedliche Ansätze denkbar, die im Folgenden vorgestellt werden: i) die Inhibierung der primären Chromophore und ii) die Inhibierung der Zwischenstufen.

3.3.1 Inhibierung der primären Chromophore

Die primären Chromophore des Lignins initiieren die Vergilbung durch die Absorption von UV-Licht ^[51]. Im nativen Lignin spielen hierbei die Carbonyl-Gruppen die wichtigste Rolle. Zu TMP-Holzstoff verarbeitetes Holz enthält zusätzliche Chromophore, die sich während des Bleichungsprozesses des Holzstoffs mit alkalischem Wasserstoffperoxid bilden ^[52]. Es handelt sich dabei um konjugierte Phenole wie z.B. Stilbene (Abbildung 17) ^[53].

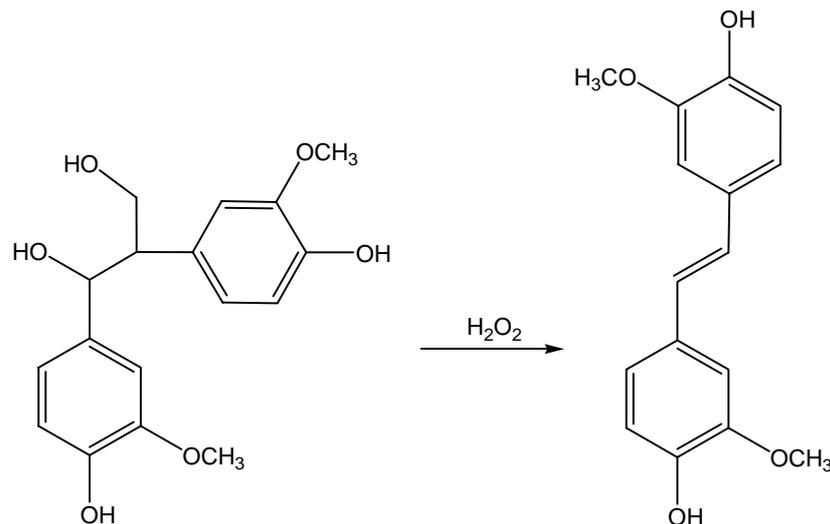


Abbildung 17: Bildung von Diguajakylstilben durch Oxidation von Diarylpropan mit Wasserstoffperoxid.

In der Praxis wurden zwei Methoden getestet, um eine Inhibierung zu erzielen: i) die Anwendung von UV-Absorbern und ii) die Zerstörung der Chromophore durch chemische Modifizierung.

3.3.1.1 Verwendung von UV-Absorbern

Ein breites Spektrum an Polymeren kann mit Hilfe von UV-Absorbern vor lichtinduzierter Zersetzung geschützt werden^[54]. Bei Anwendungen für Holz und TMP-Holzstoff wurden hauptsächlich 2-Hydroxybenzophenon-Derivate als UV-Absorber getestet. Bei der Absorption von UV-Licht wird das 2-Hydroxybenzophenon zu *o*-Chinonmethid, das unter Abgabe von Wärme zu der ursprünglichen Konfiguration zurück tautomerisiert (Abbildung 18).

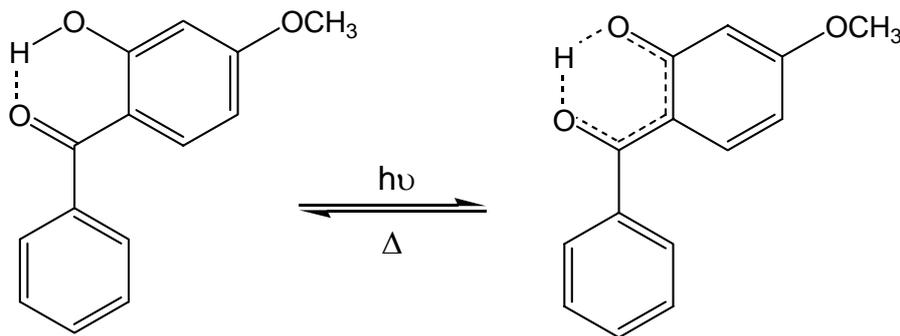


Abbildung 18: Photochemische Tautomerisierung von 2-Hydroxybenzophenon.

Bei Zusatz von 2-Hydroxybenzophenon-Derivaten konnte die lichtinduzierte Vergilbung von Holz und TMP-Holzstoff deutlich verringert werden^[55, 56]. Jedoch müssen 4 % (w/w) davon zugegeben werden, um eine Lichtstabilität von 93 % zu erreichen, was eine kommerzielle Anwendung wegen der damit verbundenen hohen Kosten ausschliesst.

3.3.1.2 Chemische Modifizierung der primären Chromophore

Die Entfernung der Carbonyl-Gruppen des nativen Lignin durch Reduktion mit Natriumborhydrid, kann eine Reduzierung der Vergilbung bewirken^{[57][58]}. Tatsächlich aber wird die Vergilbung nicht komplett inhibiert, sondern nur zeitlich verzögert. Bei gebleichtem TMP-Holzstoff hat sich die Behandlung mit Natriumborhydrid als unwirksam erwiesen. Demzufolge findet die lichtinduzierte Vergilbung von gebleichtem TMP-Holzstoff auch ohne die Teilnahme von Carbonyl-Gruppen statt. Gebleichter TMP-Holzstoff enthält zusätzlich zu den Carbonyl-Gruppen Stilbene als primäre Chromophore. Letztere können zwar mittels Ozonolyse zerstört werden, aber durch die oxidative Spaltung der Doppelbindung werden neue Chromophore, z.B. Ketone, gebildet.

3.3.2 Inhibierung der Zwischenstufen

Die identifizierten Zwischenstufen, die bei Vergilbungsreaktionen auftreten, besitzen sämtlich eine radikalische Struktur. Zwei Ansätze sind somit möglich, um die Vergilbung zu unterdrücken: i) das Abfangen der radikalischen Zwischenstufen mit Radikal-Fängern, noch bevor sie zu farbigen Produkten weiterreagieren können, oder ii) die Vermeidung der Bildung der Radikale durch chemische Modifizierung des Lignins.

3.3.2.1 Verwendung von Radikal-Fängern

Freie Radikale, die bei der Belichtung entstehen, sind verantwortlich für die Bildung von Phenoxy- und Ketyl-Radikalen. Diese setzen sich weiter zu farbigen Produkten um. Experimente mit Radikal-Fängern wurden durchgeführt, um die freien Radikale zu neutralisieren, bevor sie Lignin oxidieren. Da Lignin selber ein effektives Antioxidans darstellt, müssen die zugesetzten Radikal-Fänger bessere antioxidative Eigenschaften als Lignin selbst besitzen, um eine Wirkung zu erzielen. In der Praxis wurden sowohl natürliche Antioxidantien wie Quercetin, Catechin, α -Tocopherol und Ascorbinsäure als auch synthetisch hergestellte Substanzen wie 4-Hydroxy-TEMPO, Ethoxyquin und Thiole getestet^[59]. Einzig die Thiole haben sich als effizient gegen die lichtinduzierte Vergilbung von TMP-Holzstoff erwiesen. Die anderen Antioxidantien zeigten keine Wirkung oder verstärkten sogar das Auftreten der Vergilbung. Beispielsweise wird Ascorbinsäure von den freien Radikalen zu farbigen Produkten oxidiert und trägt damit direkt zum Vergilbungsprozess bei^[60].

Aromatische Thiole wie Mercaptobenzimidazol, Mercaptobenzothiazol sowie alkyliche Thiole wie das Dodecylmercaptan werden erfolgreich als Lichtschutzmittel bei einer Vielzahl an Polymeren eingesetzt. Gegen die Vergilbung von Holz und TMP-Holzstoff haben sich jedoch andere Thiole wie die Dithiole, Mercaptosäuren oder Polyethylenglycol mit Thiol-Resten als sehr wirksam erwiesen^{[61][62]}. Sie inhibieren nicht nur die Vergilbung durch das Abfangen der Radikale, sondern bleichen gleichzeitig den TMP-Holzstoff. Dieser Effekt ist auf die Reaktion der Thiole mit den farbigen Chinonen und α,β -ungesättigten Ketonen in einem der Michael-Addition ähnlichen Mechanismus zurückzuführen (Abbildung 19).

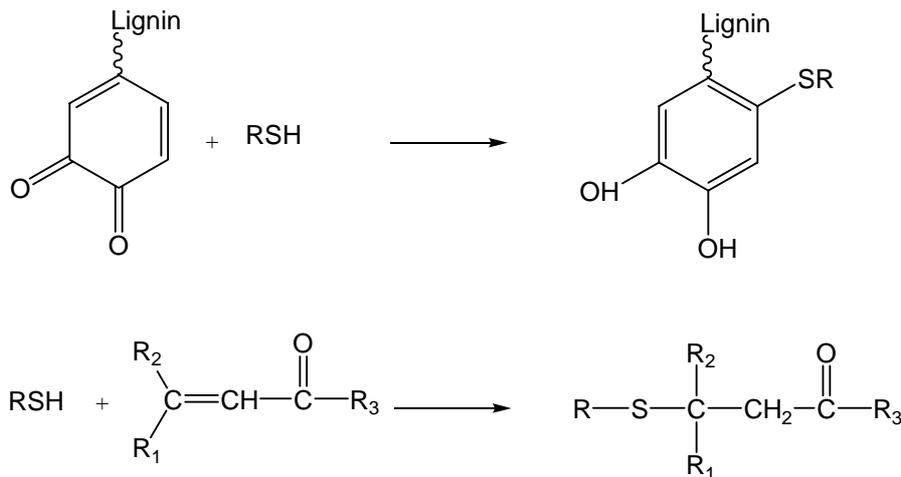


Abbildung 19: Addition von Thiolen an *o*-Chinone und α,β -ungesättigte Ketone.

Eine großtechnische Umsetzung dieser Methode erweist sich allerdings wegen zu hoher Kosten als schwierig. Die Thiole werden im Laufe der Belichtung durch die Reaktion mit den Radikalen verbraucht. Eine große Menge an Substanz ist erforderlich, um eine positive Wirkung zu erzielen.

3.3.2.2 Chemische Modifizierung des Lignins

Phenoxy-Radikale spielen eine wichtige Rolle beim Auftreten der lichtinduzierten Vergilbung von Holz und TMP-Holzstoff wegen ihrer möglichen Oxidation zu farbigen Chinonen. Die chemische Modifizierung der leukochromophoren Phenoxy-Gruppen mittels Alkylierung und Acetylierung wurde durchgeführt, um die Bildung von Phenoxy-Radikalen zu unterbinden. Sowohl die Alkylierung als auch die Acetylierung des TMP-Holzstoffs bewirken eine Reduzierung der lichtinduzierten Vergilbung^[63-65]. Die Alkylierung ist aber im Gegensatz zu der Acetylierung nicht im industriellen Maßstab einsetzbar, weil die verwendeten Alkylierungsmittel wie Dimethylsulfat oder Diazomethan toxisch sind.

Im Gegensatz dazu kann die Acetylierung von Holz und TMP-Holzstoff mit Essigsäureanhydrid durchgeführt werden, so dass als einziges Nebenprodukt die ungiftige und biologisch abbaubare Essigsäure entsteht. Die Reaktion ist in Abbildung 20 am Beispiel von Guajakol (2-Methoxyphenol, Kap. 4.1.1, S. 33) als einfache Lignineinheit dargestellt.

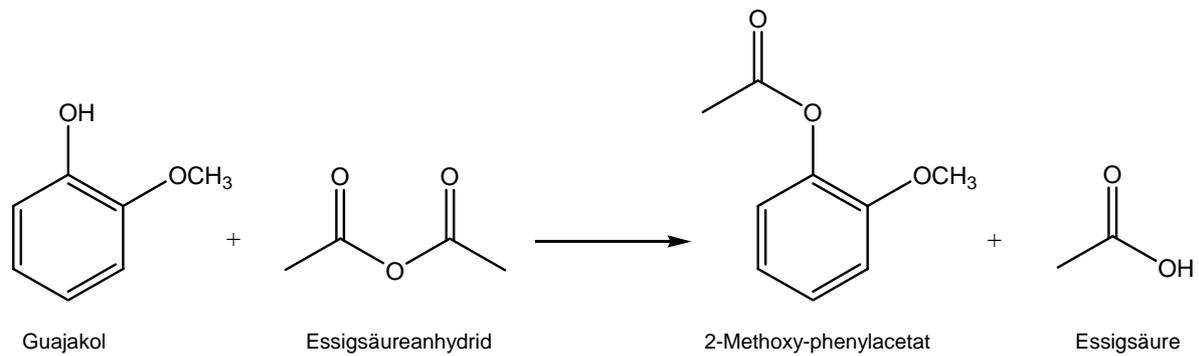


Abbildung 20: Acetylierungsreaktion von Guajakol mit Essigsäureanhydrid.

Dennoch schützt die Acetylierung das Holz und den TMP-Holzstoff nur temporär vor der lichtinduzierten Vergilbung. Unter Langzeitbelichtung beginnt sowohl acetyliertes Holz als auch acetylierter TMP-Holzstoff nachzudunkeln ^[66].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Hintergründe für das retardierte Auftreten der lichtinduzierten Vergilbung bei acetyliertem Holz und TMP-Holzstoff untersucht. Die Untersuchungen wurden primär mit Ligninmodellsubstanzen durchgeführt, um Rückschlüsse über die Vorgänge in Lignin zu ermöglichen. Aus diesen Erkenntnissen wurde eine neue Methode der Acetylierung entwickelt, um die Oberflächen von Holz und TMP-Holzstoff permanent vor Vergilbung zu schützen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Photoprodukte von Ligninmodellsubstanzen

4.1.1 Ligninmodellsubstanzen

Die Extraktion von Lignin aus Holz ist ohne chemische Modifizierung seiner Struktur nicht möglich. Lediglich Bruchteile davon können durch oxidative Verfahren (H_2SO_4), reduktive Verfahren oder Hydrolyse im basischen oder sauren Milieu gewonnen werden^[67]. Diese besitzen teilweise noch die vernetzte polymerartige Struktur aus Phenylpropaneinheiten des ursprünglichen Lignins, was die Analytik erheblich erschwert. Um Erkenntnisse über Reaktionsmechanismen am Lignin zu gewinnen, werden deswegen in der Praxis so genannte Ligninmodellsubstanzen verwendet, die charakteristische, niedermolekulare strukturelle Einheiten von nativem Lignin darstellen.

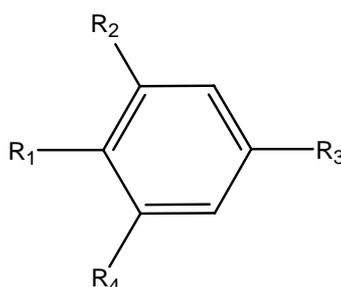
In der vorliegenden Arbeit wurden Guajakol (2-Methoxyphenol), Vanillylalkohol (4-Hydroxy-3-methoxy-benzylalkohol), Coniferylalkohol (4-Hydroxy-3-methoxy-zimt-alkohol) und 2,6-Dimethoxy-4-methylphenol² als phenolische Ligninmodellsubstanzen sowie Veratrylalkohol (3,4-Dimethoxy-benzylalkohol) und Benzylalkohol als benzyliche Modellsubstanzen untersucht (Tabelle 3).

Guajakol bildet die grundlegende Einheit in der Struktur von Lignin^[68] und wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit primär untersucht. Es enthält zwei im Lignin häufig vorkommende funktionelle Gruppen, eine Phenoxyl- und eine Methoxyl-Gruppe, die sich bei Belichtung umsetzen können. Belichtungsexperimente wurden durchgeführt, um die photochemisch entstandenen Produkte zu untersuchen.

² Modellsubstanz für Sinapinalkohol

Tabelle 3: Verwendete Ligninmodellsubstanzen

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Modellsubstanzen
OH	OCH ₃	H	H	Guajakol
OH	OCH ₃	CH ₂ OH	H	Vanillylalkohol
OH	OCH ₃	CH=CH-CH ₂ OH	H	Coniferylalkohol
OH	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	2,6-Dimethoxy-4-methylphenol
OCH ₃	OCH ₃	CH ₂ OH	H	Veratrylalkohol
H	H	CH ₂ OH	H	Benzylalkohol



Zusätzlich zu den oben genannten klassischen Ligninmodellsubstanzen wurden zwei Stilben-Modellsubstanzen, (*E*)-Stilben und (*E*)-4-Hydroxystilben, untersucht, deren Strukturen in Abbildung 21 dargestellt sind. Sie kommen im nativen Lignin zwar nicht vor, werden aber bei dem Bleichen von TMP-Holzstoff mit Wasserstoffperoxyd gebildet (Kap. 3.3.1., S. 28). Die Photostabilität der Stilbene wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht.

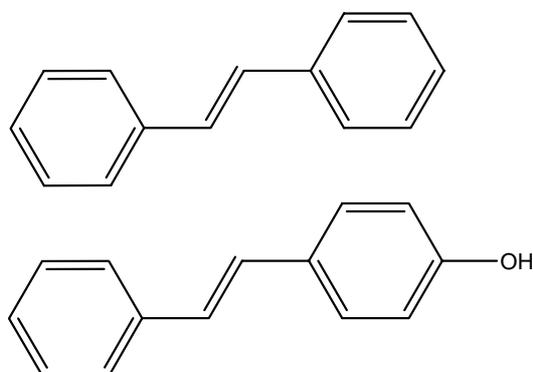


Abbildung 21: Struktur von (*E*)-Stilben (oben) und (*E*)-4-Hydroxystilben (unten)

4.1.2 Belichtungsgerät

Die Ligninmodellsubstanzen wurden in einem Belichtungsgerät SUNTEST XLS+ der Firma ATLAS (Gelnhausen, Deutschland) belichtet. Als Lichtquelle diente eine Xenon-Lampe, deren Emissionsspektrum dem der Sonne stark ähnelt. Die Spektralverteilung der verwendeten Xenon-Lampe ist in Abbildung 22 dargestellt. Bei den Experimenten wurden keine zusätzlichen Filter verwendet, die durchschnittliche Leistungsdichte betrug 765 W/m^2 über einem Spektralbereich von 300 bis 800 nm.

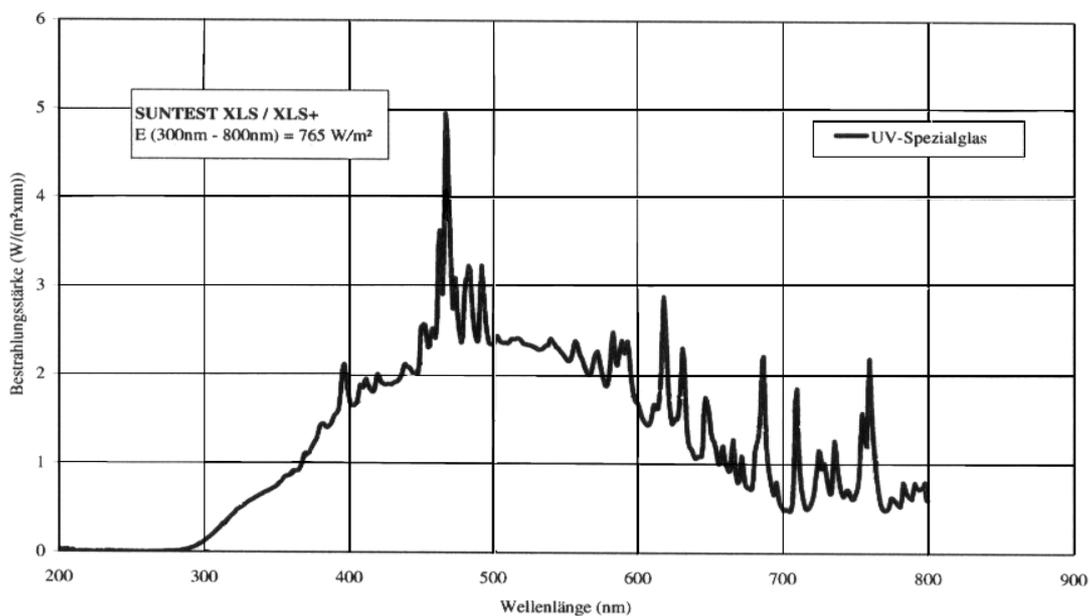


Abbildung 22: Spektralverteilung der Xenon-Bogenlampe des Belichtungsgerätes.

Sowohl Ligninmodellsubstanzen als auch Holz- und TMP-Holzstoff-Proben wurden in diesem Gerät bis zu 1200 h lang belichtet.

4.1.3 Photoprodukte des Guajakols

4.1.3.1 Herstellung der Photoprodukte

Flüssiges Guajakol ($\geq 98\%$, GC) wurde pur eingesetzt. Für die Belichtungsexperimente wurde 1 mL Guajakol in einer geschlossenen Quarzküvette unter künstlichem Sonnenlicht (SuntestXLS+®, Kap. 4.1.2) 18 h lang belichtet. Das farblose Guajakol bildete hierbei Chromophore, die die Flüssigkeit orange-rot färbten. In den UV/Vis-Absorptionsspektren von Guajakol vor und nach Belichtung ist die starke Absorptionzunahme im sichtbaren Bereich deutlich zu erkennen (Abbildung 23).

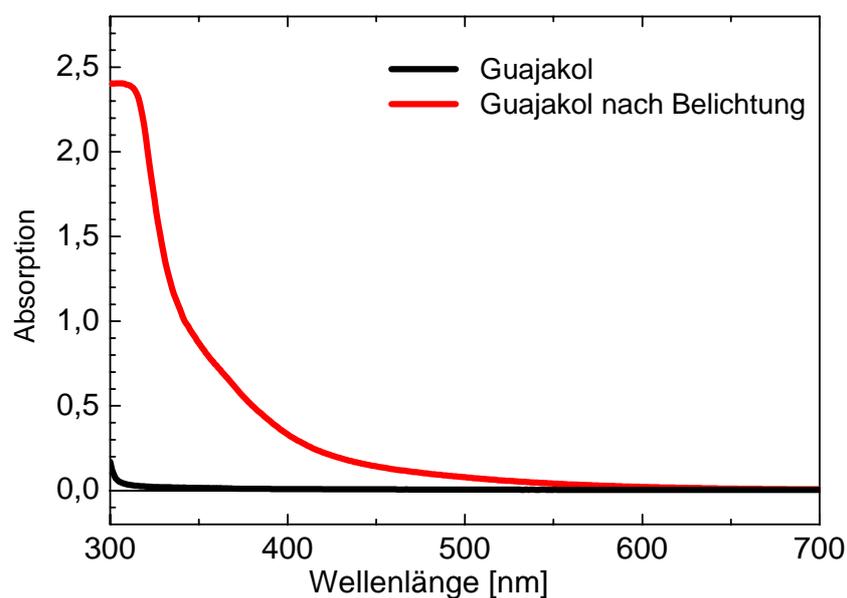


Abbildung 23: UV/Vis-Absorptionsspektren von Guajakol vor und nach Belichtung (1 cm Quarzküvette).

4.1.3.2 Charakterisierung der Produkte

Aus der GC/MS-Analyse des belichteten, flüssigen Guajakols folgt, dass drei Produkte mit unterschiedlichen Retentionszeiten entstanden sind, die sämtlich eine Molekülmasse von 246 g/mol besitzen. Es handelt sich um drei isomere Dimere von Guajakol (124 g/mol), deren Fragmentierungsmuster in Abbildung 24 dargestellt sind.

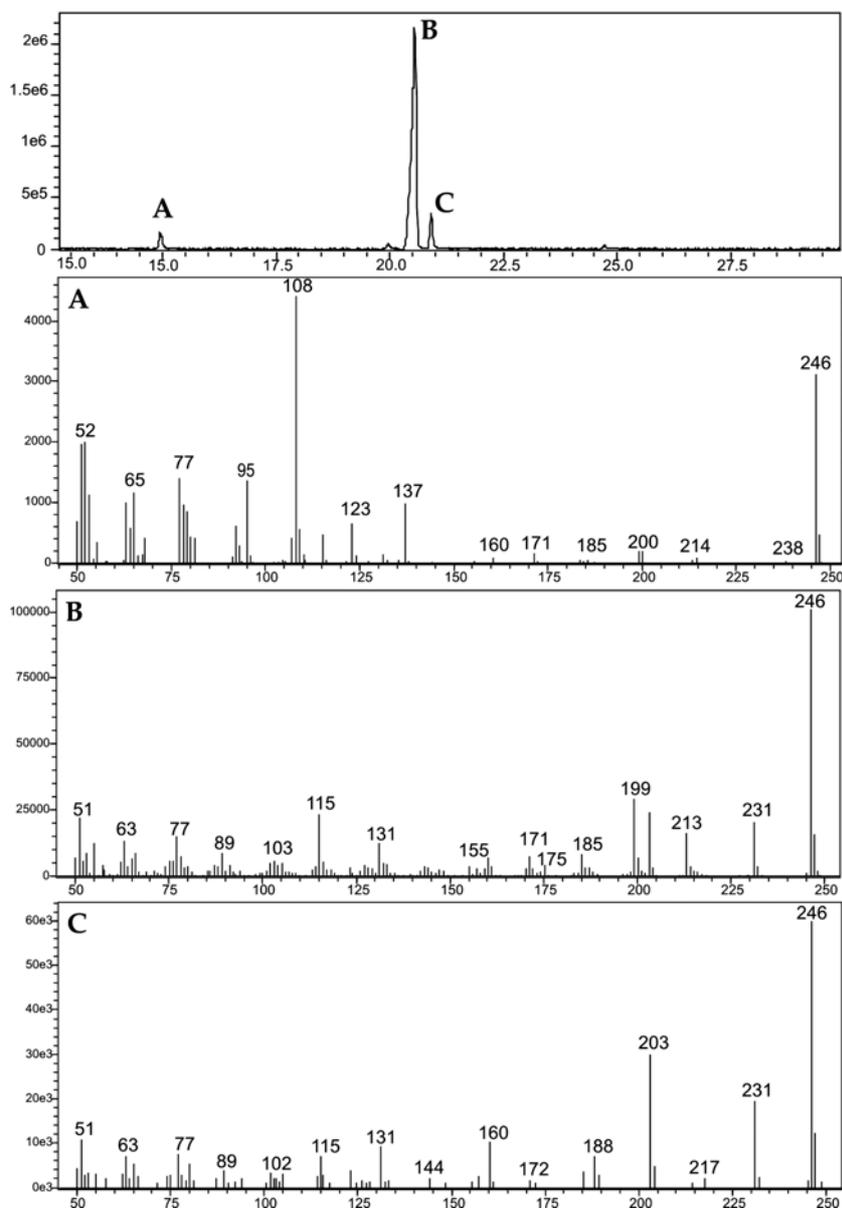


Abbildung 24: Totalionenstrom (oben) und Massenspektren der Guajakol-Dimere A, B und C.

Die Verteilung der Isomere ist in Tabelle 4 angegeben. Bei Zusatz eines Sensibilisators (0,2 equiv. Benzophenon, 29,4 % (w/w), nach ^[69]) zu Guajakol wurde die Ausbeute an Dimeren um einen Faktor 3 gesteigert, die Isomerenverteilung blieb jedoch konstant. Als Photosensibilisator überträgt Benzophenon die aufgenommene Strahlungsenergie auf Guajakol ohne sich selbst dabei zu verändern. Durch Intersystem Crossing kann Benzophenon aus dem Singulett S_1 -Zustand in den Triplett T_1 -Zustand gelangen, von wo aus eine Triplett-Triplett-Energieübertragung in den T_1 -Zustand des Guajakols erfolgen kann ^[70].

Die Zugabe von Benzophenon erhöht den Anteil an angeregten Guajakol Molekülen und dadurch die Reaktionsausbeute der Dimerisierung.

Tabelle 4: Isomerenverteilung des photochemisch dimerisierten Guajakols

Produkt	Retentionzeit [min]	Produkt-Anteil*
A	14,9	3
B	20,9	90
C	21,5	7

* % der Peakflächen im Totalionenstrom (TIC)

Aus der Abbildung 24 ist die Ähnlichkeit der Dimere (B) und (C) hinsichtlich ihrer Fragmentierungsmuster und Retentionszeiten ersichtlich. Das deutet bereits darauf hin, dass es sich bei den Dimeren (B) und (C) um sog. Substitutionsisomere handelt.

Bevor die Identifikation der Dimere im Einzelnen beschrieben wird, soll zunächst betrachtet werden, welche Produkte bei der photochemischen Dimerisierung von Guajakol entstehen können.

Unter Belichtung werden durch homolytische Spaltung der jeweiligen Hydroxyl-Bindung Phenoxy-Radikale gebildet. Die Radikale werden mesomeriestabilisiert. Sie können durch vier verschiedene mesomere Grenzformen beschrieben werden (Abbildung 25).

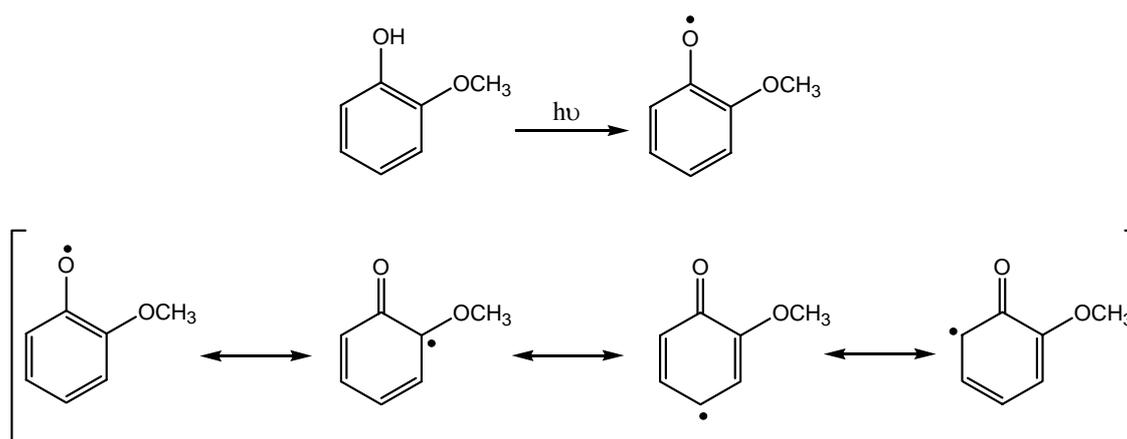


Abbildung 25: Bildung und mesomere Grenzstrukturen des Guajakol-Radikals.

Ausgehend von diesen mesomeren Grenzstrukturen können die Phenoxy-Radikale zu fünf unterschiedlichen Dimeren kombinieren (Abbildung 26). Ein sechstes Dimer aus der Kopplung der Aromaten mit einem ungepaarten Elektron an der Methoxyl-Gruppe kann aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden. Die Strukturen der möglichen Guajakol-Dimere können in zwei Kategorien eingeteilt werden: Zum einen die durch eine Etherbrücke verknüpften Dimere (II) und (III) und zum anderen die durch eine C-C Bindung verknüpften Dimere (IV), (V) und (VI).

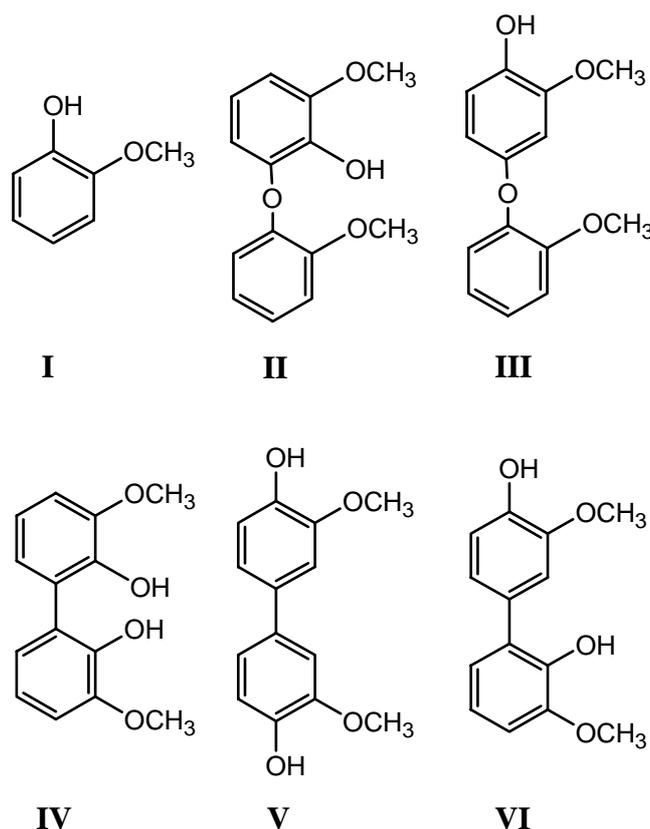


Abbildung 26: Strukturen des Guajakols (I) und seiner fünf Dimere (II-VI).

Dimer II : 2,3'-Dimethoxy-2'-hydroxydiphenylether
Dimer III: 2,3'-Dimethoxy-4'-hydroxydiphenylether
Dimer IV : 3,3'-Dimethoxy-2,2'-dihydroxybiphenyl
Dimer V : 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dihydroxybiphenyl
Dimer VI: 3,3'-Dimethoxy-4,2'-dihydroxybiphenyl

Um die Struktur des Hauptprodukts (B) zu charakterisieren, wurde das Produkt mit Hilfe der präparativen HPLC isoliert und mittels NMR-Spektroskopie identifiziert. Die optimale Trennmethode des Isomerengemischs wurde auf einer klassischen analytischen HPLC entwickelt und für die präparative HPLC übernommen, da beide das gleiche Säulenmaterial (RP 18) enthalten. Eine isokratische Trennmethode aus Acetonitril : Wasser (30 : 70) mit

einer Flussrate von 10 mL/min und einer Dauer von 50 min wurde zu diesem Zweck verwendet. Der Anteil an Acetonitril wurde dabei graduell um 10 % / 5 min erhöht, um die Isolierung des reinen Produkts (B) zu ermöglichen. Mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und COSY-Puls-NMR konnte das Produkt (B) als Dimer (VI) (3,3'-Dimethoxy-4,2'-dihydroxybiphenyl) identifiziert werden^[71]. Die NMR-Spektren wurden an einem 500 MHz NMR-Spektrometer (Avance 500, Bruker) bei 300 K in CDCl_3 als Lösungsmittel aufgenommen³. Die $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren sind im Anhang aufgeführt.

Dimer (C) konnte anhand seines charakteristischen MS-Fragmentierungsmusters aus dem Vergleich mit Literaturangaben zugeordnet werden^[72]. Es handelt sich um das 3,3 - Dimethoxy-4,4'-dihydroxybiphenyl (Dimer V). Diese Substanz ist Gegenstand umfangreicher Untersuchungen in der Biochemie, wo es bereits bei der enzymatischen Dimerisierung des Guajakols als Hauptprodukt identifiziert wurde^[73].

Dimer (A) gehört zur Kategorie der durch eine Etherbrücke verknüpften Dimere (II) und (III). Zum Einen hat es eine wesentlich geringere Retentionszeit im TIC als die beiden C-C Dimere (B) und (C), zum Anderen weist es als Hauptfragment den Massenpeak 108 auf, der auf eine Spaltung der Etherbindung hindeutet (Abbildung 24, S. 37).

Aus der Literatur ist bekannt, dass Guajakol unter elektrochemischer Oxidation prozentual mehr Ether-Dimere bildet als unter photochemischer Oxidation. Aus diesem Grund versuchte man, auf elektrochemischem Wege beide Dimere (II) und (III) zu synthetisieren.

³ $^1\text{H-NMR}$: δ_{H} 3.94 (3H, s), δ_{H} 3.97 (3H, s), 5.69 (1H, s), 5.89 (1H, s), 6.88 (1H, dd, $J = 7.9$ Hz, $J = 1.7$ Hz), 6.93 (1H, t, $J = 7.9$ Hz), 6.98 (1H, dd, $J = 7.9$ Hz, $J = 1.7$ Hz), 7.01 (1H, d, $J = 8.1$ Hz), 7.13 (1H, dd, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.9$ Hz), 7.20 (1H, d, $J = 1.9$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} 55.9 (OCH_3), 56.2 (OCH_3), 109.4 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$), 112.0 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$), 114.2 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$), 119.6 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$), 122.2 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$), 122.5 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$), 127.6 ($\text{C}_{\text{ar-C}_{\text{ar}}}$), 129.8 ($\text{C}_{\text{ar-C}_{\text{ar}}}$), 142.7 ($\text{C}_{\text{ar-O}}$), 144.9 ($\text{C}_{\text{ar-O}}$), 146.2 ($\text{C}_{\text{ar-O}}$), 146.9 ($\text{C}_{\text{ar-O}}$) ppm.

MS-Spektrum m/z (rel. Intensität): 246 (M+, 100), 231 (20), 213 (16), 203 (24), 199 (29), 185 (8), 171 (8), 131 (12), 115 (23), 89 (8), 77 (15), 63 (13), 51 (22).

Experimentelle Durchführung der elektrochemischen Oxidation:

Als Anode fungierte ein Platin-Netz, als Kathode eine Glassy-Carbon Stabelektrode und als Referenzelektrode wurde eine Kalomelektrode verwendet. Guajakol wurde in drei unterschiedlichen Lösungsmitteln elektrolysiert, um die Ausbeute an Ether-Dimeren zu optimieren. Diese Lösungsmittel waren i) ein Phosphatpuffer (pH 7), ii) Acetonitril mit TBuBF_4 (0,1 M) als Leitsalz und iii) eine Mischung (1 : 1) aus Acetonitril (ACN) und Acetatpuffer (ACP) pH 4,7 als Leitsalz. Die Elektrolyse von 50 mL einer 0,224 mol/L Guajakol-Lösung wurde 2 h lang bei 1 V Potentialdifferenz durchgeführt. Die entstandenen Produkte wurden mit Hilfe der GC/MS untersucht (Abbildung 27).

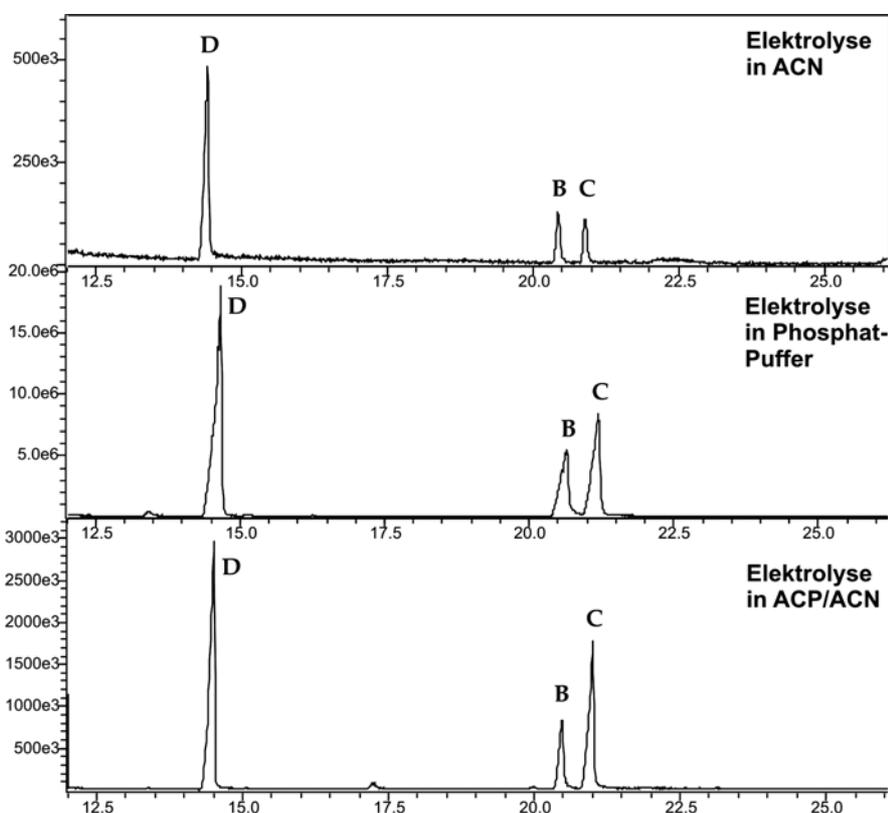


Abbildung 27: Totalionenstrom (TIC) der elektrochemisch synthetisierten Guajakol-Dimere in Acetonitril, Phosphatpuffer und in einer Mischung aus Acetonitril und Acetatpuffer (ACP/ACN).

Bei der elektrochemischen Oxidation des Guajakols entsteht kein Dimer (A), sondern, als Hauptprodukt, das zweite Ether-Dimer (D). Als Nebenprodukte treten die Dimere (B) und (C) auf. Der Anteil der elektrochemisch generierten Guajakol-Dimere in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ist in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Anteil der elektrochemisch generierten Guajakol-Dimere in unterschiedlichen Lösungsmitteln

	Dimer (B) [%]	Dimer (C) [%]	Dimer (D) [%]
Acetonitril	16,5	14,9	68,6
Phosphat-Puffer	19,4	26,5	54,1
ACP / ACN	15,0	33,0	52,0

Die Elektrolyse in Acetonitril erzeugt mit ca. 70 % den höchsten Anteil an Dimer (D). Bei Zusatz von Acetatpuffer (pH 4,5) als wässriger Lösung, sinkt dieser Anteil drastisch auf 50 % während der Anteil an Dimer (C) entsprechend zunimmt. Der Anteil an Dimer (C) ist dann sogar höher als bei der Elektrolyse in Phosphatpuffer (pH 7), einem rein wässrigen Medium. Die Zunahme an Dimer (C) korreliert mit dem pH-Wert der Lösungen; je niedriger der pH-Wert, desto höher der Anteil an Dimer (C). Diese Vermutung steht im Einklang mit den Untersuchungen der photochemischen Guajakol-Dimer-Bildung, wo das Dimer (C) bevorzugt im protischen Lösungsmittel gebildet wird.

Die Identität des Dimers (D) konnte anhand seines Massenspektrums geklärt werden^[74]. Es handelt sich um den 2,3'-Dimethoxy-4'-hydroxydiphenylether (Dimer III in Abbildung 26). Die ursprüngliche Vermutung, dass die Ether-Dimere eine geringere Retentionszeit als die C-C Dimere haben, bestätigt sich. Somit muss das Ether-Dimer (A) das postulierte Dimer (II) (2,3'-Dimethoxy-2'-hydroxydiphenylether) sein.

4.1.3.3 Isomerenverteilung der Photoprodukte in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Neben der Belichtung von Guajakol in Abwesenheit eines Lösungsmittels wurden Belichtungen in aprotischem Hexan und in protischem entionisiertem Wasser durchgeführt. Jeweils 1 mL der Lösungen (0,5 mL Guajakol + 0,5 mL Hexan oder Wasser) wurden in einer Quarzküvette 18 h belichtet. Die Verteilung der entstandenen Photoprodukte wurde mittels GC/MS untersucht (Abbildung 28).

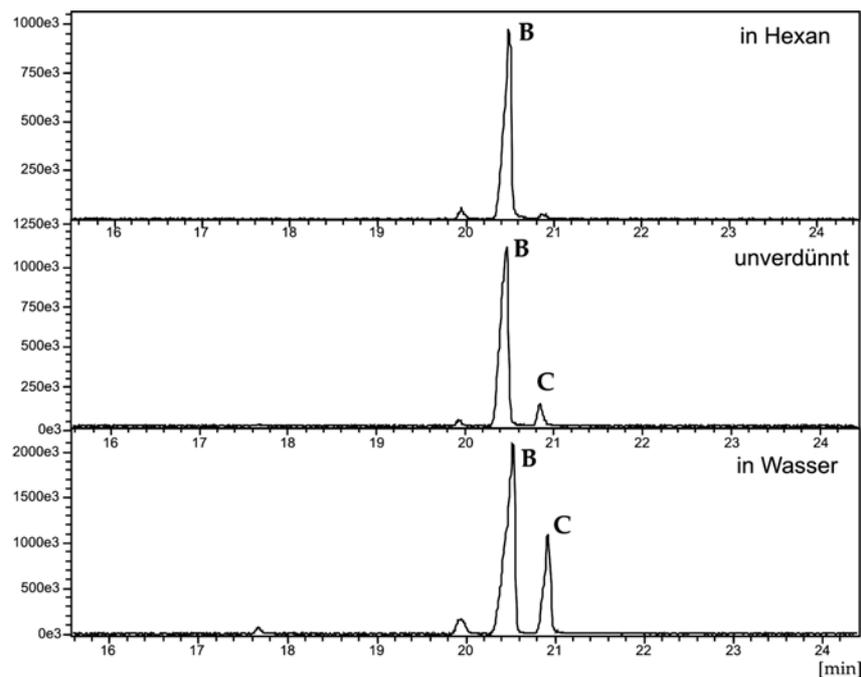


Abbildung 28: TIC der photochemisch generierten Guajakol-Dimere in Hexan, ohne Lösungsmittel und in Wasser.

Die Anwesenheit des protischen Lösungsmittels Wasser fördert die photochemische Bildung von Dimer (C). Im aprotischen Hexan hingegen bildet sich hauptsächlich Dimer (B) und nur wenig Dimer (C) (Tabelle 6). Dieses Ergebnis korreliert mit dem Ergebnis der enzymatischen Oxidation, die im wässrigen Milieu durchgeführt wird und wo Dimer (C) als Hauptprodukt entsteht.

Tabelle 6: Verteilung der photochemisch entstandenen Guajakol-Dimer Isomere in Anwesenheit von Hexan und Wasser.

	Dimer (B) [%]	Dimer (C) [%]	Nebenprodukte [%]
pur	89,1	7,7	3,2
in Hexan	83,7	1,1	15,2
in Wasser	67,3	23,9	8,8

4.1.3.4 Isomerverteilung in Abhängigkeit von der Oxidationsmethode

Auf jedem der drei Wege (photochemische, enzymatische und elektrochemische Oxidation von Guajakol) werden Dimere gebildet. Die drei Oxidationsmethoden verlaufen sämtlich über einen radikalischen Mechanismus der Phenoxy-Radikale involviert, ergeben aber unterschiedliche Produkte (Abbildung 29).

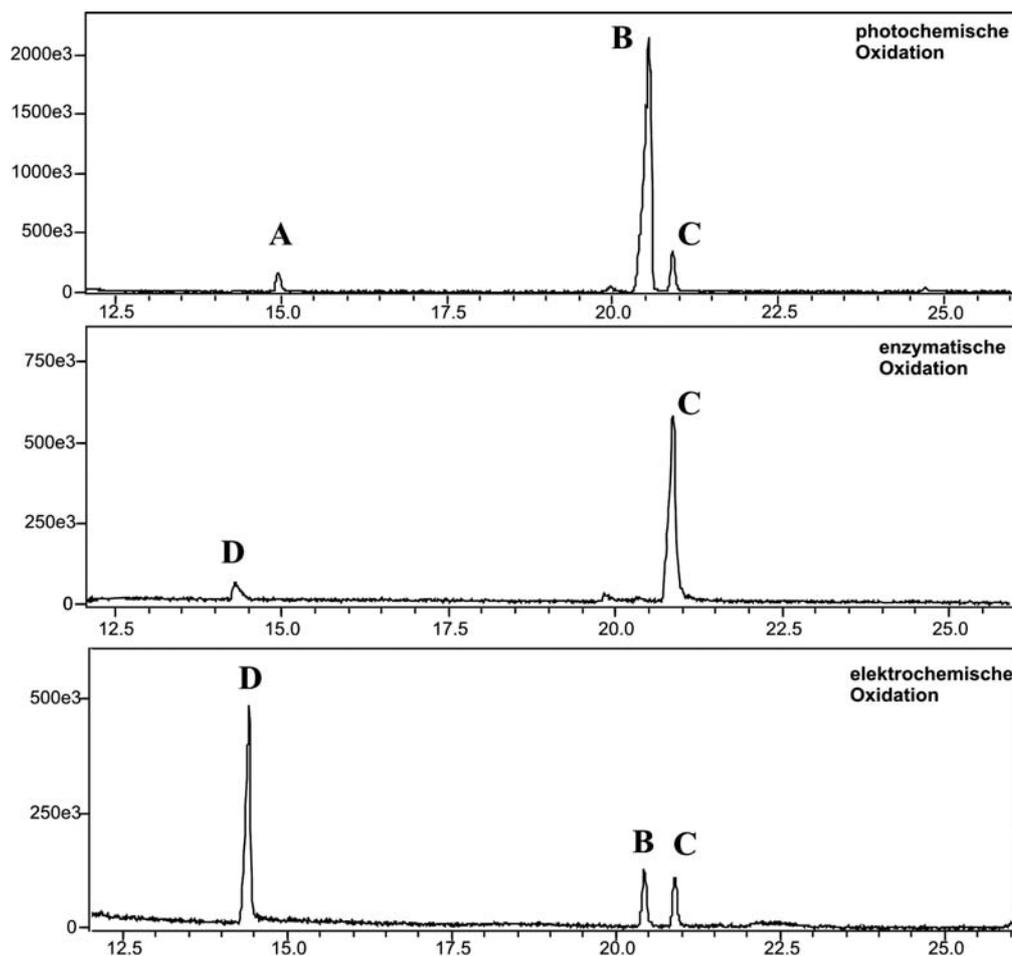


Abbildung 29: TIC der Guajakol-Dimere nach der photochemischen, enzymatischen und elektrochemischen Oxidation.

Bei der photochemischen Oxidation wird 3,3'-Dimethoxy-4,2'-dihydroxybiphenyl (Dimer VI), bei der enzymatischen Oxidation 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dihydroxybiphenyl (Dimer V) und bei der elektrochemischen Oxidation 2,3'-Dimethoxy-4'-hydroxydiphenylether (Dimer III) bevorzugt gebildet. Der Anteil an Dimeren je nach Oxidationsmethode ist in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7: Anteil an Guajakol-Dimeren je nach Oxidationsmethode

	Dimer VI [%]	Dimer V [%]	Dimer III [%]	Dimer II [%]
photochemische Oxidation	90	7	-	3
enzymatische Oxidation	5	91	4	-
elektrochemische Oxidation	16	16	68	-

Die experimentellen Durchführungen der photochemischen und elektrochemischen Oxidation von Guajakol wurden bereits jeweils in Kap. 4.1.3.1 und Kap. 4.1.3.2 (beide S. 36) beschrieben. Die enzymatische Oxidation von Guajakol durch Peroxidasen wurde folgendermaßen durchgeführt:

Experimentelle Durchführung der enzymatischen Oxidation:

Die enzymatische Oxidation des Guajakols durch Peroxidasen wurde in Eppendorf-Caps durchgeführt. 960 μL einer 100 mM Phosphatpuffer-Lösung (pH 7) wurden zu 170 μL einer 18 mM wässrigen Guajakol Lösung zugesetzt. Nach Zugabe von 70 μL einer Peroxidase-Lösung mit einer enzymatischen Aktivität von 25 U/mL und 150 μL einer 8 mM wässrigen Wasserstoffperoxid Lösung färbte sich die Guajakol Lösung bei Raumtemperatur innerhalb einer Minute braun. Die Produkte wurden mit 500 μL Chloroform extrahiert und direkt mittels GC/MS analysiert.

4.1.4 Photoprodukte der Stilbene

4.1.4.1 Experimentelle Durchführung

Lösungen von (*E*)-Stilben und (*E*)-4-Hydroxystilben (1 mL, 50 mmol/L) in Acetonitril wurden in einer geschlossenen Quarzküvette 18 Stunden bei 40 °C belichtet. Dabei bildeten sich Chromophore, die ursprünglich farblosen Lösungen färbten sich gelb. Anhand von GC/MS-Analysen wurden die Produkte der Belichtungsreaktionen identifiziert.

4.1.4.2 Charakterisierung der Photoprodukte des (*E*)-Stilbens

(*E*)-Stilben ist nicht photostabil, bei der Belichtung mit Xenonlicht werden zahlreiche Photoprodukte gebildet (Abbildung 30). Diese Produkte konnten aufgrund ihres charakteristischen Fragmentierungsmusters identifiziert werden. Ihre Strukturen sind in Abbildung 31 dargestellt.

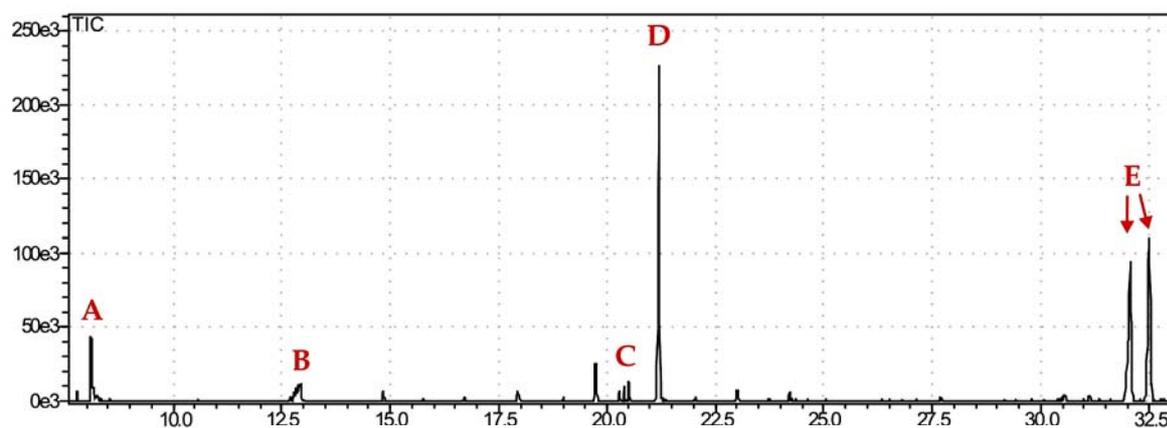


Abbildung 30: TIC der Photoprodukte des (*E*)-Stilbens.

Bezogen auf die Peakflächen im TIC, handelt es sich bei den Hauptprodukten zu 30 % um Phenanthren und zu 50 % um die beiden Stilben-Dimere. Die Signale (E) zeigen das gleiche Fragmentierungsmuster im Massenspektrum wie das Edukt (C). Da sie jedoch wesentlich längere Retentionszeiten aufweisen, handelt es sich dabei um Stilben-Dimer-Strukturen.

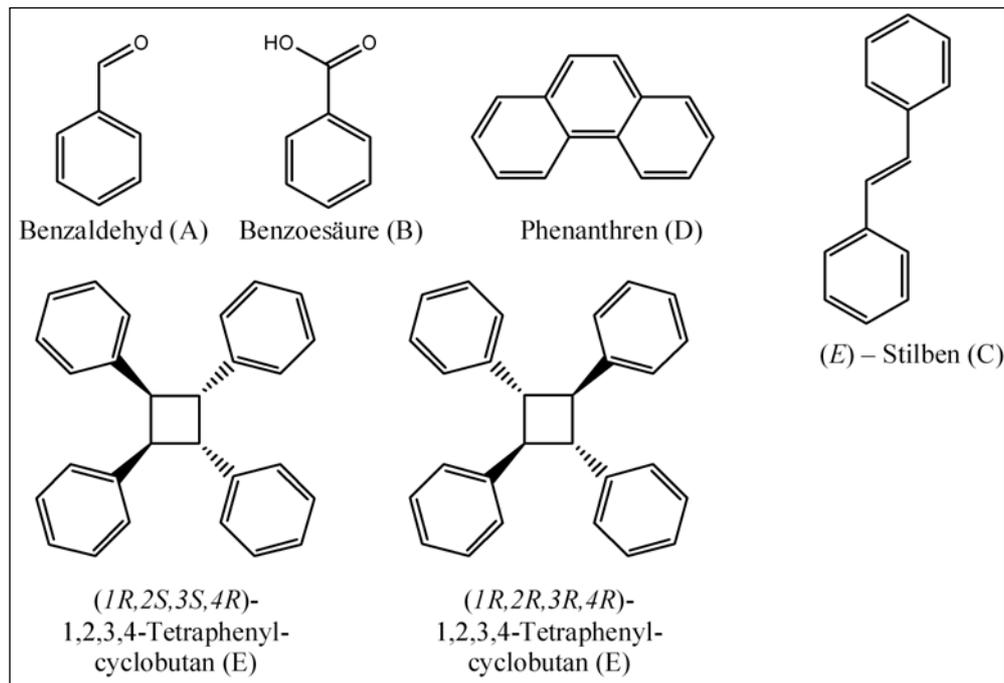


Abbildung 31: Strukturen der identifizierten Photoprodukte von (*E*)-Stilben.

Phenanthren wird photochemisch durch die Dehydrocyclisierung von (*E*)-Stilben gebildet. Es findet eine Dehydrierung unter gleichzeitiger Cyclisierung von Stilben in Anwesenheit von Sauerstoff als Oxidationsmittel statt.

Die Nebenprodukte Benzaldehyd und Benzoessäure entstehen durch Oxidation der Stilben-Doppelbindung. Ihr Anteil beträgt jeweils 6 %. Das unsubstituierte (*E*)-Stilben stellt die einfachste Modellsubstanz für die Untersuchung der Photoreaktivität von Lignineinheiten dar, die nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid Stilben-Strukturen enthalten. Dennoch enthält natives Lignin bis zu 30 % phenolische OH-Gruppen, die bei der Vergilbung eine wesentliche Rolle spielen (Kap. 3.2, S. 20). Aus diesem Grund wurde die Photoreaktivität von (*E*)-4-Hydroxystilben ebenfalls untersucht.

4.1.4.3 Charakterisierung der Photoprodukte von (*E*)-4-Hydroxystilben

Bei Belichtung des (*E*)-4-Hydroxystilbens mit Xenonlicht werden zahlreiche Photoprodukte gebildet (Abbildung 32). Die Hauptprodukte konnten mittels ihrer charakteristischen Fragmentierungsmuster identifiziert werden. Die Strukturen sind in Abbildung 33 dargestellt.

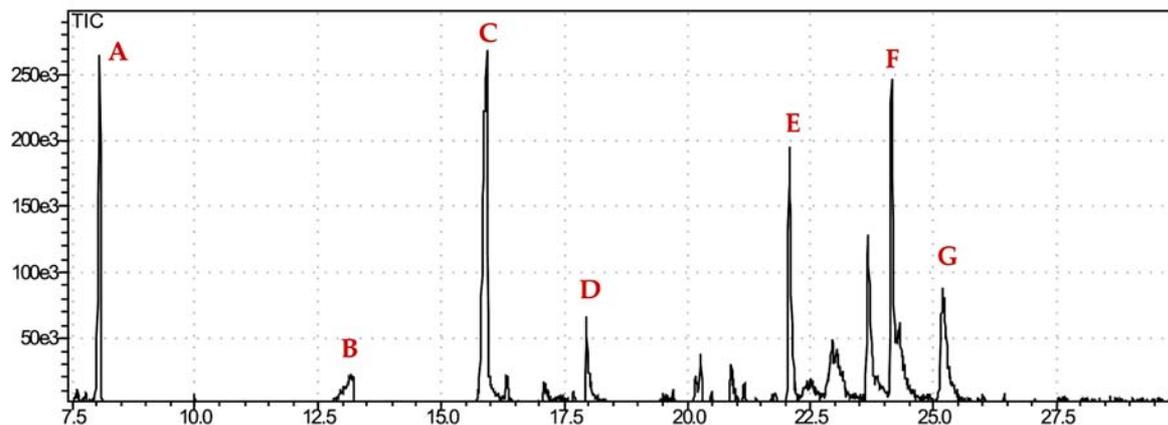


Abbildung 32: TIC der Photoprodukte von (*E*)-4-Hydroxystilben.

Man findet hauptsächlich Oxidationsprodukte, vor allem Benzaldehyd und 4-Hydroxybenzaldehyd, die durch Oxidation der Stilben-Doppelbindung entstehen. Diese beiden Produkte werden unter den experimentellen Bedingungen durch Luftsauerstoff zu Benzoesäure bzw. 4-Hydroxybenzoesäure (Signale B, D) weiteroxidiert. Das Isomerisierungsprodukt (*Z*)-4-Hydroxystilben wurde ebenfalls nachgewiesen.

Im Gegensatz zu (*E*)-Stilben wurde bei Belichtung von (*E*)-4-Hydroxystilben keine Dimerbildung beobachtet. Die Anwesenheit der phenolischen OH-Gruppe scheint die Dimerisierung der Stilbene zu verhindern.

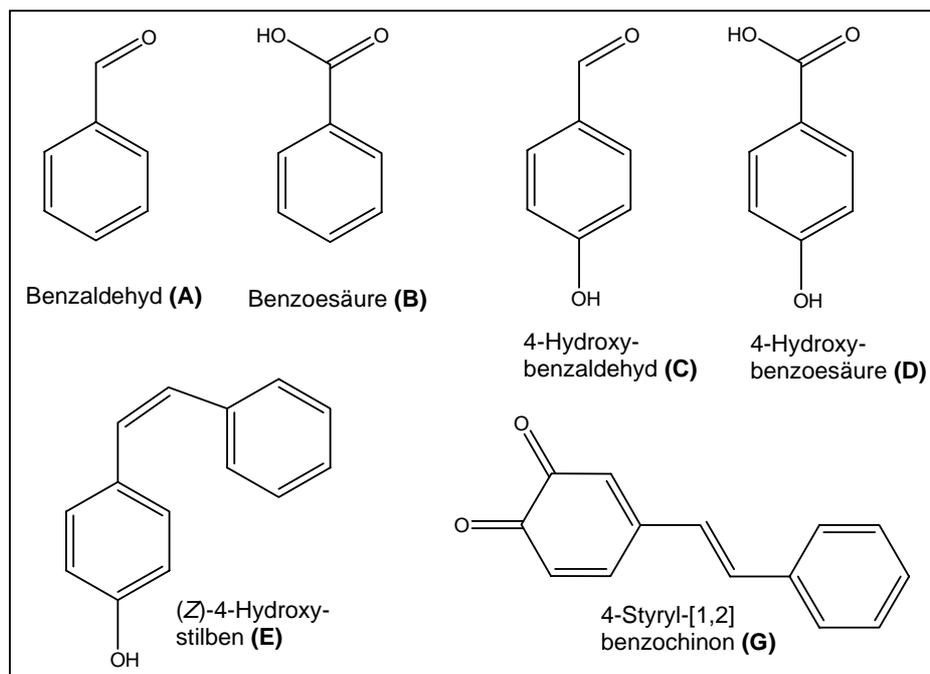


Abbildung 33: Struktur der identifizierten Photoprodukte von (*E*)-4-Hydroxystilben.

Auch bildet sich das Oxidationsprodukt (*E*)-4-Styryl-[1,2]-benzochinon (Signal G). Es handelt sich um ein farbiges Chinon, das bei der Reaktion des Phenoxy-Radikals mit Luftsauerstoff entsteht. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 34 dargestellt.

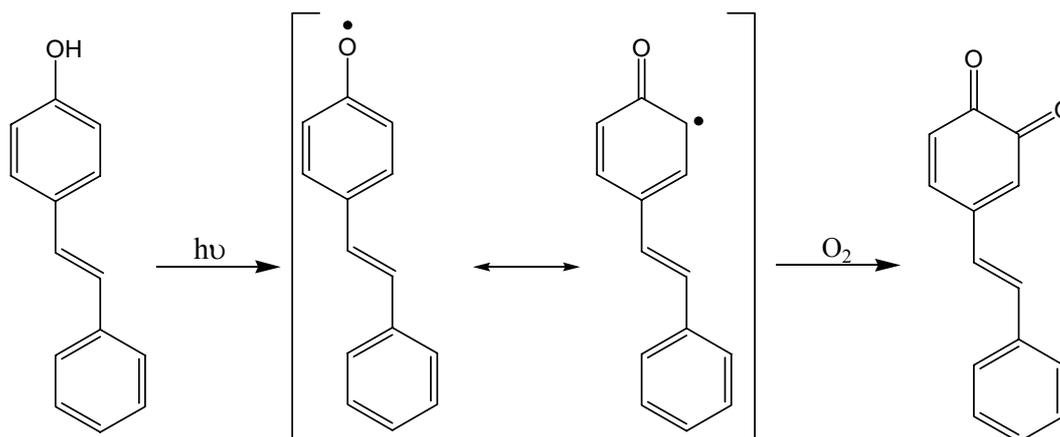


Abbildung 34: Reaktionsmechanismus der photochemischen Oxidation von (*E*)-4-Hydroxystilben zu (*E*)-4-Styryl-[1,2]-benzochinon.

4.1.5 Leukochromophore Photoprodukte

Bei der Belichtung von Guajakol entstehen Chromophore, die für die braune Verfärbung der Lösung verantwortlich sind. Als Hauptprodukte der photochemischen Umsetzung wurden Guajakol-Dimere mittels GC/MS Untersuchungen nachgewiesen. Deren Beitrag zur braunen Färbung wurde mit Hilfe der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie analysiert. Die UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit dem DAD-Detektor einer analytischen HPLC aufgenommen. Die C-C verknüpften Guajakol-Dimere (IV), (V) und (VI) zeigen ähnliche UV/Vis-Spektren (Abbildung 35, links). Auch die Ether-verknüpften Guajakol-Dimere (II) und (III) zeigen ihrerseits ähnliche UV/Vis-Spektren, aber diese sind wesentlich verschieden von denen der C-C verknüpften Dimere (Abbildung 35, rechts). Die jeweiligen Absorptionsmaxima der Dimere sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

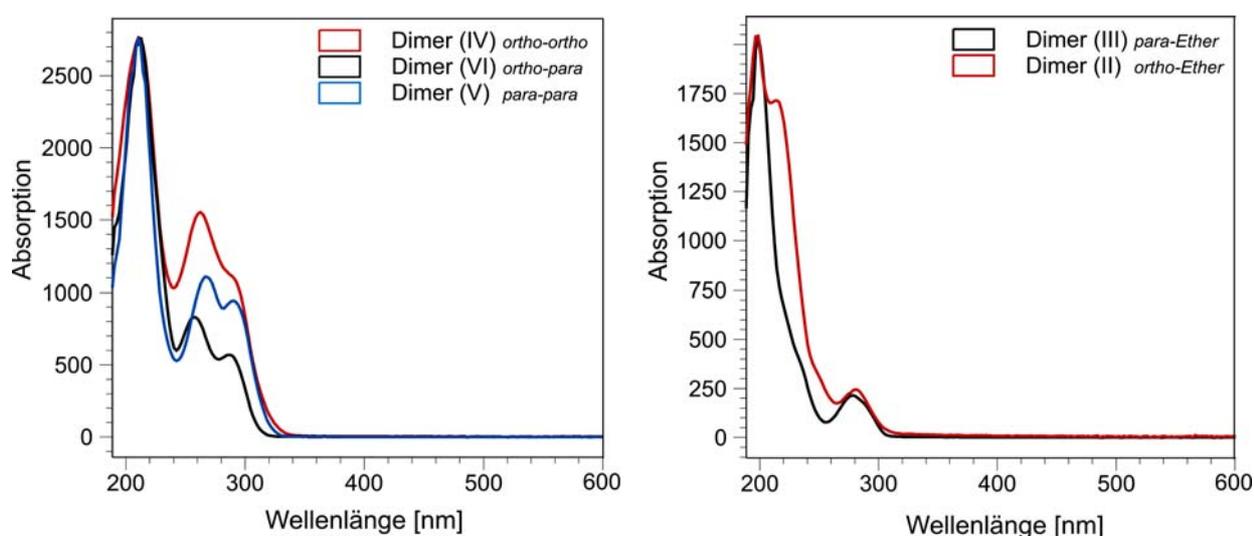


Abbildung 35: UV/Vis-Absorptionsspektren der C-C verknüpften Guajakol Dimere (IV, V, VI) (links) und der Ether-verknüpften Dimere (II, III) (rechts).

Tabelle 8: Absorptionsmaxima der Guajakol-Dimere (II) bis (VI)

	Wellenlängen der Absorptionsmaxima [nm]		
Dimer (II)	197	218	281
Dimer (III)	197	-	277
Dimer (IV)	212	262	291
Dimer (V)	212	268	290
Dimer (VI)	212	258	291

Während die Guajakol-Dimere selbst keine Absorption im sichtbaren Bereich aufweisen, fungieren sie als Leukochromophore, die nach Oxidation ihrer phenolischen Gruppen Chromophore bilden. Diese Eigenschaft wird bei der Detektion der Peroxidasen genutzt, wo Guajakol nach der Dimerisierung zu Dimer (V) ein farbiges Biphenochinon (VII) bildet (Abbildung 36)^[73]. Das Chinon besitzt eine maximale Absorption bei 470 nm und diese Wellenlänge wird zur Verfolgung der enzymatischen Aktivität ausgewählt^[75].

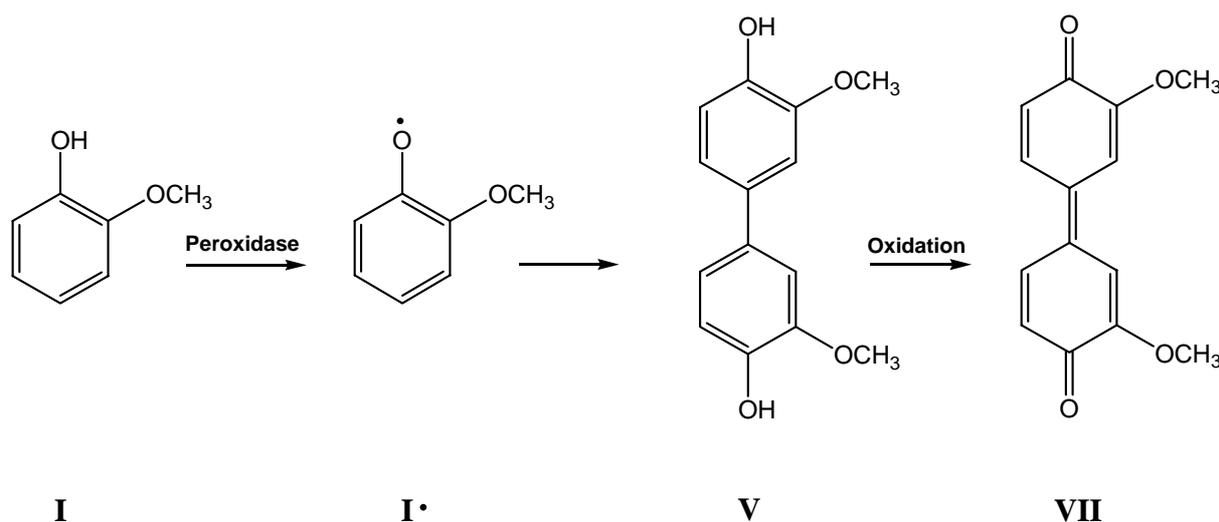


Abbildung 36: Enzymatische Oxidation des Dimers (V) zu 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenylchinon (VII).

Bei der Oxidation des Dimers (V) zu Biphenylchinon spielt die Anwesenheit der aromatischen Methoxyl-Gruppe eine wesentliche Rolle wie neuere Untersuchungen gezeigt haben^[76]. Wenn *o*-Kresol (2-Methylphenol) statt Guajakol als Substrat bei der enzymatischen Oxidation mit Peroxidasen eingesetzt wird, bilden sich ebenfalls Dimere, die sich aber nicht weiter zu Biphenylchinon umsetzen. Dies wird durch die geringe Elektronen-Donor Eigenschaft der Methyl-Gruppe im Vergleich zur Methoxyl-Gruppe begründet.

Dimer (VI) (3,3'-Dimethoxy-4,2'-dihydroxybiphenyl), Hauptprodukt der photochemischen Umsetzung von Guajakol, wurde mit Kaliumnitrosodisulfonat (Fremys Salz) oxidiert^[77]. In diesem Fall oxidiert das Fremys Salz das Dimer (VI) regioselektiv zu einem *ortho*-Chinon (3,3'-Dimethoxyl-2'-hydroxyl-[4,5]-biphenylchinon), da die *para*-Position zur Phenol-Gruppe durch eine Phenyl-Gruppe besetzt ist. Der Reaktionsmechanismus der Oxidation ist in Abbildung 37 dargestellt. Im Allgemeinen wird die freie *para*-Position von Phenol zu

p-Chinon oxidiert, während Phenole mit besetzter *para*-Position aber freier *ortho*-Position durch Fremys Salz zu *ortho*-Chinon oxidiert werden [78].

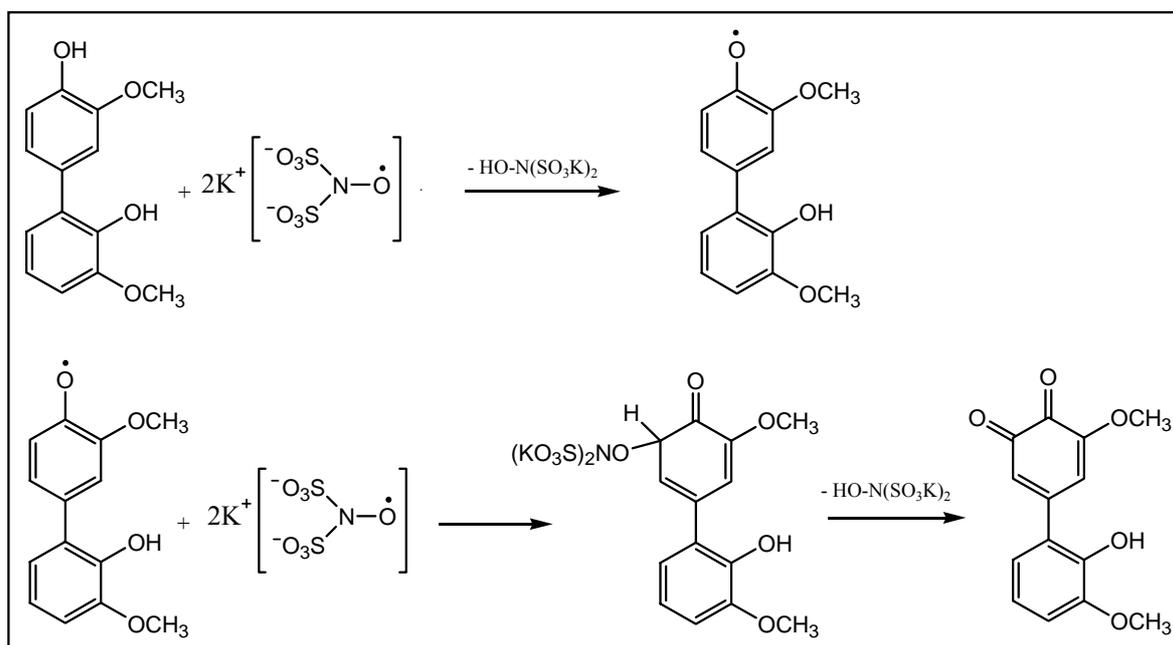


Abbildung 37: Reaktionsmechanismus der Oxidation des Dimers (VI) mit Kaliumnitrosodisulfonat (Fremys Salz) zu 3,3'-dimethoxyl-2'-hydroxyl-[4,5]-biphenylchinon.

Synthese von 3,3'-Dimethoxyl-2'-hydroxyl-[4,5]-biphenylchinon :

3,3'-Dimethoxy-4,2'-dihydroxybiphenyl (300 μ L; 0,1 M in CHCl_3) wurde mit 300 μ L einer 0,3 M Fremys Salz-Lösung in Phosphat-Puffer (pH 6) umgesetzt. Die beiden Phasen sind nicht mischbar und wurden 18 h lang im Eppendorf-Schüttler bei Raumtemperatur gerührt [79]. Die ursprünglich farblose organische Phase verfärbte sich allmählich braun. Nach der Reaktion wurde die wässrige Phase dreimal mit Chloroform extrahiert. Die gesamte organische Phase wurde dann mit Natriumsulfat getrocknet, bevor sie in der GC/MS analysiert wurde⁴.

⁴ **MS-Spektrum** *m/z* (rel. Intensität): 262 (M^+ , 52), 260 (57), 217 (21), 200 (30), 161 (39), 133 (19), 105 (26), 89 (11), 77 (14), 69 (100), 51 (43)

Die oxidierte Form des Dimers (VI) ist im Gegensatz zum ursprünglichen Dimer farbig, wie aus den UV/Vis-Spektren ersichtlich wird (Abbildung 38). Es besitzt ein Absorptionsmaximum im grünen Bereich bei 470 nm und erscheint dementsprechend rot. Die Absorptionsmaxima des Oxidationsprodukts liegen bei den Wellenlängen $\lambda_{\max}(1) = 208$ nm, $\lambda_{\max}(2) = 249$ nm, $\lambda_{\max}(3) = 335$ nm, $\lambda_{\max}(4) = 470$ nm.

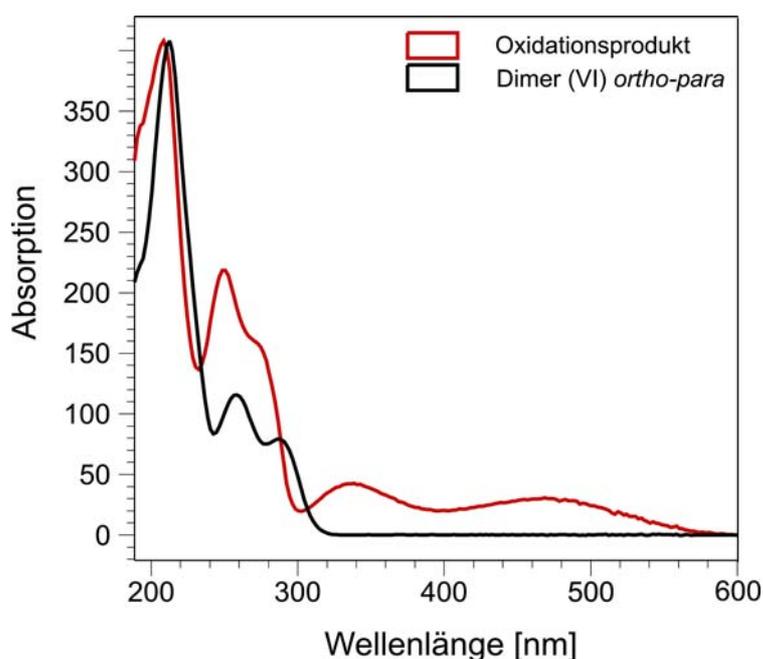


Abbildung 38: UV/Vis-Absorptionsspektren des Dimers (VI) und seines Oxidationsprodukts.

Dimer (VI) kann z. B. mit Fremys Salz chemisch zu einem Chinon oxidiert werden. Es stellt sich die Frage, ob es während der Belichtung ebenso auch von Luftsauerstoff oxidiert wird. Das Oxidationspotential des Dimers (VI) wurde zykovoltammetrisch untersucht. Hierzu wurde eine Kombination von zwei Platin-Mikroelektroden als Arbeits- und Gegenelektrode (Drahtspirale) und eine Kalomelektrode als Referenzelektrode verwendet, um die Messungen in kleinen Volumina durchführen zu können. 250 μ L einer 10 mM Lösung des Dimers (VI) in Acetonitril wurden mit 750 μ L eines 0,1 M Acetatpuffers (pH 4,7) versetzt, so dass die Endkonzentration an Dimer (VI) 2,5 mM betrug. Dabei fungierte das Acetat gleichzeitig als Leitsalz. Das Oxidationspotential des Guajakols wurde unter identischen Versuchsbedingungen zykovoltammetrisch bestimmt (Abbildung 39).

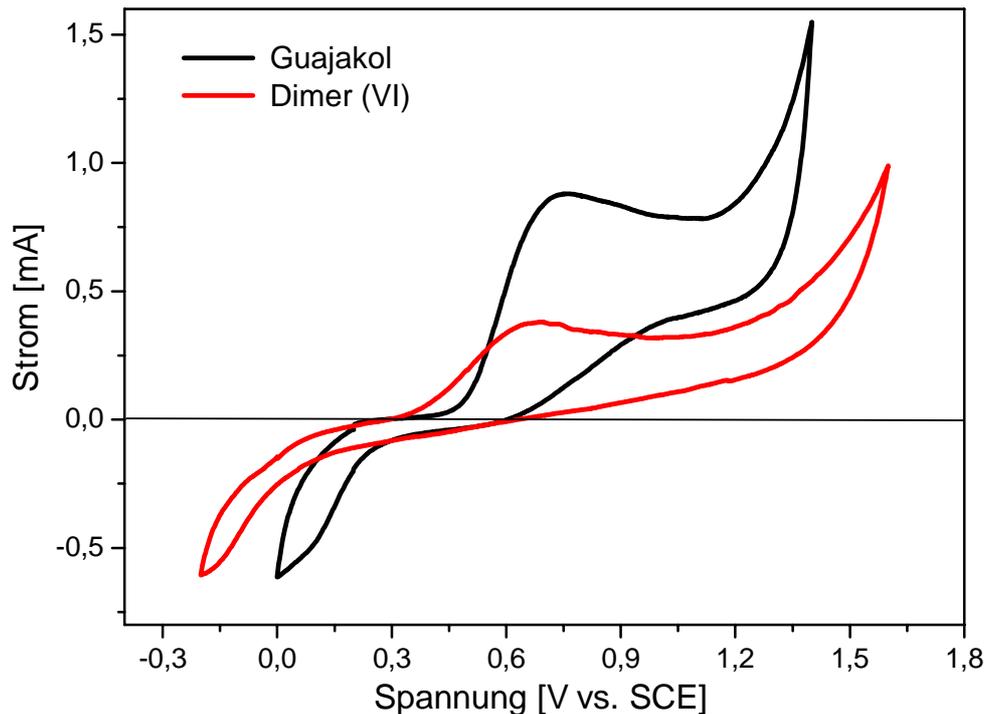


Abbildung 39: Zyklovoltammogramme des Guajakols und Dimers (VI) in ACN/ACP (1:3), 50 mV/s.

Sowohl Guajakol als auch Dimer (VI) (3,3'-Dimethoxy-4,2'-dihydroxybiphenyl) zeigen einen Oxidationspeak im gewählten Messbereich, lassen sich aber zu der ursprünglichen Form nicht reduzieren. Demnach sind sie elektrochemisch irreversibel. Im Fall des Guajakols ist dieser Effekt auf die Polymerisation des entstandenen Radikals in oxidierte Form zurückzuführen^[80]. Denn die Guajakol-Radikale initiieren eine radikalische Polymerisation an der anodischen Oberfläche und bilden somit eine unlösliche Beschichtung. Eine Verfolgung der Reduktionsprozesse ist dadurch unmöglich. Das Dimer (VI) wird bei 0,69 V (0,93 V vs. NHE) oxidiert. Unter den selben Versuchsbedingungen zeigt monomeres Guajakol ein höheres Oxidationspotential bei 0,75 V (0,99 V vs. NHE) als sein Dimer. Das Dimer (VI), das als Hauptprodukt bei der Belichtung des Guajakols entsteht, sollte dementsprechend leichter oxidierbar sein als Guajakol. Diese Tendenz wurde in der Literatur ebenfalls beschrieben. Das C-C verknüpfte Dimer von 2-Methoxy-4-methylphenol besitzt mit 0,46 V ein um 40 mV niedrigeres Oxidationspotential als sein Monomer^{[81][82]}.

4.1.6 Diskussion

Guajakol ist nicht photostabil und generiert bei Lichteinstrahlung Phenoxy-Radikale, die durch homolytische Spaltung der Hydroxyl-Bindung entstehen. Das Phenoxy-Radikal ist ein neutrales, ambidentes Molekül mit einem ungepaarten Elektron, dass sich mesomer am Sauerstoffatom oder an den aromatischen Kohlenstoffatomen aufhalten kann. Als reaktive Spezies können die Radikale miteinander reagieren um Dimere zu bilden. Die möglichen Kombinationen der Dimerbildung des Guajakol-Radikals sind in Abbildung 40 dargestellt. Im Allgemeinen werden mehr C-C verknüpfte Dimere (*o-p*, *p-p* und *o-o*) gebildet als Ether verknüpfte Dimere (*O-p* und *O-o*), und diese werden wiederum viel leichter gebildet als Peroxide (*O-O* Dimere) [83].

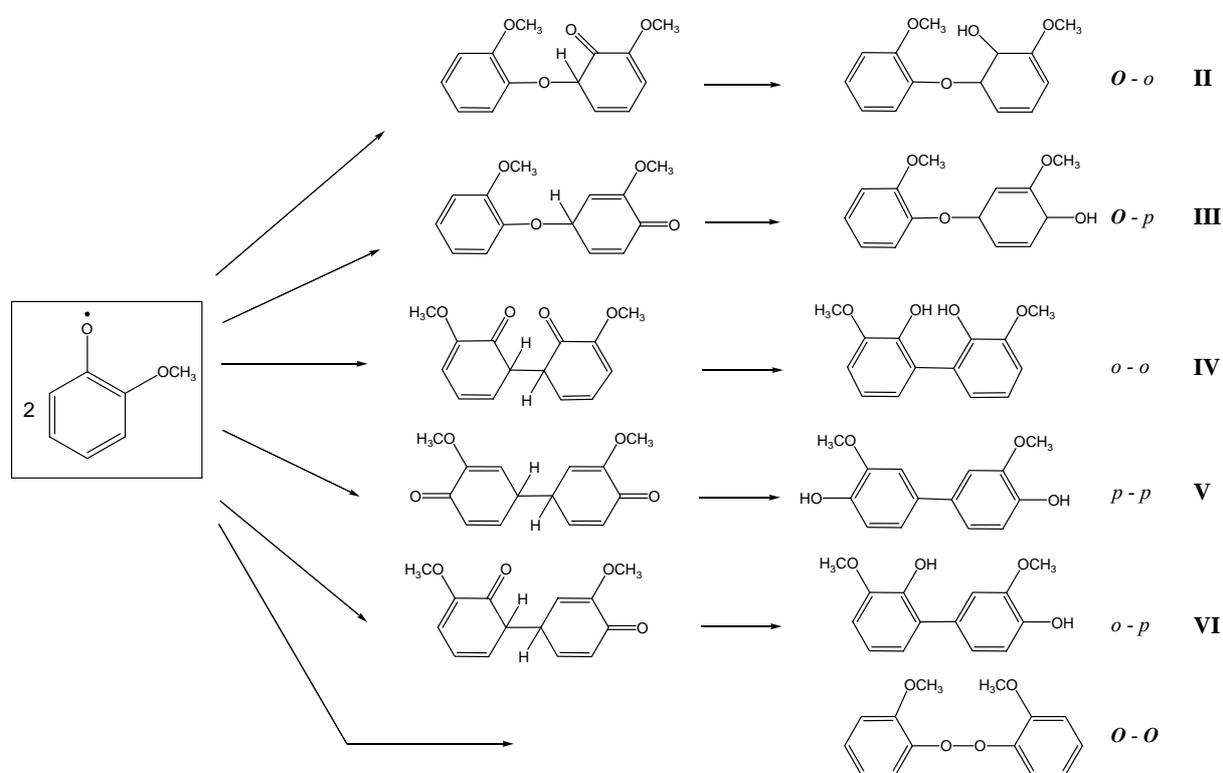


Abbildung 40: Mögliche Produkte der Dimerisierung der Guajakol Radikale.

In dieser Arbeit wurde die selektive Bildung von *o-p*-Dimer (VI) bei der Belichtung von unverdünntem Guajakol nachgewiesen. In Anwesenheit eines unpolaren Lösungsmittels wie Hexan bleibt die Selektivität der photochemischen Reaktion erhalten, trotz der besseren Diffusionsmöglichkeiten verglichen mit dem reinen Medium. Bei der Belichtung von Guajakol in einem polaren Lösungsmittel wie Wasser wirkt die Reaktion im Gegensatz dazu nicht mehr selektiv und der Anteil an *p-p*-Dimer (V) wird drastisch erhöht.

Die unterschiedliche Verteilung des ungepaarten Elektrons innerhalb des Phenoxy-Radikals wird als bestimmender Faktor für den unterschiedlichen Anteil an Dimeren bei der oxidativen Dimerisierung von phenolischen Verbindungen betrachtet. Bei einem unsubstituierten Phenoxy-Radikal wurde die Spindichte mit der sog. *density functional theory* abgeschätzt (Abbildung 41)^[84].

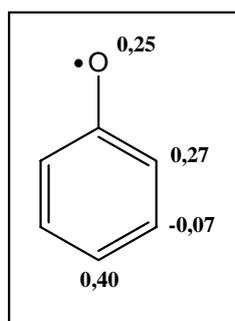


Abbildung 41: Spindichte-Verteilung innerhalb eines Phenoxy-Radikals.

Nach der Grenzorbital-Theorie sollte die Dimerisierung von delokalisierten Radikalen vorzugsweise an der Stelle ihrer höchsten Spindichte stattfinden. In diesem Fall, wo die Spindichte am aromatischen *para*-Kohlenstoffatom doppelt so hoch ist wie am *ortho*-Kohlenstoffatom, sollte die Bildung des *para-para*-Dimers bevorzugt werden. Tatsächlich wird diese Tendenz sowohl bei der enzymatischen als auch bei der photochemischen Oxidation von Guajakol in wässriger Lösung beobachtet.

Betreffend des Reaktionsmechanismus der Dimerisierung wurde ein Vorschlag für unsubstituierte Phenoxy-Radikale von *Armstrong et al.* formuliert^[85]. Hiernach nähern sich die beiden Phenoxy-Radikale so einander an, dass die attraktiven Wechselwirkungen der einfach besetzten SOMO⁵ maximal werden. Diese Bedingung wird bei einer ekliptischen Anordnung der beiden Aromaten im Übergangszustand gewährleistet. Bei dieser Anordnung liegen die Stellen mit der höchsten Spindichte übereinander und begünstigen sterisch die Orbitalwechselwirkung. Als Produkte entstehen hauptsächlich *ortho-ortho*-Dimere (*o-o*) und *para-para* Dimere (*p-p*) (Abbildung 42).

⁵ SOMO: single occupied molecular orbital

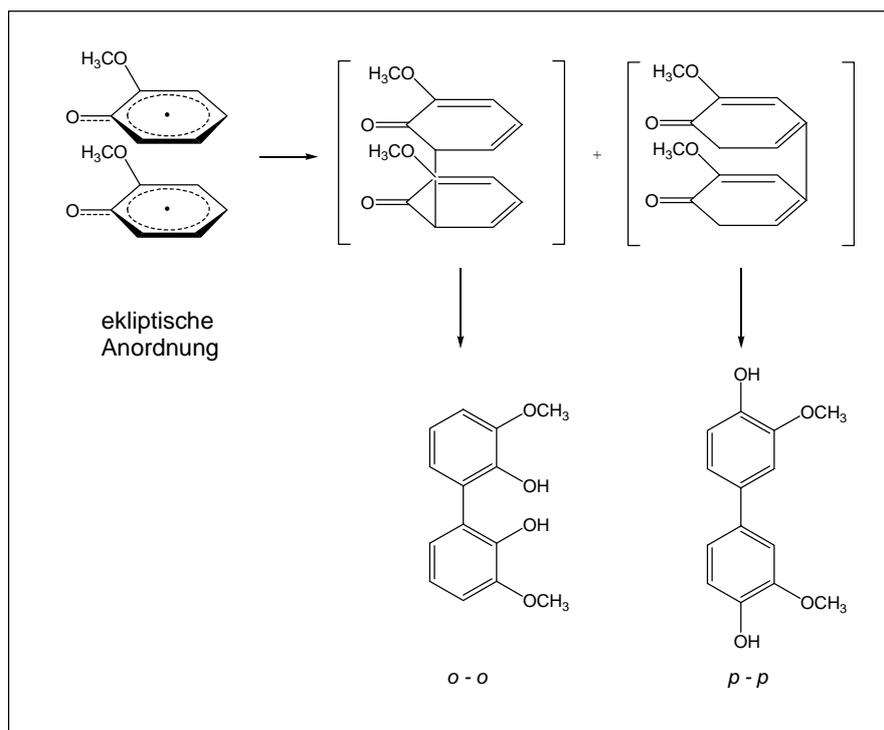


Abbildung 42: Anordnung der Übergangszustände bei der Bildung von *ortho-ortho* und *para-para* Guajakol Dimeren.

Diese ekliptische Anordnung des Übergangszustands verursacht andererseits eine starke elektrostatische Abstoßung zwischen den übereinander liegenden Hydroxyl- und Methoxyl-Gruppen. In Anwesenheit eines polaren Lösungsmittels wie Wasser können diese funktionellen Gruppen durch Solvation abgeschirmt werden und die elektrostatische Abstoßung nimmt dementsprechend ab. Die Bildung von *ortho-ortho* und *para-para* Dimeren wird daher in polaren Lösungsmitteln begünstigt. Im Fall des Guajakol-Radikals wurde die Bildung von *ortho-ortho* Dimeren weder bei der enzymatischen Oxidation noch bei der photochemischen Oxidation in wässrigem Milieu beobachtet. Aus sterischen Gründen wird die Bildung von *para-para* Dimeren bevorzugt.

Dennoch kann dieser Reaktionsmechanismus nicht die selektive Bildung von *ortho-para* Dimer (VI) erklären, die bei Belichtung von purem oder in Hexan gelöstem Guajakol auftritt. In diesen Fällen scheint der Einfluss der Spindichte auf die Isomerenverteilung eine mindere Rolle zu spielen, und andere Faktoren müssen berücksichtigt werden.

Guajakol-Moleküle besitzen ein permanentes Dipolmoment wegen der elektronegativen Hydroxyl- und Methoxyl-Gruppen in *ortho*-Position (Abbildung 43). Ohne die Abschirmung durch ein polares Lösungsmittel tritt die Spin-Paarungsenergie hinter der Dipol-Dipol Wechselwirkung zurück.

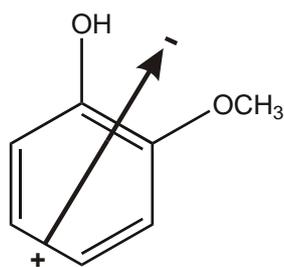


Abbildung 43: Permanenter Dipol des Guajakols.

In unverdünntem, flüssigem Guajakol orientieren sich die Moleküle antiparallel. Die ekliptische Anordnung ist in diesem Fall ungünstig, und so muss auch der Reaktionsmechanismus der Dimerisierung aus sterischen Gründen über einen anderen Übergangszustand verlaufen. In Abwesenheit eines Lösungsmittels könnte anstelle der ekliptischen Anordnung die gestaffelte Anordnung der Aromaten als Übergangszustand bei der lichtinduzierten Oxidation von Guajakol bevorzugt sein (Abbildung 44). Diese Anordnung ermöglicht eine starke Wechselwirkung der SOMO Grenzorbitale, ohne eine elektrostatische Abstoßung der Dipolmomente zu verursachen. Dieser Reaktionsmechanismus würde ebenfalls für die photochemische Oxidation von Guajakol in Hexan gelten, da das unpolare Lösungsmittel eine nur geringe abschirmende Fähigkeit besitzt.

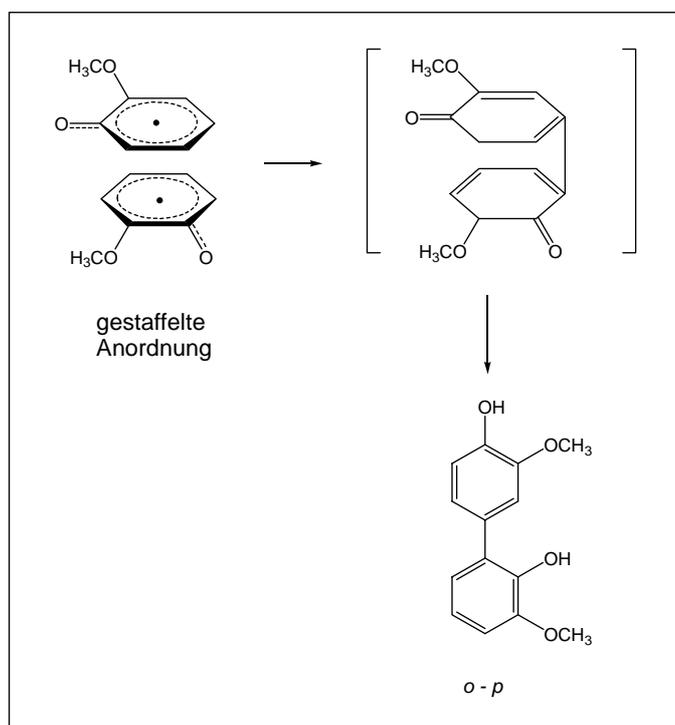


Abbildung 44: Anordnung des Übergangszustands bei der Bildung des *ortho-para* Guajakol Dimers.

Unter den Photoprodukten von Guajakol wurden keine Peroxid-Dimere (*O-O*) detektiert. Es ist aber nicht auszuschliessen, dass sie dennoch bei der Belichtung entstehen, aber so instabil sind, dass sie weiterreagieren, u.U. auch während der GC/MS-Analyse. Aus der Literatur ist bekannt, dass auch bei der Dimerisierung von radiolytisch hergestellten Phenoxy-Radikalen keine Peroxid-Dimere gebildet werden ^[86].

Bei der Belichtung von Guajakol entstehen Dimere, die leichter oxidierbar sind als ihre monomere Form, und dementsprechend zu farbigen Biphenylchinonen weiteroxidiert werden können. Neben den monomeren Chinonen können sie unter Belichtung zur Bildung von Chromophoren im Lignin beitragen (Abbildung 45).

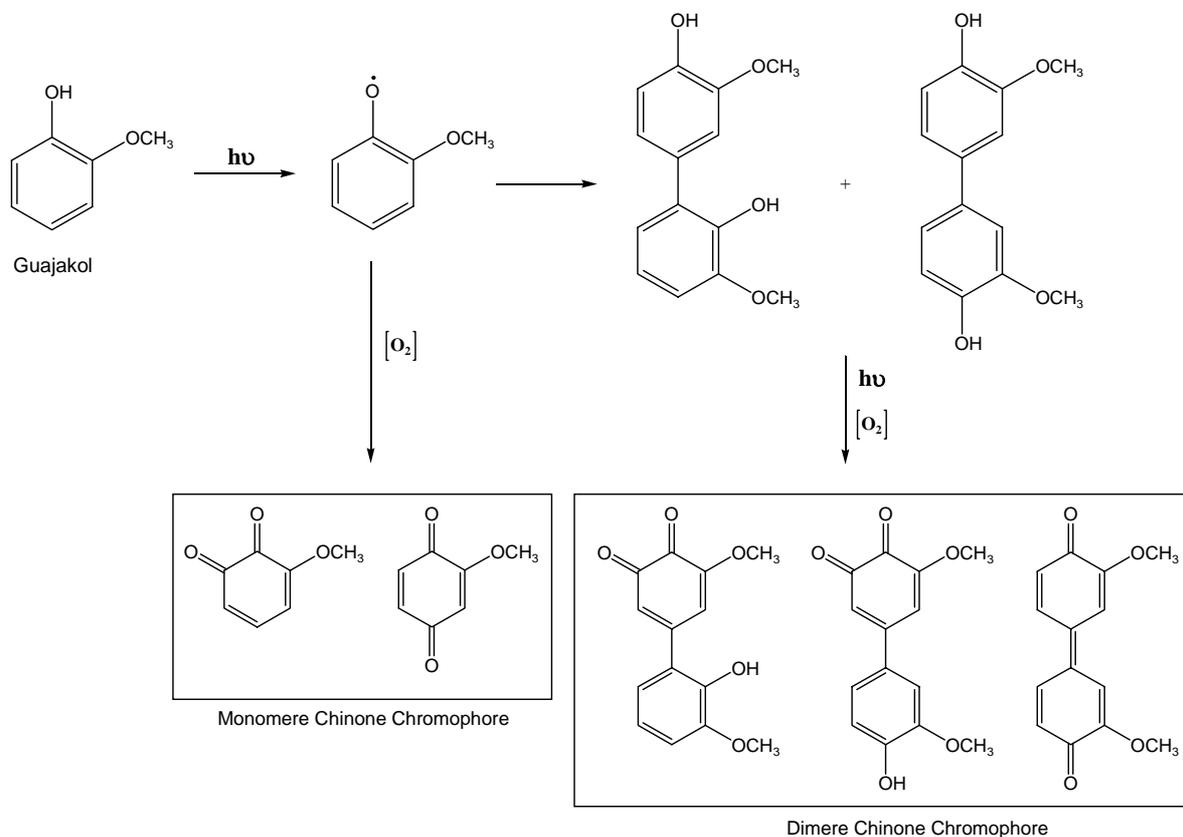


Abbildung 45: Entstehung von monomeren und dimeren Chinonen bei Belichtung des Guajakols.

4.2 Charakterisierung der Photoprodukte von acetylierten Ligninmodellsubstanzen

Die Ursachen für das verzögerte Auftreten der lichtinduzierten Vergilbung trotz Schutz der leukochromophoren Phenoxy-Gruppen durch Acetylierung wurden mit Hilfe von acetylierten Ligninmodellsubstanzen untersucht. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist essentiell, um eine Verbesserung dieser Methode zu erzielen. Für diese Untersuchung wurden als phenolische Modellsubstanzen Guajakol, Vanillylalkohol, Coniferylalkohol und 2,6-Dimethoxy-4-methylphenol (einfache Modellsubstanz für Sinapinalkohol) verwendet, sowie als benzyliche Ligninmodellsubstanzen Veratrylalkohol und Benzylalkohol. Die chemischen Strukturen sind in Kap. 4.1.1. beschrieben. Nach vollständiger Acetylierung mit Essigsäureanhydrid wurden die acetylierten Ligninmodellsubstanzen in Hinsicht auf ihre Photostabilität untersucht.

4.2.1 Acetylierung der Modellsubstanzen

Die Acetylierung der Ligninmodellsubstanzen wurde für analytische Zwecke im kleinen Maßstab durchgeführt. In sechs Eppendorf-Caps wurden jeweils 0,1 g bei festen bzw. 200 μ L bei flüssigen Ligninmodellsubstanzen mit 1,5 mL Essigsäureanhydrid versetzt und bei 80 °C in einem Thermomixer⁶ inkubiert. Die Reaktionskontrolle wurde mit Hilfe einer HPLC durchgeführt. Die Reaktion wurde erst nach vollständiger Umsetzung abgebrochen. Nach Beendigung der Reaktion wurden die einzelnen Reaktionslösungen vereinigt und das überschüssige Essigsäureanhydrid vom Acetylierungsprodukt am Vakuum abgetrennt. Bei den Substanzen, die sowohl phenolische als auch benzyliche OH-Gruppen enthalten (Vanillylalkohol) oder eine OH-Gruppe an dem γ -Kohlenstoffatom der Seitenkette besitzen (Coniferylalkohol), trat eine Doppelacetylierung auf.

⁶ der Firma HLC

4.2.2 Identifizierung der Photoprodukte

4.2.2.1 Holz Ligninmodellsubstanzen

Nach der Acetylierung wurden die Modellsubstanzen 18 Stunden lang belichtet und die daraus entstandenen Reaktionsprodukte mit Hilfe der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS) untersucht. Bei den acetylierten phenolischen Ligninmodellsubstanzen (LMS) färbte sich die ursprünglich farblose Lösung nach Belichtung orange, im Gegensatz zu den acetylierten benzyllischen LMS (Veratryl- und Benzylalkohol), die keine Verfärbung zeigten. Auch die GC/MS-Analyse bestätigte, dass bei letzteren LMS keine lichtinduzierten Produkte entstanden waren.

Bei Belichtung der acetylierten phenolischen LMS kann die photochemische Fries-Umlagerung stattfinden, d.h. ein Teil der Acetylgruppe lagert sich unter Freisetzung der phenolischen OH-Gruppen am Aromaten um^[87, 88]. Dabei wird die Acyl-Bindung der Acetylgruppe homolytisch gespalten. Dies führt zur Bildung je eines Acyl- und Phenoxyl-Radikals, die über den Solvent-Cage-Mechanismus⁷ rekombinieren können^[89]. Als Hauptprodukt entsteht das [1,5]-umgelagerte Produkt (*ortho*), während als Nebenprodukte das [1,3]-umgelagerte Produkt (*para*) und das zurückgebildete Edukt auftreten. Der Reaktionsmechanismus der photoinduzierten Fries-Umlagerung ist in Abbildung 46 am Beispiel von acetyliertem Guajakol, 2-Methoxy-phenylacetat, geschildert. Dieses Molekül fragmentiert über den angeregten Singulett Zustand $S_1^1(\pi, \pi^*)$ in ein Acetyl- und ein Phenoxyl-Radikal. Kinetische Untersuchungen am 4-*tert*-Butyl-phenylacetat haben gezeigt, dass sich die Relaxation des angeregten S_1 -Zustands mit einer Rate von $0,5 \text{ ps}^{-1}$ vollzieht, während die radikalischen Fragmente innerhalb von 13 ps intramolekular rekombinieren^[90]. Die Tautomerisierung der Keto-Enol-Funktion erfolgt anschließend durch eine [1,3]- bzw. [1,5]-sigmatrope Wanderung des Wasserstoffs, die im Vergleich zu der radikalischen Reaktion langsam abläuft. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt dabei von der Polarität des Lösungsmittels ab. Sie wird bei Phenylacetat in Methanol bei 293 K für die [1,3]-sigmatrope Reaktion mit $3,0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ und für die [1,5]-sigmatrope Reaktion mit $2,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ angegeben^[91].

⁷ Käfig-Effekt

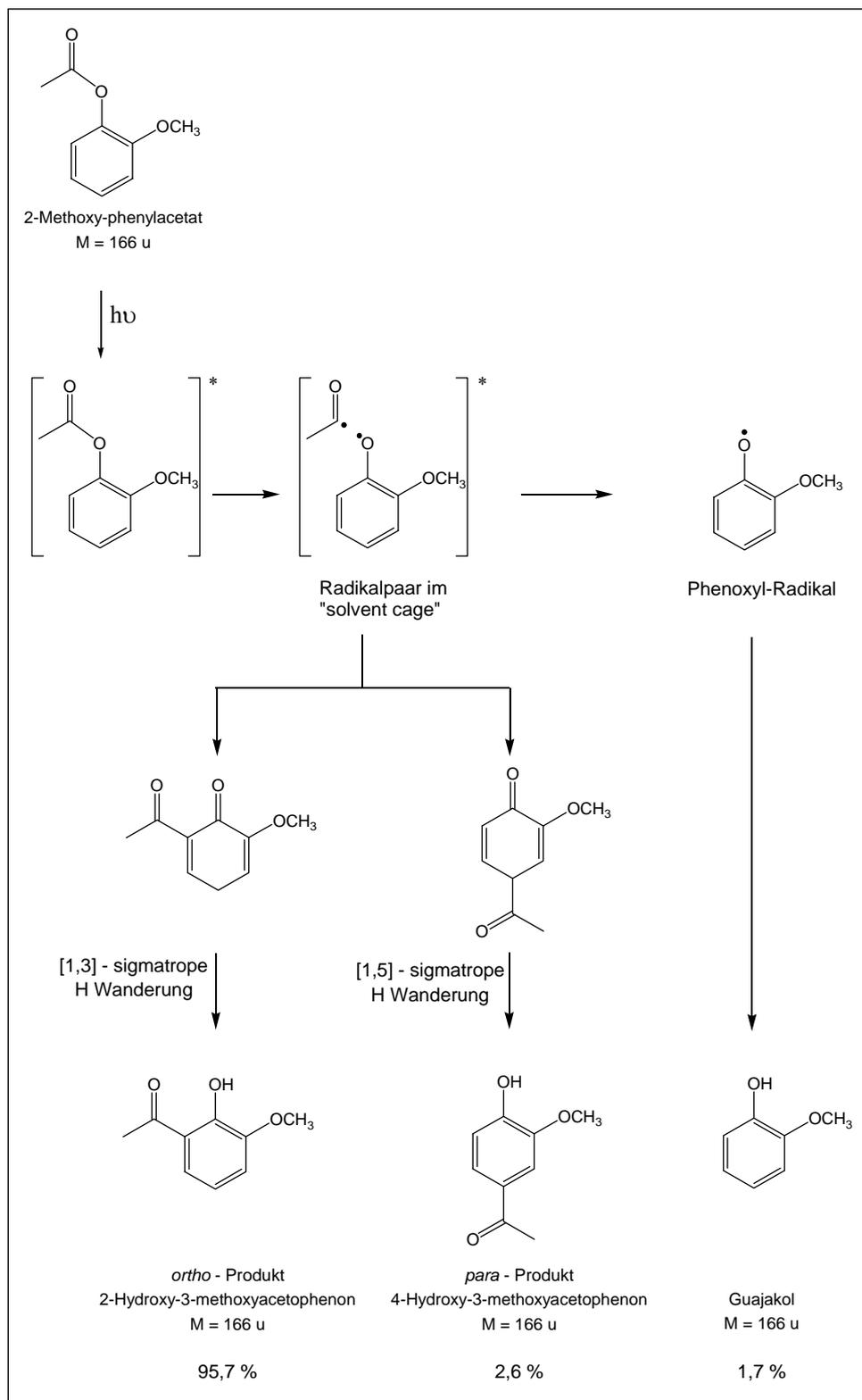


Abbildung 46: Reaktionsmechanismus der photochemischen Fries-Umlagerung.

Die Gesamtausbeute der photochemischen Umlagerungsreaktion betrug lediglich 11,7 %. In Abbildung 47 sind die Massenspektren der beiden Fries-Umlagerungsprodukte von Guajakol sowie das Massenspektrum von acetyliertem Guajakol dargestellt.

Die Umlagerungsprodukte (B) und (C) besitzen zwar identische Massenspektren, zeigen aber geringfügig unterschiedliche Retentionszeiten im TIC, das *ortho*-Umlagerungsprodukt bei $R_t = 16,7$ min und das *para*-Umlagerungsprodukt bei $R_t = 17,5$ min. Die Fragmentierungsmuster der beiden Umlagerungsprodukte unterscheiden sich von dem des acetylierten Guajakols und zeigen die charakteristische Abspaltung eines am Aromaten gebundenen Methylketons: i) ein Hauptfragment mit der Masse 15 ($166 \rightarrow 151$) entsprechend der Methylabspaltung am Keton und ii) ein Fragment mit der Masse 28 ($151 \rightarrow 123$) entsprechend der Carbonylabspaltung. Im Massenspektrum des acetylierten Guajakols (A) fehlen diese beiden Fragmente. Hier ist die Acetylgruppe mit einer Masse von 42 ($166 \rightarrow 124$) das Hauptfragment.

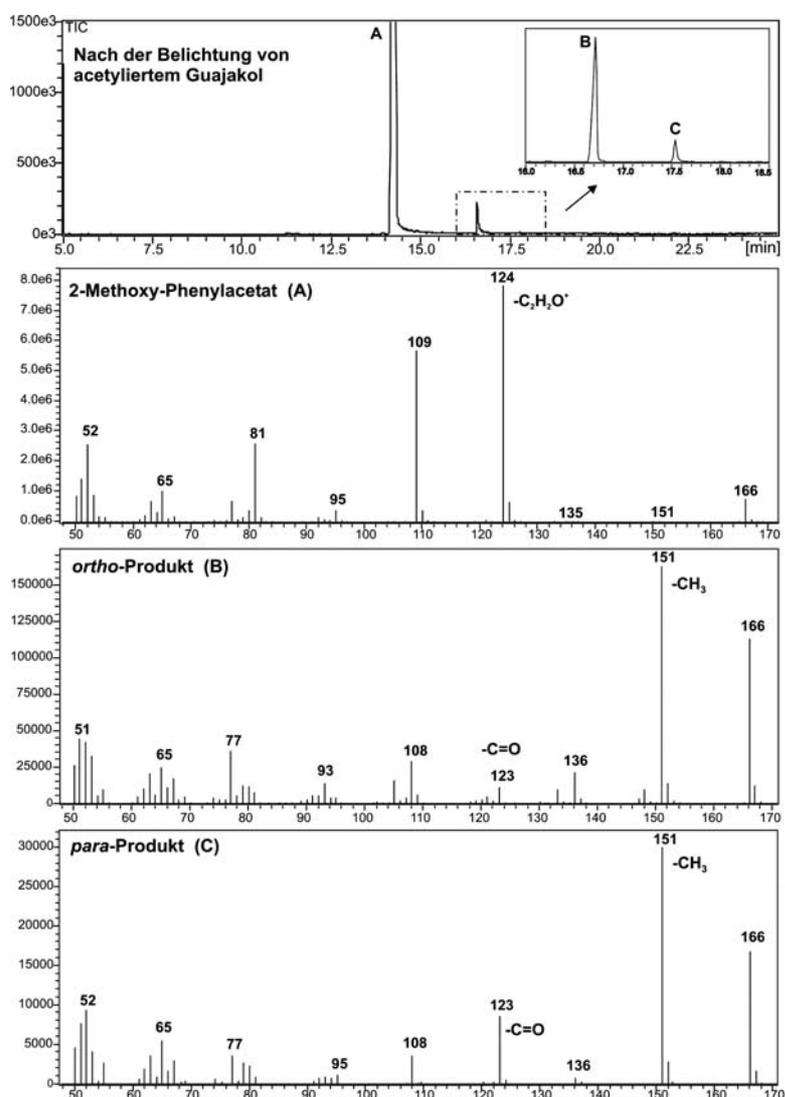


Abbildung 47: TIC der Photoproducte von 2-Methoxy-phenylacetat (oben) und Massenspektren der Produkte A, B und C.

Die photoinduzierte Fries-Umlagerung findet ebenfalls bei Belichtung von acetyliertem Coniferyl- und Vanillylalkohol statt. Bei diesen beiden LMS bildet sich das *ortho*-Umlagerungsprodukt selektiv, da die Entstehung des *para*-Produkts wegen der Besetzung der 4. Position durch Substituenten am Aromaten verhindert wird. Im Fall von 2,6-Dimethoxy-4-Methylphenol wurde keine Reaktion beobachtet. Bei diesem Molekül sind die *ortho*- und *para*-Positionen zur Acetylgruppe am Aromaten durch Substituenten besetzt, die die Umlagerung verhindern.

Die photochemische Fries-Umlagerung ist ebenfalls verantwortlich für die lichtinduzierte Beschädigung wirtschaftlich bedeutender Polymere, z.B. der Polycarbonate, der Polyester oder der Polyamide. Seit der Entdeckung der Reaktion bei der Belichtung von Catechol-Monoacetat in 1960 von *Anderson et al.* ^[92] wird der Mechanismus heutzutage immer noch erforscht.

4.2.2.2 TMP-Holzstoff Ligninmodellsubstanzen

Sowohl (*E*)-Stilben als auch (*E*)-4-Hydroxystilben sind photolabil. Ihre Photoprodukte wurden mit der GC/MS bereits identifiziert. Die Anwesenheit der phenolischen OH-Gruppe im (*E*)-4-Hydroxystilben erhöht den Anteil an Oxidationsprodukten im Vergleich zum (*E*)-Stilben. Aus diesem Grund wurde getestet, ob eine Veresterung durch Acetylierung der Hydroxyl-Gruppe von (*E*)-4-Hydroxystilben zu einer Erhöhung der Photostabilität führt. Nach Acetylierung mit Essigsäureanhydrid wurde das erhaltene Produkt (*E*)-4-Acetoxystilben mit Xenonlicht (18 h, 40°C, SuntestXLS+[®]) bestrahlt. Die Chromophor-Bildung wurde UV/Vis-spektrometrisch erfasst und die entstandenen Photoprodukte mit Hilfe der GC/MS-Analyse charakterisiert. In Abbildung 48 sind die UV/Vis-Absorptionspektren der drei Modellsubstanzen, (*E*)-Stilben, (*E*)-4-Hydroxystilben und (*E*)-4-Acetoxystilben vor und nach Belichtung gegenübergestellt. Die Absorptionsbanden der Substanzen vor der Belichtung unterscheiden sich nur geringfügig. Die Veresterung der Hydroxyfunktion führt zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorption, relativ zu der Bandenlage des (*E*)-4-Hydroxystilbens. Vergleicht man die Hauptabsorptionsbande des (*E*)-Stilbens mit der des (*E*)-4-Acetoxystilbens, erkennt man, dass die Acetoxygruppe nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf das π -Elektronensystem des Stilbens hat, die Bandenlagen sind nahezu identisch.

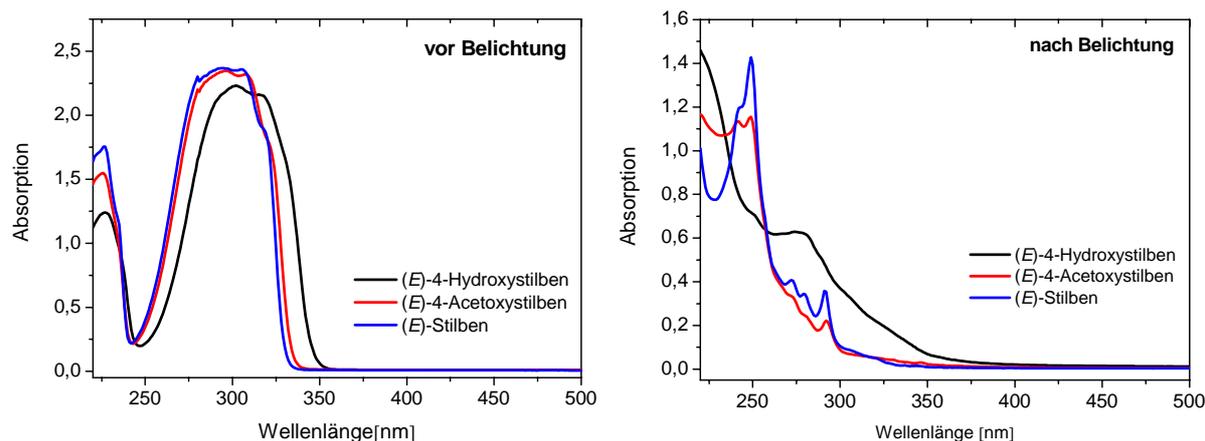


Abbildung 48: UV/Vis-Spektren der unbelichteten (links) und belichteten Stilben-Modellsubstanzen (rechts) ($c = 0,1 \text{ mmol/L}$, Acetonitril).

Im kurzwelligen Bereich bei ca. 225 nm ist eine weitere, jedoch schwächere Absorptionsbande aufgelöst. Die Lage der Absorptionsmaxima ist für alle drei betrachteten Substanzen nahezu gleich (Tabelle 9).

Tabelle 9: Absorptionsmaxima der unbelichteten Stilben-Modellsubstanzen

	$\lambda_{\text{max1}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max2}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max3}}/\text{nm}$
(E)-Stilben	226	293	306
(E)-4-Hydroxystilben	227	301	316
(E)-4-Acetoxy stilben	225	296	308

Nach der Belichtung ändern sich die UV/Vis-Spektren erheblich und im Gegensatz zu den Spektren der unbelichteten Modellsubstanzen liegt keine klare Bandenstruktur mehr vor. Das UV/Vis-Spektrum von belichtetem (E)-4-Acetoxy stilben ähnelt sehr dem von (E)-Stilben. In Abbildung 49 ist ein Ausschnitt des sichtbaren Bereichs der UV/Vis-Spektren der drei Modellsubstanzen nach Belichtung dargestellt. Die Spektren wurden bei einer höheren Konzentration aufgenommen, um auch die Erfassung kleiner Absorptionsunterschiede zu ermöglichen.

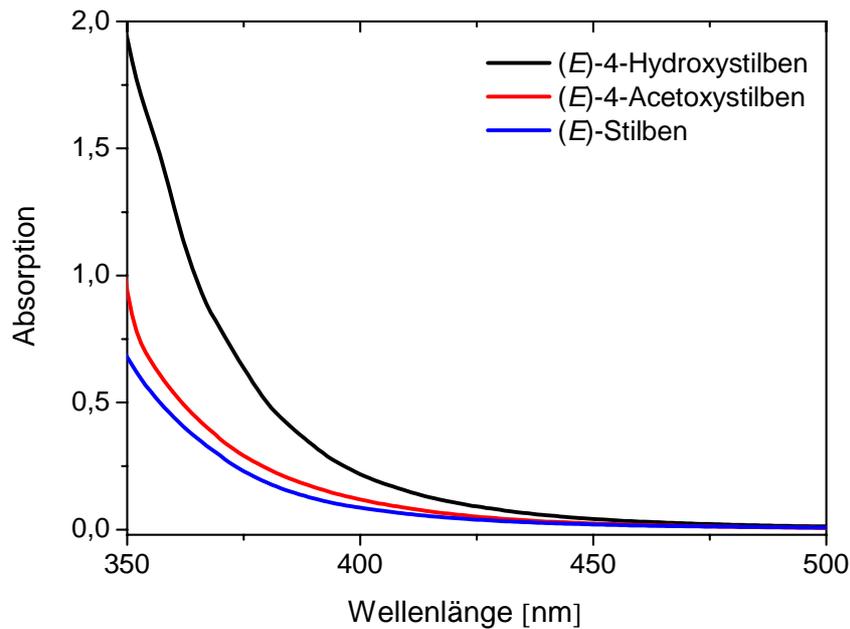


Abbildung 49: Ausschnitt aus den UV/Vis-Spektren der belichteten Stilben-Modelsubstanzen ($c = 5 \text{ mmol/L}$).

(E)-4-Hydroxystilben zeigt die stärkste Absorption im sichtbaren Bereich. Die Anwesenheit der Hydroxyl-Gruppe erhöht den Anteil an Chromophoren im Vergleich zu dem unsubstituierten (E)-Stilben. Durch die Acetylierung der Hydroxyl-Gruppe mit Essigsäureanhydrid wurde die Bildung von Chromophoren deutlich reduziert, aber nicht vollständig verhindert. Der TIC in Abbildung 50 belegt die Bildung mehrerer Photoprodukte, deren chemische Strukturen durch ihre charakteristischen Massenfragmentierungsmuster identifiziert wurden (Abbildung 51).

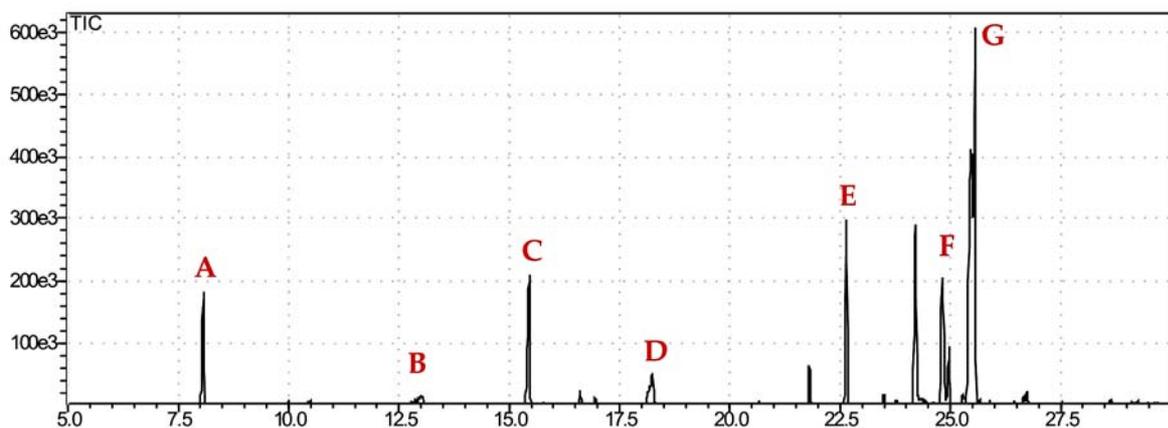


Abbildung 50: Photoprodukte des belichteten (E)-4-Acetoxytilbens.

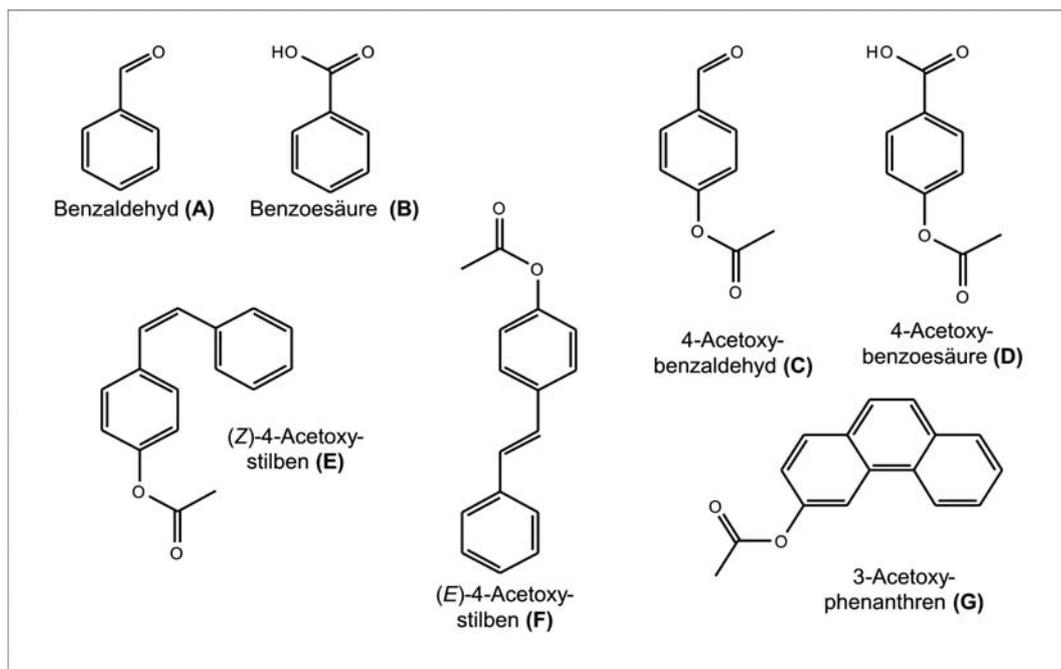


Abbildung 51: Strukturen der Photoprodukte von (*E*)-4-Acetoxystilben.

Wie im Fall des (*E*)-Stilbens und des (*E*)-4-Hydroxystilbens bilden sich bei der Belichtung von (*E*)-4-Acetoxystilben (F) die Oxidationsprodukte Benzaldehyd (A) und Benzoesäure (B), die durch oxidative Spaltung der Stilben-Doppelbindung entstehen. Bei dieser Reaktion werden gleichzeitig die substituierten Oxidationsprodukte 4-Acetoxybenzaldehyd (C) und 4-Acetoxybenzoesäure (D) gebildet.

Die photochemische Isomerisierung von (*E*)-4-Acetoxystilben zu (*Z*)-4-Acetoxystilben (E) wurde ebenfalls beobachtet. Als Hauptprodukt fungiert das 3-Acetoxyphenanthren (G), das ausgehend vom (*Z*)-4-Acetoxystilben durch Dehydrocyclisierung gebildet wird.

Es wurden keine Fries-Umlagerungsprodukte nach der Belichtung von (*E*)-4-Acetoxystilben mittels GC/MS-Analysen detektiert. Die Acetylgruppe schützt die phenolische OH-Gruppe vor oxidativen Prozessen, da keine chinoiden Produkte nach der Belichtung von (*E*)-4-Acetoxystilben detektiert wurden. Im Gegensatz zu der Belichtung von unacetyliertem (*E*)-4-Hydroxystilben bildet sich in diesem Fall kein (*E*)-4-Styryl-[1,2]-benzochinon (Kap. 4.1.4.3, S. 48). Die Acetylierung verhindert bei (*E*)-4-Acetoxystilben die Bildung von Chromophoren, die bei Reaktion mit Phenoxy-Radikalen als Zwischenstufen gebildet werden. Sie bewirkt aber keine Änderung betreffend der Photolabilität der Stilben-Doppelbindung. Unabhängig von der Anwesenheit von Substituenten an der Stilben-Grundstruktur entstehen bei Belichtung von Stilben-Modellsubstanzen immer Photoprodukte.

Die photochemische Spaltung der Stilben-Doppelbindung verursacht die Entstehung von Oxidationsprodukten. Durch die photochemische Umwandlung des (*E*)-Isomers zum (*Z*)-Isomer und die anschließende Dehydrocyclisierung werden Phenanthrene gebildet. Durch ihr ausgedehntes π -System tragen sie zur Farbigkeit der Photoprodukte bei.

4.2.3 Oxidierbarkeit der Fries-Umlagerungsprodukte

Durch die photoinduzierte Fries-Umlagerung werden ursprünglich geschützte phenolische Hydroxylgruppen wieder freigesetzt, die eventuell unter Bildung von Chromophoren weiteroxidieren können. Der Effekt des durch die Fries-Umlagerung eingeführten Ketons auf die Oxidierbarkeit der freigesetzten phenolischen Hydroxylgruppen wurde näher untersucht. Die Zyklovoltammetrie ist eine geeignete Methode, um Redox-Eigenschaften von Molekülen zu bestimmen. Der Einfluss der Fries-Umlagerung auf die Oxidierbarkeit von phenolischen Substanzen wurde am Phenol untersucht, da alle Substanzen mit sehr hohem Reinheitsgrad erhalten werden konnten. In Abbildung 52 sind die Strukturen der untersuchten Moleküle Phenol und Phenylacetat sowie die Fries-Umlagerungsprodukte 2-Hydroxyacetophenon (2-HAP) und 4-Hydroxyacetophenon (4-HAP) dargestellt.

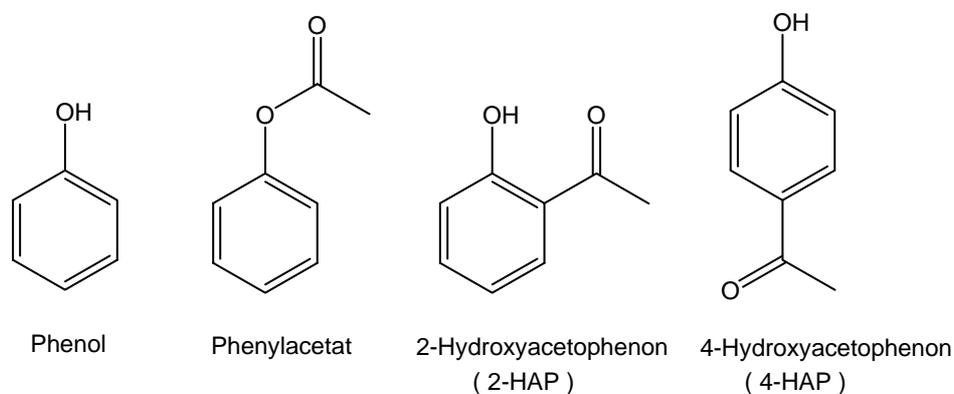


Abbildung 52: Strukturen von Phenol, Phenylacetat und seinen *ortho*- und *para*-Umlagerungsprodukten

Die Zyklovoltammogramme wurden in einer Lösung von Acetatpuffer und Methanol (1 : 1 ; v : v) bei einem pH-Wert von 5,5 aufgenommen. Methanol wurde zugesetzt, um die Löslichkeit von 2-HAP und 4-HAP im Acetatpuffer zu erhöhen. So konnten Konzentrationen von 5 mM vorgelegt werden. Vor der Messung wurde der gelöste Sauerstoff durch N₂-Begasung entfernt. Als Arbeitselektrode fungierte eine Teflon ummantelte Platin-Elektrode, als Gegenelektrode eine Glassy-Carbon-Elektrode und als Referenzelektrode eine

Kalomel-Elektrode. Das Zyklovoltammogramm wurde mit einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 50 mV/s aufgenommen.

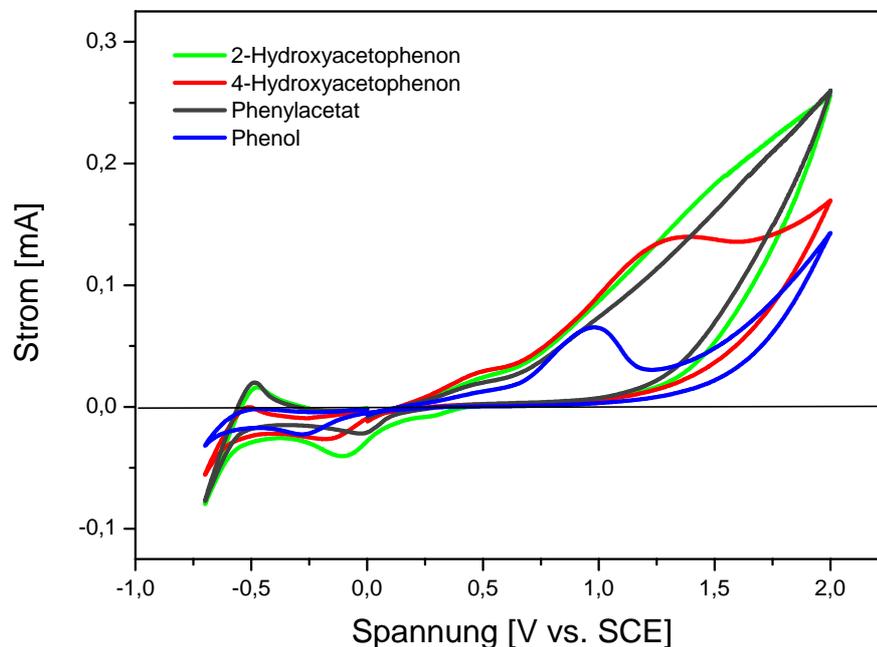


Abbildung 53: Zyklovoltammogramme einer 5 mM Phenol-, Phenylacetat-, 2-Hydroxyacetophenon- und 4-Hydroxyacetophenon-Lösung (1:1 Methanol, Acetatpuffer pH 5,5).

Phenol wird unter den Versuchsbedingungen bei 0,98 V vs. SCE oxidiert (Abbildung 53). Phenylacetat weist im Gegensatz dazu im Messbereich keinen Oxidations-Peak auf. Sichtbar ist nur der Stromanstieg ab 0,7 V, der vom wässrigen Lösungsmittel verursacht wird. Die Acetylierung schützt demzufolge die phenolische Hydroxyl-Gruppe vor Oxidation. Bei den Fries-Umlagerungsprodukten 2-HAP und 4-HAP entscheidet die Position des Methylketons am Aromaten über die mögliche Oxidierbarkeit der Substanzen. 4-HAP wird bei 1,38 V vs. SCE oxidiert während 2-HAP unter den Versuchsbedingungen nicht oxidierbar ist. Im Gegensatz zum 4-HAP ist 2-HAP in der Lage, eine Wasserstoff-Brückenbindung zwischen der Carbonyl-Gruppe in *ortho*-Position und der Hydroxyl-Gruppe zu bilden, so dass das Sauerstoffatom vor der anodischen Oxidation geschützt wäre (Abbildung 54).

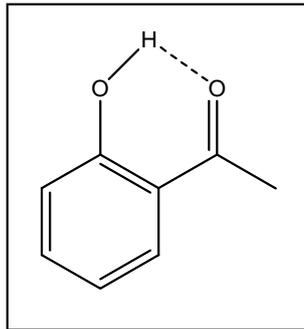


Abbildung 54: Wasserstoff-Brückenbindung bei 2-Hydroxyacetophenon

Um die Validität dieser Begründung zu überprüfen, wurde 3-Hydroxyacetophenon (3-HAP), ein HAP mit einem Methylketon in der *meta*-Position, im Hinblick auf seine Oxidierbarkeit untersucht. Das Zyklovoltammogramm von 3-HAP wurde analog der o.g. Messungen von 2-HAP und 4-HAP durchgeführt. Es zeigt einen Oxidations-Peak bei 1,16 V vs. SCE (Abbildung 55). Auch 3-HAP bildet wie 4-HAP keine intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindung und wird dementsprechend unter den Versuchsbedingungen oxidiert. Das Oxidationspotential ist höher als das von Phenol, aber niedriger als das von 4-HAP. Die Position des Methylketons am Aromaten bestimmt demnach die Oxidierbarkeit der phenolischen Gruppe.

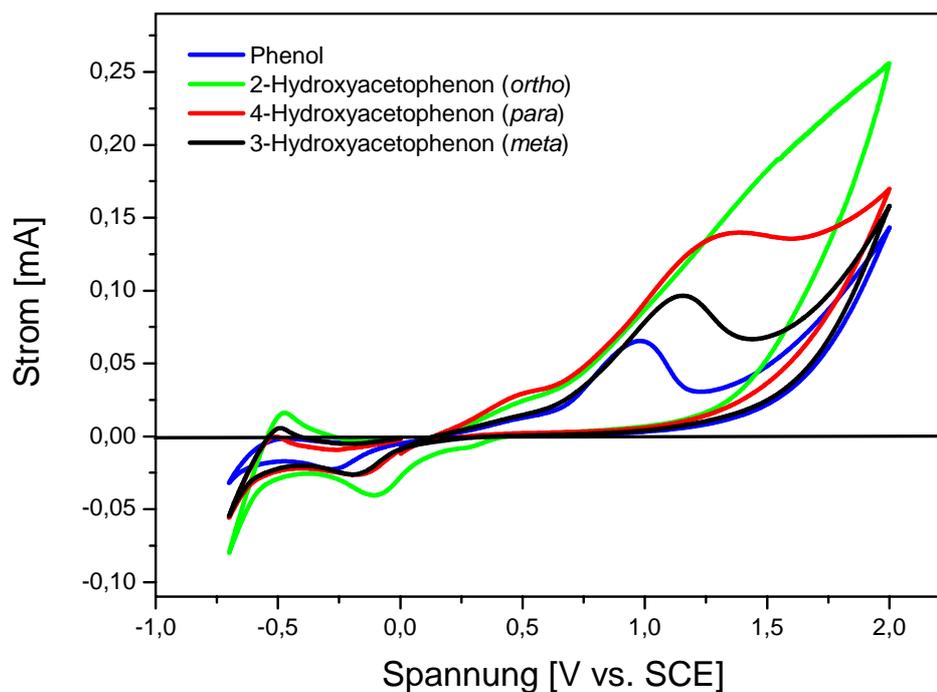


Abbildung 55: Zyklovoltammogramme einer 5 mM Phenol-, 2-Hydroxyacetophenon- (*ortho*), 3-Hydroxyacetophenon- (*meta*) und 4-Hydroxyacetophenon- (*para*) Lösung (1:1 Methanol, Acetatpuffer, pH 5.5).

Wenn die Wasserstoff-Brückenbindung die Ursache für die gehinderte Oxidierbarkeit von 2-HAP darstellt, sollte die Entfernung des Wasserstoffatoms durch Deprotonierung an der Phenol Gruppe eine Oxidation ermöglichen. So wurde eine Messreihe im alkalischen Milieu durchgeführt, um den Einfluss des pH-Wertes auf die Oxidierbarkeit von 2-HAP zu untersuchen. Als Lösungsmittel fungierte dieselbe Mischung aus Acetatpuffer und Methanol, nur der pH-Wert wurde unter Zugabe von Natriumhydroxid (0,1 M) auf 11,5 eingestellt. Die Zyklovoltammogramme von Phenol, 2-HAP und 4-HAP sind in Abbildung 56 dargestellt.

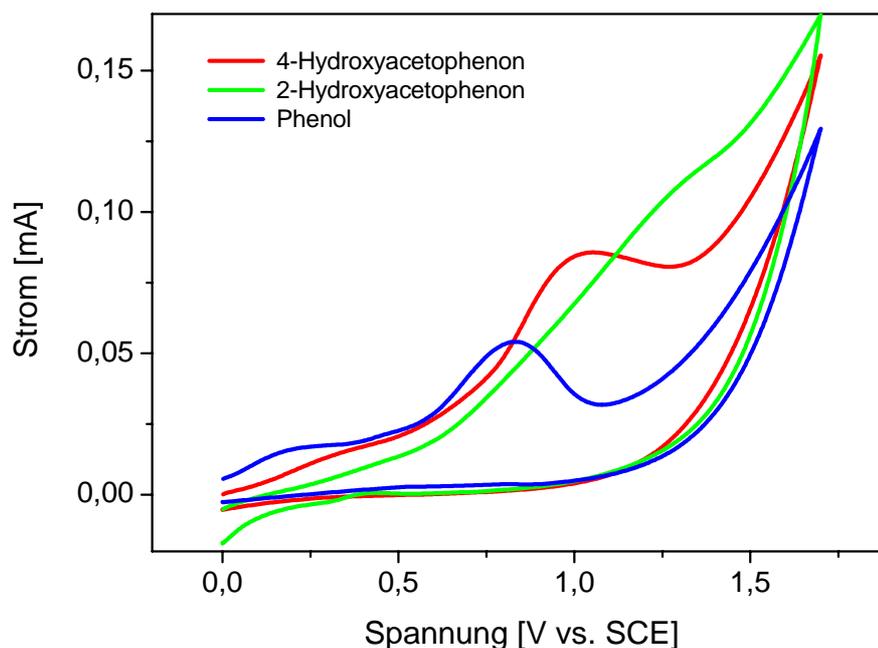


Abbildung 56: Zyklovoltammogramme von Phenol, 2-Hydroxyacetophenon und 4-Hydroxyacetophenon bei pH 11,5

Da sowohl Phenol, als auch 4-HAP im alkalischen Milieu im deprotonierten Zustand als Phenolate vorliegen, zeigen sie ein niedrigeres Oxidationspotential als bei pH 5,5. Durch die Abstraktion des Wasserstoffatoms können sie leichter oxidiert werden als ihre protonierte Struktur und zeigen deshalb eine Oxidation bei geringeren Potentialen (0,83 V bei Phenol und 1,05 V bei 4-HAP). 2-HAP zeigt in diesem Fall einen schwachen Oxidations-Peak bei 1,29 V vs. SCE, im Gegensatz zu der Messung bei pH 5,5. Die Anwesenheit der Wasserstoff-Brückenbindung spielt also für die elektrochemische Oxidierbarkeit des 2-HAP eine wesentliche Rolle.

Am Beispiel des Phenylacetats wurde die Oxidierbarkeit der Fries-Umlagerungsprodukte 2-HAP und 4-HAP zykovoltammetrisch nachgewiesen. Die durch die photochemische Umlagerung freigesetzten phenolischen Hydroxyl-Gruppen können oxidiert werden. Um das

zu verhindern, müssen sie erneut geschützt werden. Es wurde weiterhin untersucht, welchen Effekt eine erneute Acetylierung der Umlagerungsprodukte 2-HAP und 4-HAP auf deren Oxidierbarkeit und Lichtbeständigkeit ausüben würde. Es stellte sich die Frage, ob auch in diesen Fällen unter Belichtung eine Fries-Umlagerung auftritt.

4.2.4 Acetylierung der Umlagerungsprodukte

4.2.4.1 Acetylierung

Die Acetylierung der Fries-Umlagerungsprodukte von Guajakol und Phenol wurde unter den gleichen Bedingungen wie die erste Acetylierung durchgeführt (Kap. 4.2.1, S.60).

4.2.4.2 Oxidierbarkeit der acetylierten Fries-Umlagerungsprodukte

Die Acetylierungsprodukte von 2-HAP und 4-HAP wurden mittels Zyklovoltammetrie auf ihre Oxidierbarkeit hin untersucht. Es handelte sich dabei um das 2-Acetoxyacetophenon (2-AA) und das 4-Acetoxyacetophenon (4-AA). In Abbildung 57 sind die Zyklovoltammogramme zusammen mit dem des 2-HAP dargestellt. Die Zyklovoltammogramme der drei untersuchten Substanzen zeigen einen identischen Verlauf, sie enthalten keinen Oxidations-Peak. Demnach werden die phenolischen Hydroxyl-Gruppen der Fries-Umlagerungsprodukte durch die zweite Acetylierung vor Oxidation geschützt.

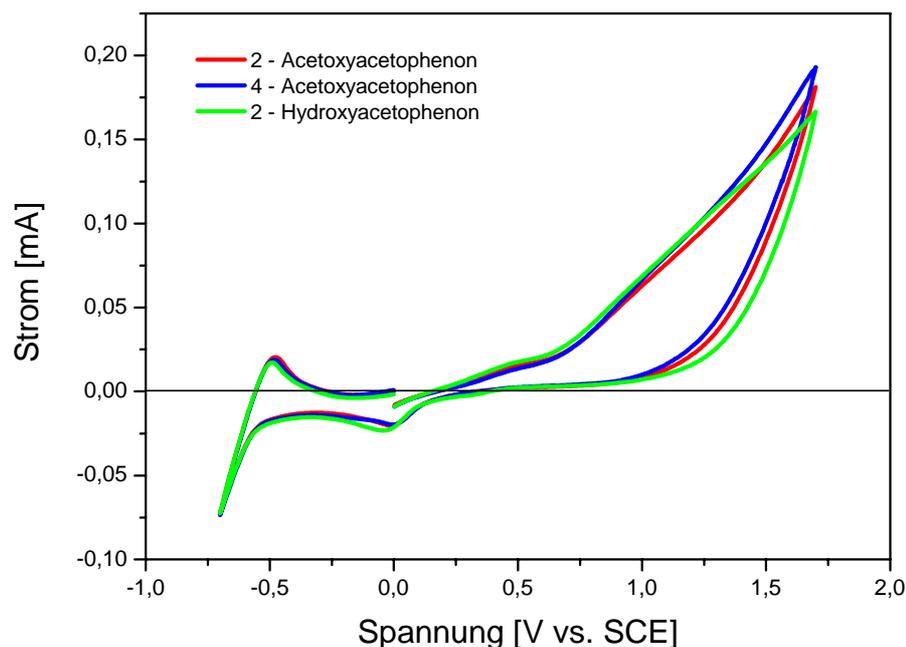


Abbildung 57: Zyklovoltammogramme von 5 mM 2-Acetoxyacetophenon-, 4-Acetoxyacetophenon- und 2-Hydroxyacetophenon-Lösung (1:1 Methanol, Acetatpuffer pH 5,5).

Die Frage der Lichtbeständigkeit der eingeführten Acetylgruppe bei den Fries-Umlagerungsprodukten von Phenol wurde mit Hilfe von HPLC und GC/MS geklärt. Nach Standardbelichtung unter der Xenon-Lampe von 2-AA und 4-AA wurde kein Photoprodukt detektiert. Die Produkte sind also photostabil und eine zweite lichtinduzierte Fries-Umlagerung findet trotz freier *ortho*-Positionen am Aromaten nicht mehr statt. Aufgrund seines ziehenden Effekts (-I, -M) verhindert die Anwesenheit des Methylketons in der *ortho*-Position von 2-AA bzw. in der *para*-Position von 4-AA die Bildung eines stabilen Phenoxyl-Radikals. Dieses Radikal bildet aber den notwendigen Startpunkt für die photoinduzierte Fries-Umlagerung.

Mit Hilfe der Zyklovoltammetrie können Redox-Eigenschaften nur von Molekülen im Grundzustand untersucht werden. Bei photochemischen Prozessen reagieren aber die Moleküle auch aus dem angeregten Zustand. Somit stellte sich die Frage, ob die Aussagen über die Oxidierbarkeit, die zykvoltammetrisch erhalten wurden, auch auf die betrachteten photochemischen Reaktionen übertragbar sind.

4.2.4.3 Lichtbeständigkeit der acetylierten Fries-Umlagerungsprodukte

Die Photostabilität von Phenol, Phenylacetat, 2-HAP, 4-HAP, 2-AA und 4-AA wurde mit Hilfe der HPLC untersucht. Die Substanzen wurden in einer 0,1 M Lösung in Acetonitril maximal 6 h unter der Xenon-Lampe belichtet. Proben der jeweiligen Lösung wurden nach 30 min, 1 h, 2 h und 6 h entnommen, um die Reaktivität der Edukte anhand ihrer Konzentrationsabnahme zu bestimmen (Abbildung 58).

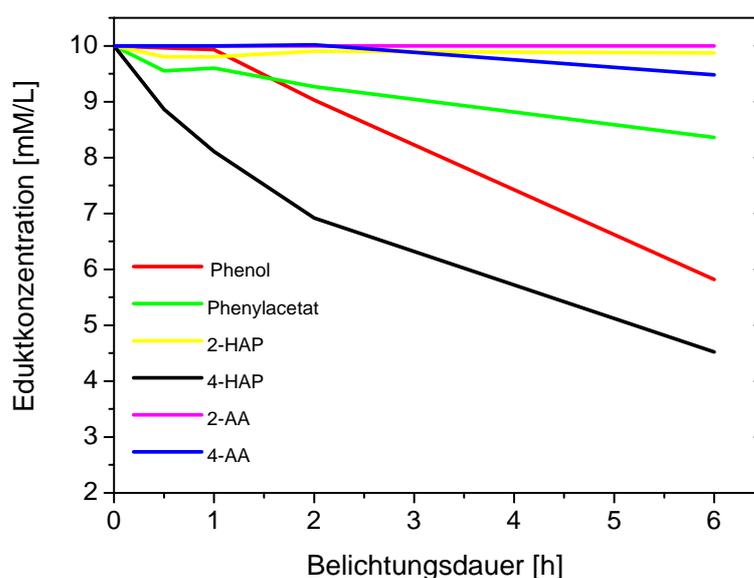


Abbildung 58: Stabilität von Phenol, Phenylacetat, 2-HAP, 4-HAP, 2-AA, 4-AA in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer. Die Substanzen 2-AA, 4-AA und 2-HAP sind photostabil im Gegensatz zu Phenol, Phenylacetat und 4-HAP, die während der Belichtung abreaktieren.

Die Substanzen lassen sich in die beiden Gruppen Photoinerte und Photoreaktive einteilen. Die photoinerten Substanzen, die keine Konzentrationsabnahme während der Belichtung aufweisen, sind 2-HAP, 2-AA und 4-AA. Die zweite Acetylierung der Fries-Umlagerungsprodukte von Phenol (2-AA und 4-AA) bietet demnach einen vollständigen Schutz vor Oxidation. Trotz freier phenolischer Hydroxyl-Gruppe wird das *ortho*-Produkt 2-HAP unter Belichtung nicht umgesetzt. Unter den Photoreaktiven zeigt das *para*-Produkt 4-HAP die stärkste Konzentrationsabnahme und somit eine noch höhere Photoreaktivität als Phenol und Phenylacetat. Wegen der lichtinduzierten Fries-Umlagerung nimmt die Konzentration an Phenylacetat bei Belichtung ab.

Diese Ergebnisse korrelieren mit den zykelvoltammetrisch ermittelten. Es wurde bewiesen, dass das *para*-Fries-Umlagerungsprodukt 4-HAP im Gegensatz zum *ortho*-Produkt 2-HAP photo-oxidierbar ist. Durch eine zweite Acetylierung können also die ursprünglich oxidierbaren Substanzen vollständig vor einer lichtinduzierten Oxidation geschützt werden.

Aus den Untersuchungen mit den LMS und Phenol wurde der unzureichende Schutz vor photochemischer Oxidation von phenolischen Hydroxyl-Gruppen des Lignins durch Acetylierung demonstriert. Dagegen erwiesen sich die erneut acetylierten Fries-Umlagerungsprodukte bei Belichtung vollkommen inert. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde eine neuartige Holzacetylierungsmethode entwickelt. Aufgrund des Auftretens der Fries-Umlagerung unter Belichtung, werden geschützte phenolische Hydroxyl-Gruppen wieder freigesetzt. Um ihre anschließende Oxidation zu vermeiden, müssen sie sofort, d.h. *in situ*, erneut geschützt werden. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn die Acetylierung unter gleichzeitiger Belichtung durchgeführt wird. Zwar findet die Photo-Fries-Umlagerung dann immer noch statt, aber die freigesetzten phenolischen Hydroxyl-Gruppen werden sofort wieder acetyliert^[93]. Um diese Idee abzuklopfen, wurden zuerst Experimente mit der LMS Guajakol durchgeführt.

4.2.5 Acetylierung von Guajakol unter Belichtung

In einem 250 mL Erlenmeyerkolben aus Quarzglas wurde 1 mL Guajakol mit 15 mL Essigsäureanhydrid versetzt und unter Rühren für 18 h bei 70 °C mit Xenonlicht belichtet. Anschließend wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid im Temperbad bei 40 °C über eine Hochvakuumpumpe entfernt. Die verbliebene, ölige Substanzmischung wurde in Acetonitril gelöst und mit der GC/MS analysiert (Abbildung 59).

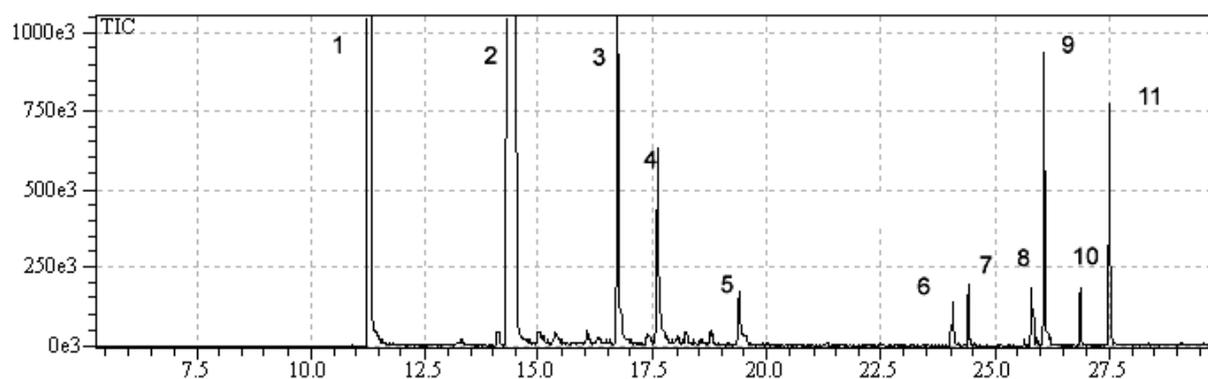


Abbildung 59: TIC der Produkte nach Acetylierung von Guajakol unter Belichtung.

Anhand ihrer Massenspektren können die Verbindungen, die im TIC abgebildet sind, in zwei Kategorien eingeteilt werden: i) die Signale 1 bis 5 korrelieren mit monomeren Substanzen, ii) die Signale 6 bis 11 korrelieren mit Dimeren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die photochemische Bildung von Guajakol-Dimeren intensiv untersucht (Kap. 4.1.3.2, S. 36), so dass die Identität der Dimere 6 bis 11 aufgeklärt werden konnte. Der prozentuale Anteil der jeweiligen Produkte in der Mischung ist in Tabelle 10 angegeben.

Als Hauptprodukt findet man das 2-Methoxy-phenylacetat (Peak 2) mit einem Anteil von 83 % in der Produktmischung. Es wurde durch die direkte Reaktion von Guajakol mit Essigsäureanhydrid gebildet. Durch die Einwirkung von Licht hat ein geringer Anteil davon zu den bekannten *ortho*- und *para*-Fries-Umlagerungsprodukten weiterreagiert, die mit Peak 3 und Peak 4 in Erscheinung treten.

Tabelle 10: Prozentualer Anteil der Photoprodukte von Guajakol unter Belichtung

Peak-Nr.	Verbindung	Anteil [%] ⁸
1	2-Methoxyphenol <i>Guajakol</i>	12,4
2	2-Methoxy-phenylacetat <i>acetyliertes Guajakol</i>	83,0
3	2-Hydroxy-3-methoxyacetophenon <i>ortho-Fries-Umlagerungsprodukt</i>	1,6
4	4-Hydroxy-3-methoxyacetophenon <i>para-Fries-Umlagerungsprodukt</i>	0,7
5	2-Acetoxy-3-methoxy-acetophenon <i>acetyliertes ortho-Fries-Umlagerungsprodukt</i>	0,3
6	2,3'-Dimethoxy-2'-hydroxydiphenylether <i>Guajakol Ether-Dimer (II)</i>	0,1
7	1'-Acetoxy-2,3'-dimethoxydiphenylether <i>acetyliertes Guajakol Ether-Dimer (II)</i>	0,1
8	2'-Acetoxy-3,3'-dimethoxy-4-hydroxybiphenyl <i>einfach acetyliertes Guajakol C-C Dimer (VI)</i>	0,1
9	3,3'-Dimethoxy-4,2'-dihydroxybiphenyl <i>Guajakol C-C Dimer (VI)</i>	0,8
10	4,2'-Diacetoxy-3,3'-dimethoxybiphenyl <i>zweifach acetyliertes Guajakol C-C Dimer (VI)</i>	0,1
11	4-Acetoxy-3,3'-dimethoxy-2'-hydroxybiphenyl <i>einfach acetyliertes Guajakol C-C Dimer (VI)</i>	0,6

Ein Teil der photochemisch entstandenen *ortho*-Umlagerungsprodukte wurde während der Belichtung durch das anwesende Acetylierungsmittel Essigsäureanhydrid *in situ* erneut acetyliert. Das Massenspektrum dieses neuen Produkts (Peak 5) ist in Abbildung 60 dargestellt.

⁸ Peakfläche TIC

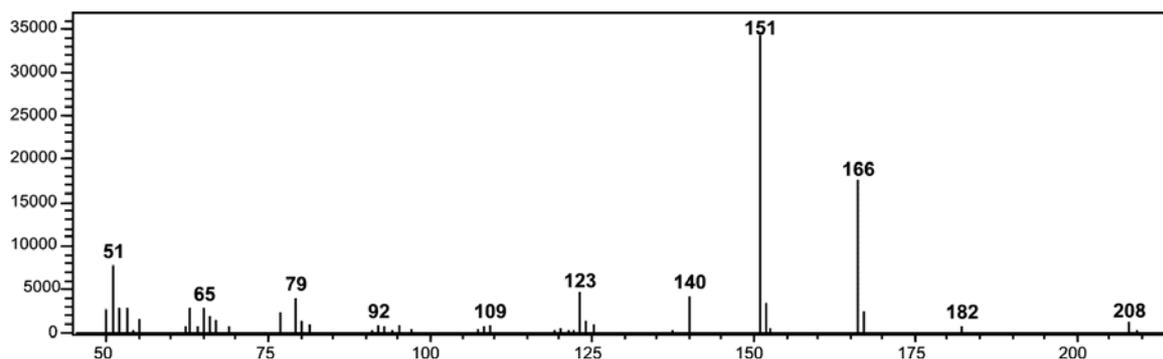


Abbildung 60: Massenspektrum von 2-Acetoxy-3-methoxy-acetophenon.

Es zeigt die charakteristische Abspaltung einer Acetylgruppe mit einer Masse von 42 ($208 \rightarrow 166$) und das Fragmentierungsmuster des 2-Hydroxy-3-methoxy-acetophenons, des *ortho*-Fries-Umlagerungsprodukts von 2-Methoxy-phenylacetat (m/z gleich 166) (Abbildung 47). Es handelt sich somit um das 2-Acetoxy-3-methoxy-acetophenon.

Die photochemische Bildung von Guajakol-Dimeren wurde in Kap. 4.1.2. behandelt. Die chemischen Strukturen von 2,3'-Dimethoxy-2'-hydroxydiphenylether (Peak 6), auch als Dimer (II) in dieser Arbeit bezeichnet, und von 3,3'-Dimethoxy-4,2'-dihydroxybiphenyl (Peak 9), Dimer (VI), sind in Abbildung 61 dargestellt. Bei der photochemischen Reaktion in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid werden die entstandenen Guajakol-Dimere *in situ* acetyliert. Dimer (II) enthält eine einzige phenolische Gruppe, die acetyliert werden kann (Peak 7). Dimer (VI) enthält dagegen zwei phenolische Gruppen, die einzeln oder beide gleichzeitig acetyliert werden können. Dementsprechend wurden zwei einfach acetylierte Produkte (Peak 8, 11) und ein doppelt acetyliertes Produkt des Dimers (VI) detektiert⁹.

Die Acetylierung von Guajakol unter Belichtung hat den Nachweis erbracht, dass die photochemisch entstandenen Fries-Umlagerungsprodukte *in situ* acetyliert werden können.

⁹ Die Massenspektren der anderen Substanzen, die in Tabelle 10 angegeben sind, befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

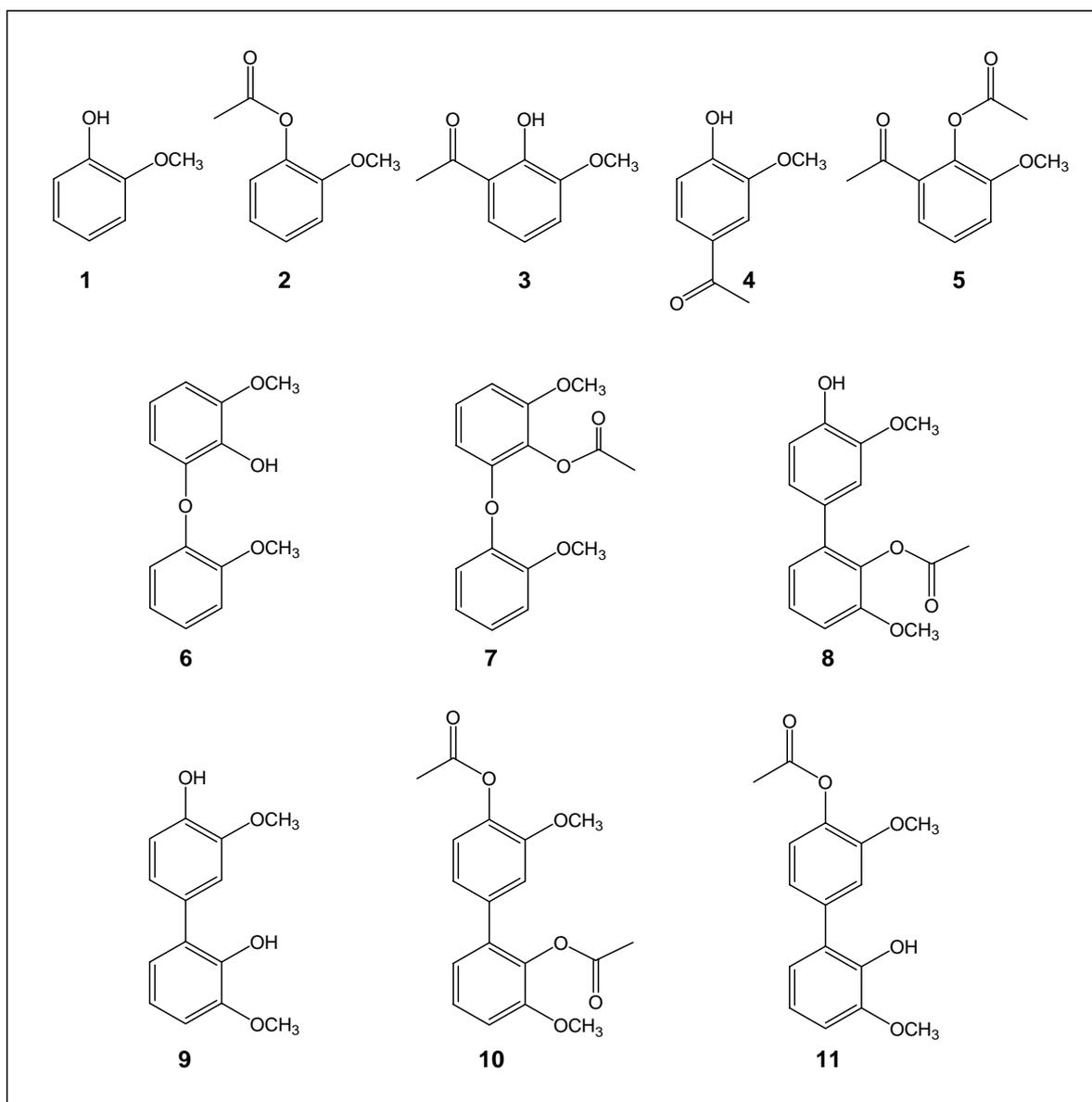


Abbildung 61: Strukturen der photochemischen Produkte nach der Acetylierung von Guajakol unter simultaner Bestrahlung mit Xenonlicht.

4.3 Neuartige, verbesserte Acetylierungsmethode

Anhand der Untersuchungen mit Ligninmodellsubstanzen wurde die Ursache für den mangelnden Schutz der Acetylierung gegen die photoinduzierte Vergilbung von Holz und TMP-Holzstoff ermittelt. Verantwortlich dafür ist die photochemische Fries-Umlagerung, die einen Teil der phenolischen Gruppen wieder freisetzt. Nach einer zweiten Acetylierung ihrer umgelagerten Produkte erwiesen sich die niedermolekularen Verbindungen nun photostabil. Mit Hilfe der Ligninmodellsubstanz Guajakol wurde der Nachweis erbracht, dass die freigesetzten phenolischen Gruppen der photochemischen Umlagerungsprodukte *in situ* erneut acetyliert werden können. Mit dieser Erkenntnis wurde das Acetylierungsverfahren so modifiziert, dass ein vollkommener Schutz vor Vergilbung an Holzoberflächen und TMP-Holzstoff erreicht werden konnte.

4.3.1 Acetylierung unter Belichtung

4.3.1.1 Holz

In zwei aufeinander folgenden Messreihen konnte die Acetylierung unter Belichtung hinsichtlich der Prozessparameter i) Temperatur und ii) Behandlungsdauer optimiert werden. Bei den Temperaturen 50 °C, 60 °C und 70 °C wurde jeweils eine unbehandelte Buchen-Holz-Probe (8,5 cm x 5,4 cm x 0,57 mm) in einem 250 mL Erlenmeyerkolben aus Quarzglas mit 100 mL Essigsäureanhydrid versetzt und 18 h lang belichtet. Nach Neutralwaschen mit Wasser und Trocknen wurden die behandelten Holzproben 1140 h lang belichtet. Vor und während der Belichtung wurden Farbmessungen durchgeführt und die Farbveränderungen als Gesamtfarbabstand ΔE nach dem CIE-Lab Farbsystem¹⁰ errechnet (Abbildung 62). Zum Vergleich wurde auch eine unbehandelte Buchen-Holz-Probe mitbelichtet. Diese unbehandelte Probe dunkelt am schnellsten nach und zeigt die größte Farbänderung mit einem maximalen Gesamtfarbabstand von $\Delta E = 9,5$ bereits nach 144 h Belichtung. Ab diesem Zeitpunkt bleibt der Wert im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert.

¹⁰ Commission internationale de l'Eclairage

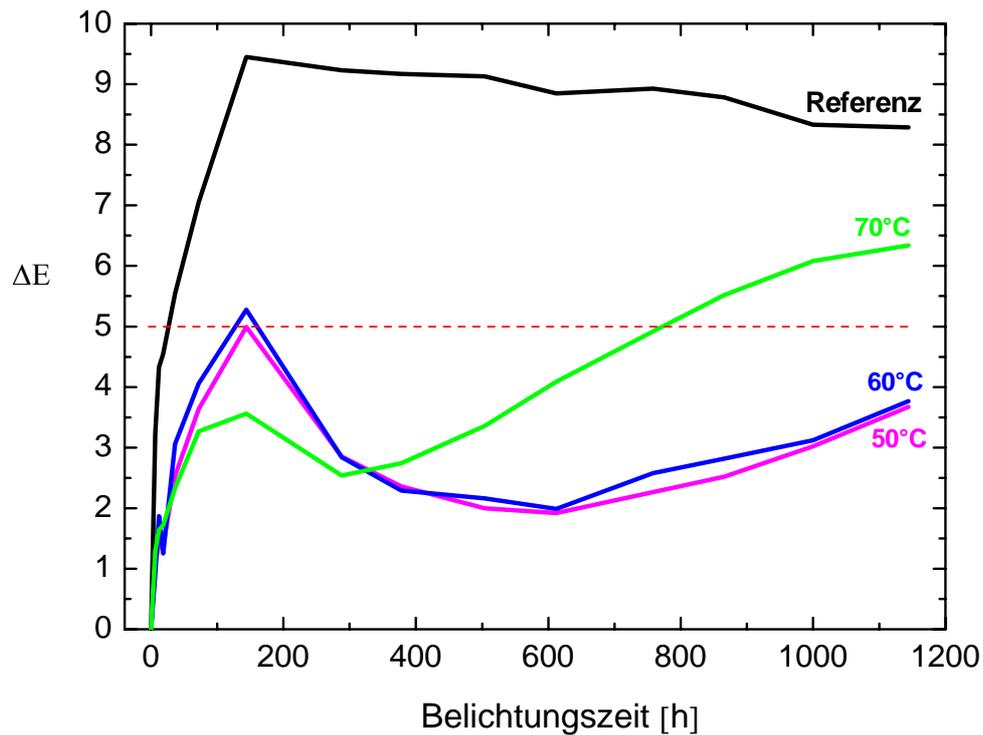


Abbildung 62: Farbänderung von unbehandeltem (Referenz) und acetyliertem Buchen-Holz unter Langzeitbelichtung. Die Acetylierung wurde unter gleichzeitiger Belichtung aber bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Die acetylierten Proben zeigen insgesamt kleinere Farbänderungen. Dennoch überschreitet der Farbabstand der Probe, die bei 70 °C unter Belichtung acetyliert wurde, nach 750 h Belichtung den Schwellenwert¹¹ von $\Delta E = 5$ und wächst weiter an auf $\Delta E = 6,3$. Im Vergleich zu der 70 °C-Probe zeigt die 60 °C-Probe eine geringere Farbänderung unter Langzeitbelichtung und im Rahmen der Messgenauigkeit bleibt der ΔE -Wert unter fünf. Eine weitere Temperaturerniedrigung auf 50 °C bewirkt keine Veränderung mehr, die optimale Temperatur ist also erreicht.

¹¹ Erst wenn der Gesamtfarbabstand $\Delta E = 5$ erreicht ist, wird eine Farbänderung mit bloßem Auge deutlich wahrgenommen [94] A. Rosenberg, "Lichtechtheit - Eine Prüfmethode für Druckprodukte", *PrePress*, **1999**, (11), 70 - 73.

Nach der Optimierung der Temperatur wurde nun die notwendige Acetylierungsdauer angepasst. Die Reaktionszeiten wurden von ursprünglich 18 h auf 3 h, 6 h und 9 h verkürzt. Tatsächlich verschlechtert sich das Ergebnis mit abnehmender Reaktionszeit, der Gesamtfarbabstand nimmt deutlich zu (Abbildung 63). Bei den 3 h- und 6 h-Umsetzungen wird sogar der Schwellenwert von $\Delta E = 5$ überschritten, wenngleich die unbehandelte Probe immer noch am ausgeprägtesten vergilbt. Lediglich die 9 h-Umsetzung bietet noch einen ausreichenden Schutz vor Vergilbung, da der Wert des Gesamtfarbabstands unter $\Delta E = 5$ bleibt und somit keine Farbänderung wahrnehmbar ist. Bei der unkatalysierten Acetylierung von Holz unter Belichtung muss die optimale Reaktionsdauer experimentell bestimmt werden, um einen ausreichenden Schutz vor der lichtinduzierten Vergilbung zu erzielen.

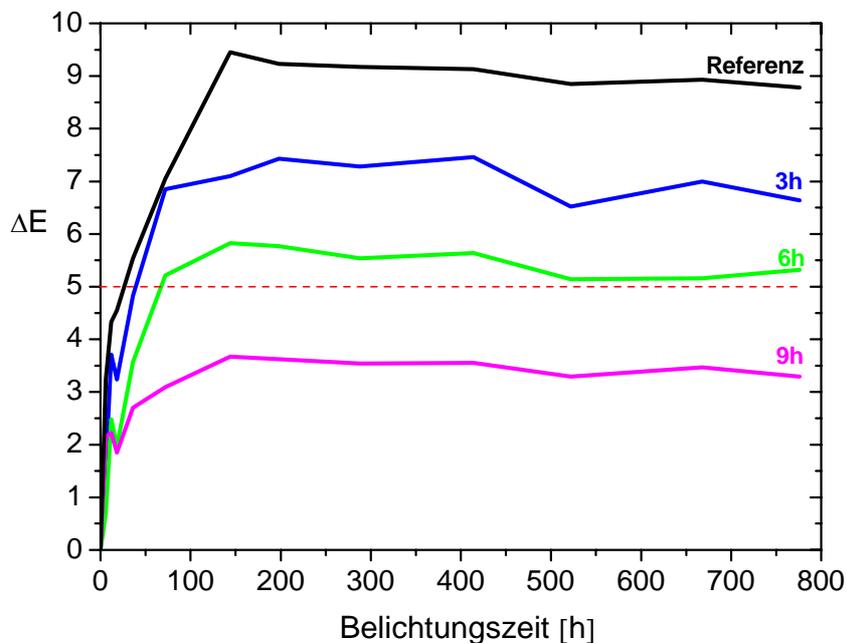


Abbildung 63: Farbänderung von unbehandeltem (Referenz) und acetyliertem Buchen-Holz bei langzeitiger Belichtung mit Xenonlicht. Die Acetylierung wurde unter gleichzeitiger Belichtung aber bei unterschiedlicher Dauer durchgeführt.

Um den positiven Einfluss der simultanen Belichtung bei der Acetylierung von Holzproben zu untermauern, wurden zum Vergleich obige Acetylierungs-Behandlungen wiederholt, dieses Mal aber ohne simultane Belichtung. Die Proben hellen auf und zeigen einen größeren

Farbabstand als die *in situ* belichteten¹². Tatsächlich zeigen die konventionell acetylierten Holzproben einen größeren Gesamtfarbabstand (Abbildung 64).

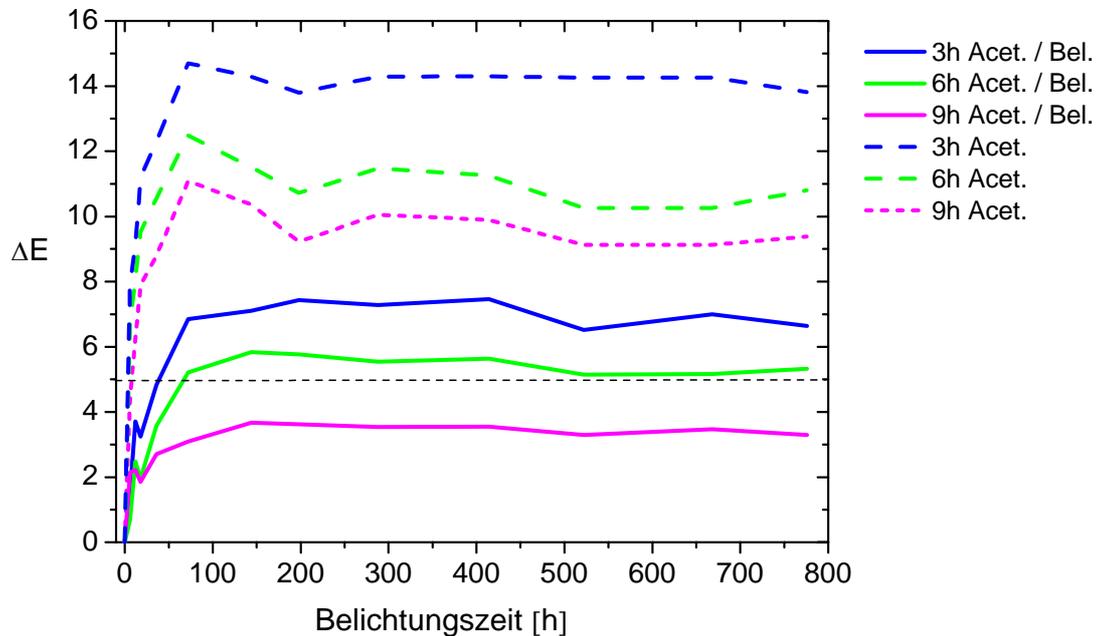


Abbildung 64: Gesamtfarbabstand (ΔE) in Abhängigkeit der Belichtungszeit von Buchen-Holz, das unter simultaner Belichtung (Acet. /Bel.) acetyliert wurde. Die Proben, die einfach acetyliert wurden (ohne Belichtung) sind für die gleichen Reaktionszeiten dargestellt (Acet.).

Elektronenmikroskopische Untersuchungen mit REM und TEM ergaben, dass die Holzfasern und deren Ultrastruktur durch die Acetylierung keinen Schaden nimmt. Für diese Untersuchung wurde Fichten- und Buchenholz für 16 h bei 120 °C mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Sogar unter diesen extremen Bedingungen wurde keine Veränderung beobachtet, außer einer Gewichtszunahme der Probe um bis zu 20 %^[95]. Außerdem zeigt acetyliertes Holz eine verminderte Hygroskopizität, was sogar zur Verbesserung seiner Dauerhaftigkeit beiträgt, da die Resistenz gegen Pilzbefall dadurch erheblich gesteigert wird.

¹² n.b.: konventionell acetylierte Proben zeigen $\Delta E \approx 10$ wie die Referenz, jedoch erfolgt die Farbverschiebung in unterschiedliche Richtungen: erstere hellen auf während letztere nachdunkeln.

4.3.1.2 TMP-Holzstoff

Die neue Acetylierungsmethode, die Buchen-Holz vor lichtinduzierter Vergilbung schützt, wurde auch auf TMP-Holzstoff angewandt. Für die Experimente wurde ein rundes Blatt Papier (5,8 cm Durchmesser) verwendet, das aus TMP-Holzstoff mit Hilfe einer manuellen Presse hergestellt wurde. Das Blatt Papier wurde in einem 250 mL Erlenmeyerkolben aus Quarzglas mit 100 mL Essigsäureanhydrid versetzt und bei 50 °C 3 h, 6 h und 9 h lang belichtet. Nach Neutralwaschen mit Wasser und Trocknen wurden die behandelten Papiere 700 h belichtet. Vor und während der Belichtung wurden Farbmessungen durchgeführt und die Farbveränderungen als Gesamtfarbabstand ΔE nach dem CIE-Lab Farbsystem errechnet (Abbildung 65).

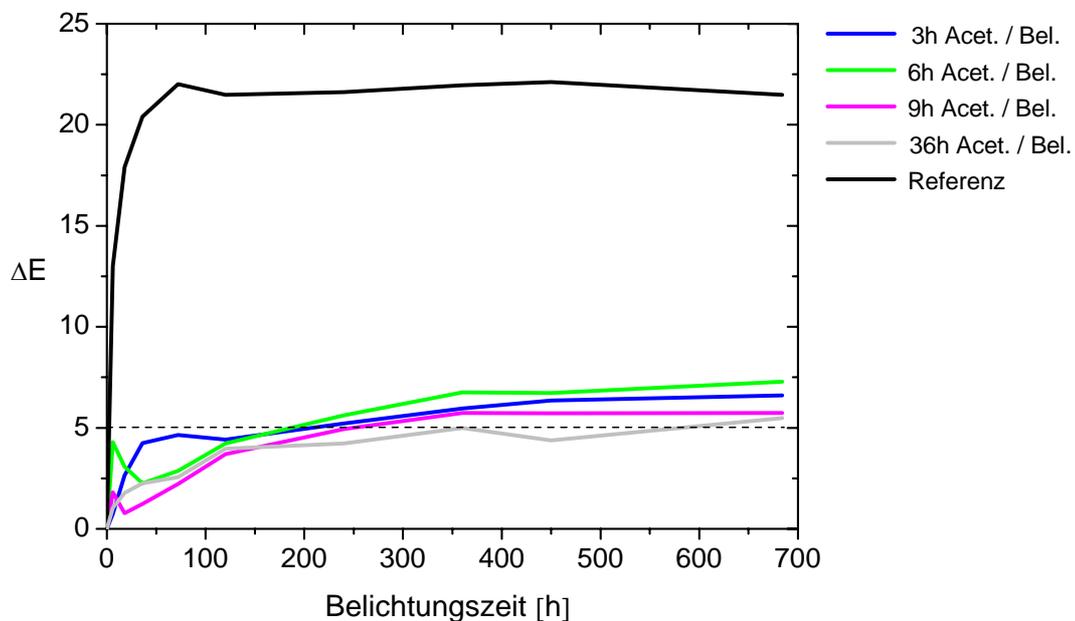


Abbildung 65: Farbänderung von unbehandeltem (Referenz) und acetyliertem TMP-Holzstoff bei langzeitiger Belichtung. Die Acetylierung wurde unter gleichzeitiger Belichtung (Acet. / Bel.) aber bei unterschiedlicher Dauer durchgeführt.

Mit Hilfe der Acetylierung unter Belichtung kann die auftretende Farbänderung des TMP-Holzstoffs unter Belichtung deutlich verringert werden. Im Gegensatz zum Buchen-Holz bietet aber eine Reaktionszeit von 9 h noch keinen hinreichenden Schutz vor lichtinduzierter Vergilbung, denn bereits nach 250 h Belichtung wird eine Farbänderung erkennbar. Es wurde deshalb eine weitere, nämlich vierfach längere Reaktionsdauer gewählt. Nach dieser 36 h dauernden Acetylierung steigt der Gesamtfarbabstandswert nach Belichtung tatsächlich

langsamer als bei den kürzeren Reaktionszeiten. Dennoch wird der Schwellenwert $\Delta E = 5$ nach 550 h Belichtung überschritten.

Auch bei TMP-Holzstoff wurde der Vergleich der beiden Acetylierungsmethoden i) unter Belichtung und ii) einfache Acetylierung angestellt. Hierzu wurden die Papiere 3 h, 6 h und 9 h lang bei 50 °C in Essigsäureanhydrid acetyliert. Nach Neutralwaschen mit Wasser und Trocknen wurden die Blätter der Belichtung ausgesetzt. Vor und während der Belichtung wurden jeweils Farbmessungen durchgeführt. In Abbildung 66 ist der Gesamtfarbabstand der TMP-Holzstoff-Proben, die mit bzw. ohne Belichtung acetyliert worden sind, in Abhängigkeit der Belichtungszeit dargestellt.

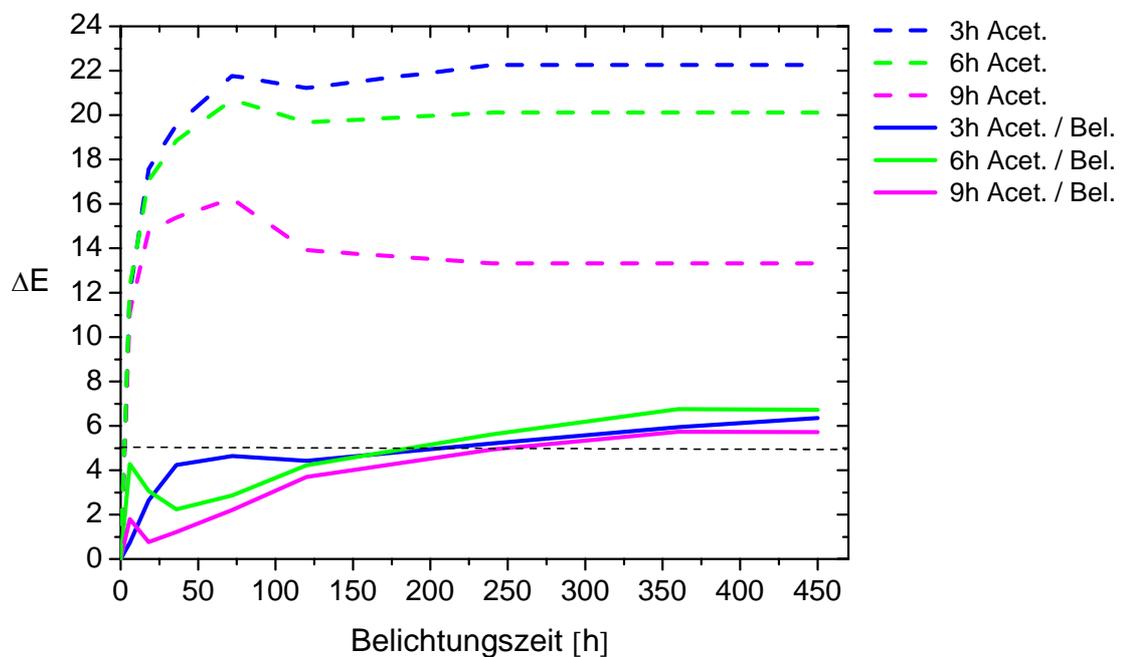


Abbildung 66: Gesamtfarbabstand (ΔE) der TMP-Holzstoff-Proben in Abhängigkeit von der Belichtungszeit. Gestrichelt („Acet.“): konventionell acetyliert, durchgezogen („Acet. / Bel.“): unter Belichtung acetyliert.

Bei der Acetylierung unter Belichtung erhöht sich die Photostabilität der TMP-Holzstoff-Proben. Bei identischer Reaktionszeit zeigen die Proben, die unter Belichtung acetyliert wurden, einen niedrigeren Gesamtfarbabstand als die konventionell acetylierten Proben. Die Vergilbung wird auf bis zu ein Drittel reduziert. Analog der Reaktionen des Lignins im Buchen-Holz werden auch hier die freien phenolischen Gruppen, die durch photochemische

Fries-Umlagerung freigesetzt worden sind, *in situ* erneut acetyliert und vor weiteren photoinduzierten Vorgängen geschützt.

Dennoch wird ein vollständiger Schutz vor Vergilbung bei TMP-Holzstoff im Gegensatz zu Buchen-Holz mit dieser Methode nicht erreicht. Die möglichen Ursachen für die unterschiedliche Wirkung der Acetylierungsmethode auf TMP-Holzstoff im Vergleich zu Holz könnten auf der Vorbehandlung des Holzstoffs mit Wasserstoffperoxyd beruhen, das als Bleichmittel eingesetzt wird. Bei dem Bleichen wird die native Ligninstruktur modifiziert, und Diguajakylstilbene werden gebildet, die zusätzlich zu den Carbonyl-Gruppen als primäre Chromophore fungieren (Kap. 3.3.1, S. 28). Untersuchungen mit den Modellsubstanzen (*E*)-4-Hydroxystilben und (*E*)-4-Acetoxytilben haben erwiesen, dass die Acetylierung die phenolische OH-Gruppe effektiv vor oxidativen Prozessen schützt, aber keine Reduzierung der Photoreaktivität der Stilben-Doppelbindung bewirkt (Kap. 4.2.2.2, S. 64).

Demnach kann die Acetylierung im Fall von TMP-Holzstoff nur einen Teil der Chromophorenbildung unter Belichtung unterdrücken, aber die Entstehung von Photoprodukten, die durch oxidative Spaltung der Stilben-Doppelbindung gebildet werden, nicht verhindern.

4.3.2 Diskussion

Diese neue Methode der Acetylierung unter Belichtung, die aus der Kenntnis der Reaktionsmechanismen der Vergilbung heraus entwickelt wurde, verbessert deutlich die Photostabilität von Holz-Oberflächen und TMP-Holzstoff im Vergleich zur konventionellen Acetylierung. Drei Gründe hierfür konnten gezeigt werden:

1.: Die phenolischen Gruppen, die bei der photochemischen Fries-Umlagerungsreaktion freigesetzt werden, können in Anwesenheit des Essigsäureanhydrids erneut geschützt werden. Im Gegensatz dazu treten die Fries-Umlagerungsprodukte bei der konventionellen Methode erst nach der Behandlung auf und sind somit nicht vor oxidativen Prozessen geschützt.

2.: Analog verhält es sich mit der photo-induzierten Bildung von Phenolen durch die Spaltung der Ether-Bindungen im Lignin nach dem Ketyl- und Phenacyl-Mechanismus. Auch sie können *in situ* acetyliert werden, bevor sie sich mit Luftsauerstoff zu farbigen Chinonen umsetzen. Bei der konventionellen Methode sind die freigesetzten Phenole der Oxidation ausgesetzt.

3.: Schließlich werden die chinoiden Strukturen, die im Lignin unter Belichtung entstehen, durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid *in situ* zerstört. Denn *ortho*- und *para*-Chinone können durch Essigsäureanhydrid entsprechend der *Thiele-Winter Reaktion* acetyliert werden^[96]. Die Reaktionsprodukte sind in Abbildung 67 dargestellt.

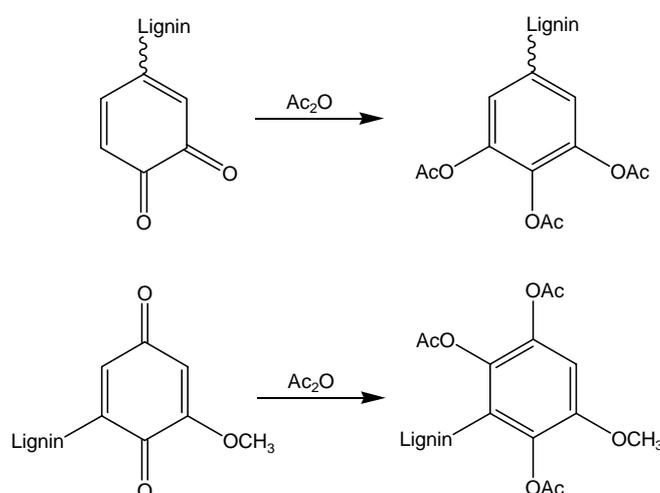


Abbildung 67: Reaktion von *ortho*- und *para*-Chinonen mit Essigsäureanhydrid (Ac_2O).

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein neuer Reaktionsmechanismus der Chromophorenbildung im Lignin bei der lichtinduzierten Vergilbung von Holz- und TMP-Holzstoff-Oberflächen identifiziert. Anhand von Untersuchungen mit der Lignin-modellsubstanz Guajakol, die als primäre Lignineinheit fungiert, wurde die photochemische selektive Kopplung von Phenoxyl-Radikalen nachgewiesen. Die entstandenen farblosen Biphenyl-Strukturen sind Leukochromophore, die leichter oxidierbar sind als ihre entsprechenden Monomere. Sie können dementsprechend von Luftsauerstoff zu farbigen Biphenylchinonen oxidiert werden und tragen dadurch neben den bekannten Monomeren der *ortho* und *para*-Chinone zur photochemischen Bildung von Chromophoren im Lignin bei.

Die Phenoxyl-Radikale spielen beim lichtinduzierten Vergilbungsprozess eine zentrale Rolle, deshalb wurden seit 15 Jahren unterschiedliche Strategien entwickelt, um deren Bildung zu inhibieren. Die chemische Modifizierung von Holz- und TMP-Holzstoff-Oberflächen durch Acetylierung stellt dabei eine vielversprechende Methode dar, da sie einfach in bereits existierende industrielle Anlagen integriert werden kann. Als einziges Nebenprodukt entsteht Essigsäure, die leicht zu dem Edukt Essigsäureanhydrid in einem Kreislaufprozess zurückgeführt werden kann. Die acetylierten Holz- und TMP-Holzstoff-Oberflächen zeigen nach der Behandlung zwar eine erhöhte Photostabilität, aber die lichtinduzierte Vergilbung wird nicht vollständig verhindert, sondern lediglich verzögert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls die Reaktionsmechanismen identifiziert, die für den mangelhaften Schutz von Holz mit der Acetylierungsmethode verantwortlich sind. Anhand von GC/MS-Analysen von belichteten, acetylierten Ligninmodellsubstanzen wurde die Photolabilität der Acetylgruppe nachgewiesen. Unter Belichtung findet die photochemische Fries-Umlagerung statt, die bis zu 11 % der ursprünglich geschützten Phenoxyl-Gruppen wieder freisetzt. Die entstandenen *ortho*- und *para*-Umlagerungsprodukte mit freien phenolischen Hydroxyl-Gruppen sind ebenfalls photolabil und werden von Luftsauerstoff oxidiert.

Acetyliert man jedoch die Phenoxyl-Gruppen der Umlagerungsprodukte erneut, ist der Schutz vor Oxidation von Dauer. Basierend auf dieser Erkenntnis wurde eine neuartige Acetylierungsmethode für Holz- und TMP-Holzstoff-Oberflächen entwickelt.

Bei dieser Methode wird die Acetylierung unter gleichzeitiger Belichtung durchgeführt, um die durch Photo-Fries-Umlagerung freigesetzten phenolischen Hydroxyl-Gruppen des Lignins *in situ* erneut zu acetylieren. Nach der Behandlung mit dieser neuen Acetylierungsmethode zeigten sowohl Holz- als auch TMP-Holzstoff-Oberflächen eine höhere Photostabilität unter Langzeitbelichtung als mit herkömmlichen Methoden (Abbildung 68).

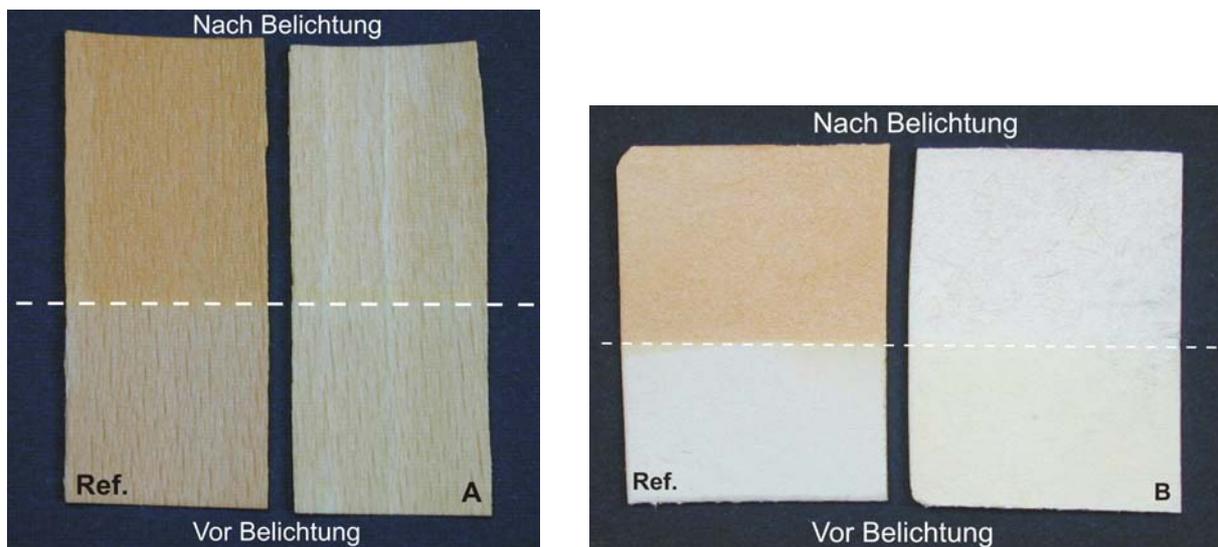


Abbildung 68: Vergleich der Photostabilität von acetyliertem Buchen-Holz (A) und TMP-Holzstoff (B) nach einem Langzeitbelichtungstest (> 1200 h mit Xenonlicht). Als Referenz dienten unbehandelte Proben derselben Materialien.

Durch die Behandlung wurde die Vergilbung der TMP-Holzstoff-Oberflächen auf ein Drittel reduziert. Im Fall von Holz-Oberflächen konnte sogar eine vollständige Inhibierung der lichtinduzierten Vergilbung erreicht werden, wie es am Beispiel von Buchen-Holz demonstriert wurde. Die Ursachen des Reaktivitätsunterschieds zwischen Holz und TMP-Holzstoff wurden anhand von Untersuchungen mit Ligninmodellsubstanzen identifiziert. Bei der Vorbehandlung von TMP-Holzstoff mit dem Bleichmittel Wasserstoffperoxyd entstehen Stilben-Teilstrukturen im Lignin, die photolabil sind. Sie bilden unter Belichtung Dimere oder kondensierte aromatische Strukturen, die zum lichtinduzierten Vergilbungsprozess beitragen.

Die vorliegende Arbeit zeigt mit dem Verfahren der *in situ* Acetylierung eine Verbesserung des konventionellen Acetylierungsverfahrens zum Schutz vor photoinduzierter Vergilbung von Holz- und TMP-Holzstoff-Oberflächen auf.

6 Literatur

- [1] "Forest products annual market review 2004 - 2005", Food and Agriculture Organization of the United Nations, **2005**.
- [2] Judy Clark, "The global wood market, prices and plantation investment: an examination drawing on the Australian experience", *Environmental Conservation*, **2001**, (28), 53 - 64.
- [3] "Papier Kompass 2005", VDP-Verband Deutscher Papierfabriken e.V., Bonn, **2005**.
- [4] Pulp and Paper Products Council, Montréal, **2005**.
- [5] M. Paulsson, S. Li, K. Lundquist, R. Simonson, U. Westermark, "Elimination of chromophoric and leucochromophoric structures by acetylation (Part 4). Chemical modification of lignin-rich paper", *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **1996**, (4), 220 - 226.
- [6] L. Lucia, A. J. Ragauskas, C. Li, "Photoyellowing of acetylated high-yield pulps under ambient, oxygen and argon atmospheres", *10th International Symposium on Wood Pulping Chemistry, Yokohama, Japan*, **1999**, (1), 722 - 727.
- [7] Wolfgang Gottwald, "RP-HPLC für Anwender", VCH, Weinheim, **1993**.
- [8] D.A. Skoog, J.J. Leary, "Instrumentelle Analytik", Springer-Verlag, Berlin, **1996**.
- [9] Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [10] Römpp, "Chemie Lexikon", 2 ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [11] Hans-Joachim Hübschmann, "Handbuch der GC/MS. Grundlagen und Anwendung", VCH, Weinheim, **1996**.

- [12] C. H. Hamann, W. Vielstich, "Elektrochemie", 3. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [13] G. A. Mabbott, "An introduction to cyclic voltammetry", *J. Chem. Education*, **1983**, (60), 697 - 702.
- [14] W. Schmickler, "Grundlagen der Elektrochemie", Vieweg Verlag, Braunschweig, **1996**.
- [15] Dieter Wöhrle, Michael W. Tausch, Wolf-Dieter Stohrer, "Photochemie. Konzepte, Methoden, Experimente", Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [16] BYK Gardner, "color-guide 45/0. Betriebsanleitung".
- [17] Anni Berger-Schunn, "Praktische Farbmessung", Muster-Schmidt Verlag, Göttingen, **1994**.
- [18] Anselm Spring, Maximilian Glas, "Holz. Das fünfte Element", Frederking & Thaler Verlag, **2005**.
- [19] Gotthold Ebert, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1980**, 210 - 222.
- [20] D. Fengel, "10 Å - Fibrillen in Cellulose", *Naturwissenschaften*, **1974**, (61), 31 - 32.
- [21] Peter H. Raven, "Biologie der Pflanzen", de Gruyter, Berlin, New York, **1987**.
- [22] W. Burchard, F. Horn, A. Ebringerova, in "Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie" (Ed.: VCH), Horst Eierdanz, Weinheim, **1996**, 315 - 318.
- [23] R.H. Atalla, in "Lignin and Lignan Biosynthesis", (Vol. 697), ACS Symposium Series, Washington DC, **1998**, 172 - 179.
- [24] Erich Adler, "Lignin Chemistry - Past, Present and Future", *Wood Sci. Technol.*, **1977**, (11), 169 - 218.

- [25] L. Barclay, F. Xi, J. Norris, "Antioxidant properties of phenolic lignin model compounds", *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **1997**, (17), 73 - 90.
- [26] Dimitris S. Argyropoulos, in "Biotechnology in the Pulp and Paper Industry", (Vol. 57), Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1997**, 127 - 158.
- [27] Gerhard Krüger, "Lignin - seine Bedeutung und Biogenese", *Chemie in unserer Zeit*, **1976**, (1), 21 - 29.
- [28] Horst Nimz, "Das Lignin der Buche - Entwurf eines Konstitutionsschemas", *Angew. Chem.*, **1974**, (86), 336 - 344.
- [29] Regis B. Miller, in "Wood handbook - Wood as an engineering material", U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI, **1999**.
- [30] W. Baumann, B. Herberg-Liedtke, "Papierchemikalien. Daten und Fakten zum Umweltschutz", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1994**.
- [31] H. Tylli, I. Forsskahl, C. Olkkonen, "The effect of photoirradiation on high-yield pulps: spectroscopy and kinetics", *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **1995**, (87), 181 - 191.
- [32] I. Forsskahl, C. Olkkonen, H. Tylli, "Depth profiling of a photochemically yellowed paper. Part 1: UV-visible reflectance and fluorescence spectroscopy", *Applied Spectroscopy*, **1995**, (49), 92 - 97.
- [33] H. W. Giertz, *Svensk Papperstidn*, **1945**, (48), 317.
- [34] A. Andrady, S. Hamid, X. Hu, A. Torikai, "Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials", *Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology*, **1998**, (46), 96 - 103.

- [35] C. Heitner, "Light-induced yellowing of wood-containing papers", *ACS Symposium*, **1993**, (531), 3 - 25.
- [36] G. Leary, "Recent Progress in Understanding and Inhibiting the Light-Induced Yellowing of Mechanical Pulps", *Journal of Pulp and Paper Science*, **1994**, (20), J154 - J160.
- [37] Eero Sjöström, "Wood Chemistry: Fundamentals and Applications", 2. ed., Academic Press Inc., San Diego, **1993**.
- [38] A. Castellan, A. Nourmamode, C. Jaeger, "Photochemistry of methoxy-p-benzoquinone and methoxyhydroquinone in solid 2-hydroxypropylcellulose films and on filter paper: UV/Vis absorption and diffuse reflectance spectroscopy studies", *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **1993**, 239 - 244.
- [39] U. Agarwal, "Assignment of the photoyellowing-related 1675 cm^{-1} Raman/IR band to p-Quinones and its implications to the mechanism of color reversion in mechanical pulps", *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **1998**, (18), 381 - 402.
- [40] S. Lebo, W. Lonsky, T. McDonough, P. Medvecz, D. Dimmel, "The Occurrence and Light-Induced Formation of ortho-Quinonoid Lignin Structures in White Spruce Refiner Mechanical Pulp", *Journal of Pulp and Paper Science*, **1990**, (16), 139 - 143.
- [41] H. Joschek, S. Miller, "Photooxidation of phenol, cresols and dihydroxybenzenes", *Journal of the American Chemical Society*, **1966**, (88), 3273 - 3281.
- [42] C. Crestini, M. D'Auria, "Singlet oxygen in the photodegradation of lignin models", *Tetrahedron*, **1997**, (53), 7877 - 7888.
- [43] I. Shkrob, M. Depew, J. Wan, "Free radical induced oxidation of alkoxyphenols: some insights into the processes of photoyellowing of papers", *Research on Chemical Intermediates*, **1992**, (17), 271 - 285.

- [44] R. Davidson, "The photodegradation of some naturally occurring polymers", *Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology*, **1996**, (33), 3-25.
- [45] C. Vanucci, P. Fournier de Violet, H. Bouas-Laurent, A. Castellan, "Photodegradation of lignin: a photophysical and photochemical study of a non-phenolic α -carbonyl β -O-4 lignin model dimer, 3,4-dimethoxy- α -(2'-methoxyphenoxy)acetophenone", *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **1988**, (41), 251 - 265.
- [46] J. Netto-Ferreira, J. Scaiano, "Photochemistry of α -Phenoxy-*p*-Methoxy Acetophenone", *Tetrahedron Letters*, **1989**, (30), 443 - 446.
- [47] J. Scaiano, J. Netto-Ferreira, V. Wintgens, "Fragmentation of ketyl radicals derived from α -phenoxyacetophenone: an important mode of decay for lignin-related radicals?" *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **1991**, (59), 265 - 268.
- [48] Y. Huang, D. Pagé, D. Wayner, P. Mulder, "Radical-induced degradation of a lignin model compound. Decomposition of 1-phenyl-2-phenoxyethanol", *Can. J. Chem*, **1995**, (73), 2079 - 2085.
- [49] O. Lanzalunga, M. Bietti, "Photo- and radiation chemical induced degradation of lignin model compounds", *Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology*, **2000**, (56), 85 - 108.
- [50] H. Carter, "The chemistry of paper preservation. Part 2. The yellowing of paper and conservation bleaching." *Journal of Chemical Education*, **1996**, (73), 1068 - 1073.
- [51] U. Müller, M. Rätzsch, M. Schwanninger, M. Steiner, H. Zöbl, "Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology*, **2003**, (69), 97 - 105.
- [52] G. Gellerstedt, L. Zhang, "Formation of leucochromophores during high-yield pulping and H₂O₂ bleaching", *ACS Symposium*, **1993**, (531), 129 - 145.

- [53] L. Zhang, G. Gellerstedt, "Reactive structure in wood and high-yield pulps. IV.* Daylight-induced oxidation of stilbene structures in the solid state", *Acta Chemica Scandinavica*, **1994**, (48), 490 - 497.
- [54] A. Andrady, "Wavelength sensitivity in polymer photodegradation", *Advances in Polymer Science*, **1997**, (128), 47 -94.
- [55] C. Li, A. Ragauskas, "Brightness reversion of mechanical pulps. Part XVII: Diffuse reflectance study on brightness stabilization by additives under various atmospheres", *Cellulose*, **2000**, (7), 369 - 385.
- [56] P. Fournier de Violet, A. Nourmamode, N. Colombo, J. Zhu, A. Castellan, "Photochemical brightness reversion of peroxide bleached mechanical pulps in the presence of various additives", *Cellulose Chem. Technol.*, **1990**, (24), 225 - 235.
- [57] T. Hu , G. Leary, D. Wang, "A new approach towards the yellowing inhibition of mechanical pulps. Part I: selective removal of α -hydroxyl and α -carbonyl groups in lignin model compounds", *Holzforschung*, **1999**, (53), 43 - 48.
- [58] T. Hu, B. James, in "Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin" (Ed.: Thomas Q. Hu), Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, **2002**, 247 - 265.
- [59] A. Fagerlund, D. Shanks, K. Sunnerheim, L. Engman, "Protective effects of synthetic and naturally occurring antioxidants in pulp products", *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **2003**, (18), 176 - 181.
- [60] J. Schmidt, C. Heitner, "Thermal yellowing of lignin-containing pulps: acceleration by ascorbic acid", *Journal of Pulp and Paper Science*, **1997**, (23), J532 - J538.
- [61] J. Wan, M. Depew, "Some mechanistic insights in the behaviour of thiol containing antioxidant polymers in lignin oxidation processes", *Res. Chem. Intermed*, **1996**, (22), 241 - 253.

- [62] X. Pan, L.C. Harvey, A.J. Ragauskas, "Brightness reversion of mechanical pulps. Part VI: cooperative photostabilization approaches for high-Yield pulps", *Journal of Pulp and Paper Science*, **1996**, (22), 135 - 140.
- [63] A. Castellan, A. Nourmamode, C. Noutary, D. Lachenal, "Improvement of the photostability of peroxide bleached chemithermomechanical pulps using cationic phase transfer catalyst and hydroxyl blocking agents", *Cellulose Chem. Technol.*, **1992**, (26), 451 - 459.
- [64] C. Heitner, R. St. John Manley, B. Ahvazi, J. Wang, "The Effect of Acetylation on the Photodegradation of Milled Wood Lignin", *Journal of Pulp and Paper Science*, **2001**, (27), 325 - 329.
- [65] M. Paulsson, R. Simonson, U. Westermark, "Photostabilization by acetylation of paper made from spruce TMP and aspen CTMP", *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **1995**, (1), 62 - 67.
- [66] D. Hon, "Stabilization of wood color: Is acetylation blocking effective?" *Wood and Fiber Science*, **1995**, (27), 360 - 367.
- [67] S. Lin, C. Dence, "Methods in Lignin Chemistry", Springer-Verlag, **1992**.
- [68] D. Shukla, N. Schepp, N. Mathivanan, L. Johnston, "Generation and spectroscopic and kinetic characterization of methoxy-substituted phenoxyl radicals in solution and on paper", *Can. J. Chem*, **1997**, (75), 1820 - 1829.
- [69] J. Olszewski, G. Dormán, J. Elliott, Y. Hong, D. Ahren, G. Prestwich, *Bioconjugate Chem.*, **1995**, (6), 395 - 400.
- [70] Martin Klessinger, Josef Michl, "Lichtabsorption and Photochemie organischer Moleküle", VCH, Weinheim, **1989**.

- [71] D. Braga, C. Christophis, S. Noll, N. Hampp, "Selective photochemical synthesis of 3,3'-dimethoxy-4,2'-dihydroxybiphenyl", *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **2005**, (172), 115 -120.
- [72] T. Harauchi, T. Yoshizaki, "A fluorimetric guaiacol method for thyroid peroxidase activity", *Anal. Biochem.*, **1982**, (126), 278 -284.
- [73] K. Simmons, R. Minard, J. Bollag, "Oxidative coupling and polymerization of guaiacol, a lignin derivative", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1988**, (52), 1356 - 1360.
- [74] F. Sundholm, G. Sundholm, "Anodic oxidation as a tool for mechanistics studies", *Holzforschung*, **1982**, (36), 71 - 74.
- [75] D. Doerge, R. Divi, M. Churchwell, "Identification of the colored guaiacol oxidation product produced by peroxidases", *Anal. Biochem.*, **1997**, (250), 10 - 17.
- [76] H. Tonami, H. Uyama, R. Nagahata, S. Kobayashi, "Guaiacol oxidation products in the enzyme-activity assay reaction by horseradish peroxidase catalysis", *Chem. Lett.*, **2004**, (33), 796 -797.
- [77] H. Zimmer, D. C. Lankin, S. W. Horgan, "Oxidations with potassium nitrosodisulfonate (Fremy's radical). The Teuber reaction", *Chemical Reviews*, **1970**, (71), 229 - 246.
- [78] P. Deya, M. Dopico, A. Raso, J. Morey, J. Saá, "On the regioselectivity of the Fremy's salt oxidation of phenols", *Tetrahedron*, **1987**, (43), 3523 - 3532.
- [79] J. Saá, J. Morey, C. Rubido, "An oxidative approach to *p*-Quinones", *J. Org. Chem.*, **1986**, (51), 4471 - 4473.
- [80] G. Milczarek, A. Ciszewski, "Permselective properties of electropolymerized guaiacol derivatives", *Electroanalysis*, **2003**, (15), 529 - 532.

- [81] G. Brunow, I. Kilpeläinen, J. Sipilä, K. Syrjänen, P. Karhunen, H. Setälä, P. Rummakko, in "Lignin and Lignan Biosynthesis", (Vol. 697) (Ed.: Lewis N. Sarkanen S.), ACS Symposium Series, Washington DC, **1998**, 131 - 147.
- [82] K. Kratzl, P. Claus, W. Lonsky, J. Gratzl, "Model studies on reactions occurring in oxidations of lignin with molecular oxygen in alkaline media." *Wood Science and Technology*, **1974**, (8), 35 - 49.
- [83] Ian Fleming, "Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen", VCH, Weinheim, **1990**.
- [84] Y. Qin, R. Wheeler, "Density-functional methods give accurate vibrational frequencies and spin densities for phenoxy radical", *J. Chem. Phys.*, **1995**, (102), 1689 -1698.
- [85] D. Armstrong, C. Cameron, D. Nonhebel, P. Perkins, "Oxidative coupling of phenols. Part 6. A study of the role of spin density factors on the product composition in the oxidations of 3,5-dimethylphenol and phenol", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1983**, 563 - 568.
- [86] M. Ye, R. Schuler, "Second-order combination reactions of phenoxy radicals", *J. Phys. Chem.*, **1989**, (93), 1898 - 1902.
- [87] C. Kalmus, D. Hercules, "A Mechanistic Study of the Photo-Fries Rearrangement of Phenyl Acetate", *Journal of the American Chemical Society*, **1974**, (96), 449 - 456.
- [88] M.A. Miranda, F. Galindo, in "CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology", 2 ed. (Eds.: W. Horspool, F. Lenci), CRC Press, Boca Raton, **2004**, 41 - 131.
- [89] W. Adam, J. De Sanabia, H. Fischer, "CIDNP Evidence for Radical Pair Mechanism in Photo-Fries Rearrangement", *J. Org. Chem.*, **1973**, (38), 2571 - 2572.

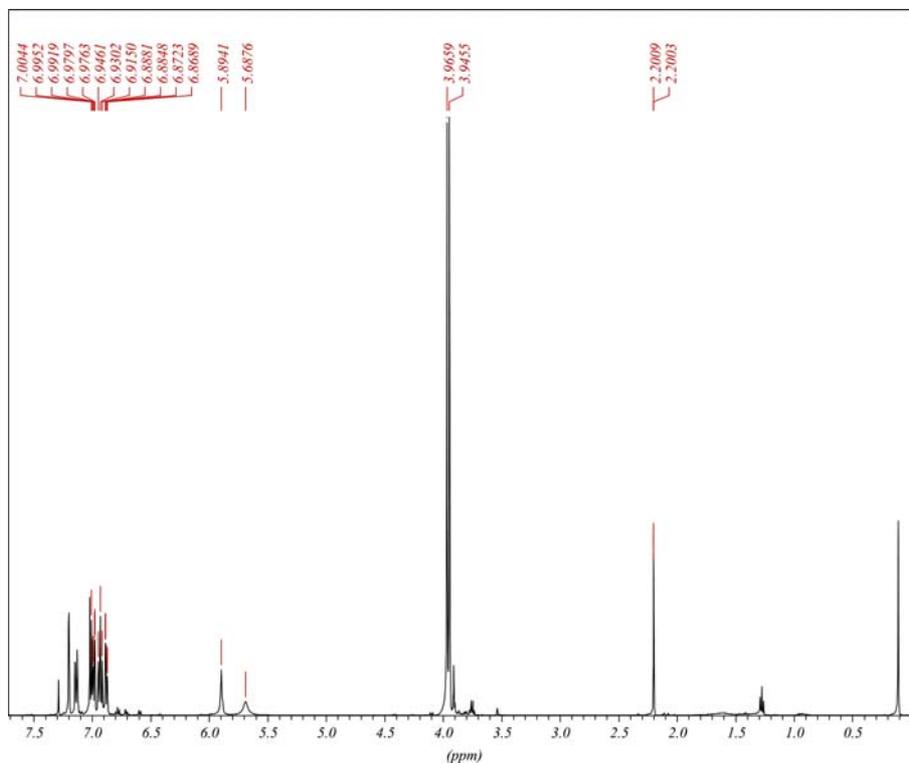
- [90] S. Lochbrunner, M. Zissler, J. Piel, E. Riedle, A. Spiegel, T. Bach, "Real time observation of the photo-Fries rearrangement", *Journal of Chemical Physics*, **2004**, (120), 11634 - 11639.
- [91] A. Tadashi, T. Seiji, S. Haruo, "Direct measurements of the rates of 1,3- and 1,5-sigmatropic hydrogen shifts in the photo-Fries rearrangements of phenyl acetate", *Chemical Physics letters*, **1994**, (223), 521 - 526.
- [92] J. C. Anderson, C. B. Reese, "Photo-induced Fries Rearrangements", *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 217.
- [93] D. Braga, N. Hampp, "Protection of thermomechanical pulps (TMP) against photo-yellowing" in *13th International Symposium on Wood Fibre and Pulping Chemistry*, (Vol. 3), Appita, Auckland, **2005**, 41 - 44.
- [94] A. Rosenberg, "Lichteinheit - Eine Prüfmethode für Druckprodukte", *PrePress*, **1999**, (11), 70 - 73.
- [95] C. Sander, E. Beckers, H. Militz, W. van Veenendaal, "Analysis of acetylated wood by electron microscopy", *Wood Sci Technol*, **2003**, 39 - 46.
- [96] J. Blatchly, R. Green, J. McOmie, "Thiele-Winter Acetoxylation of Quinones. Part IV. Quinones containing one or more t-butyl groups", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1972**, (3), 2286 - 2291.

Abkürzungsverzeichnis

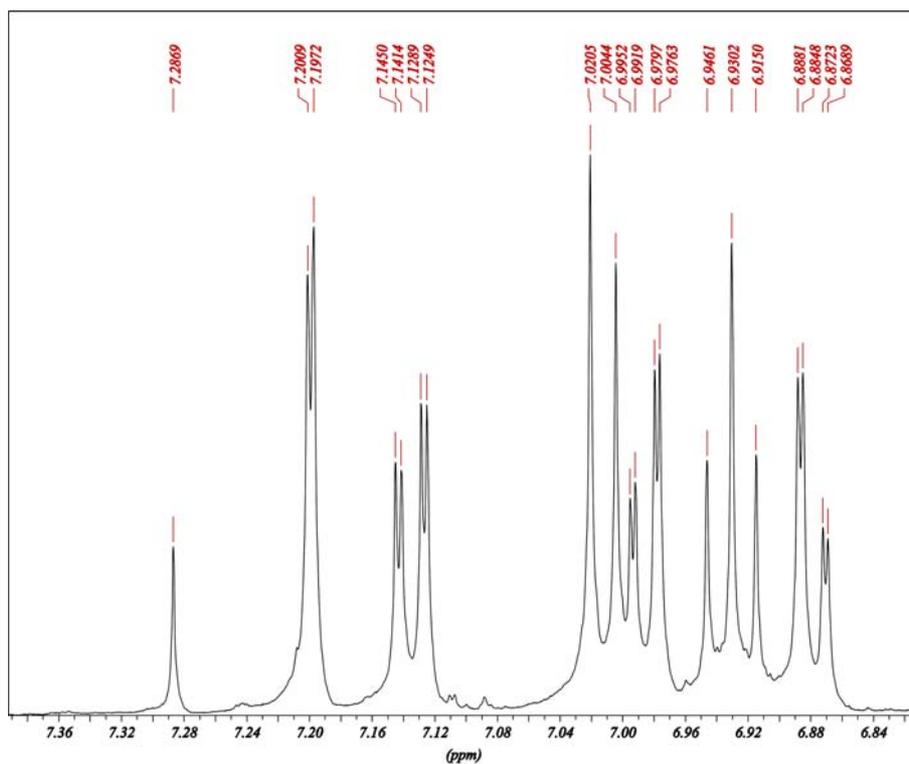
2-AA	2-Acetoxyacetophenon
4-AA	4-Acetoxyacetophenon
CIE	Commision Internationale de l'Eclairage
COSY	correlated spectroscopy
4,2'-DHBP	3,3'-Dimethoxy-4,2'-dihydroxybiphenyl
4,4'-DHBP	3,3'-Dimethoxy-4,4'-dihydroxybiphenyl
EI	electron impact ionisation
GC/MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
2-HAP	2-Hydroxyacetophenon
3-HAP	3-Hydroxyacetophenon
4-HAP	4-Hydroxyacetophenon
HPLC	high performance liquid chromatography
LMS	Ligninmodellsubstanzen
MS	Massenspektrometrie
NHE	normal hydrogen electrode (Normalwasserstoffelektrode)
NMR	nuclear magnetic resonance
OD	optische Dichte
POD	Peroxidasen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RP	reversed phase
SCE	saturated calomel electrode (gesättigte Kalomelektrode)
SOMO	single occupied molecular orbital
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop
TEMPO	Tetramethylpiperidin-Nitroxyl
TIC	total ion count
TMP	thermo mechanical pulp
UV/Vis	Ultravioletter-sichtbarer Spektralbereich

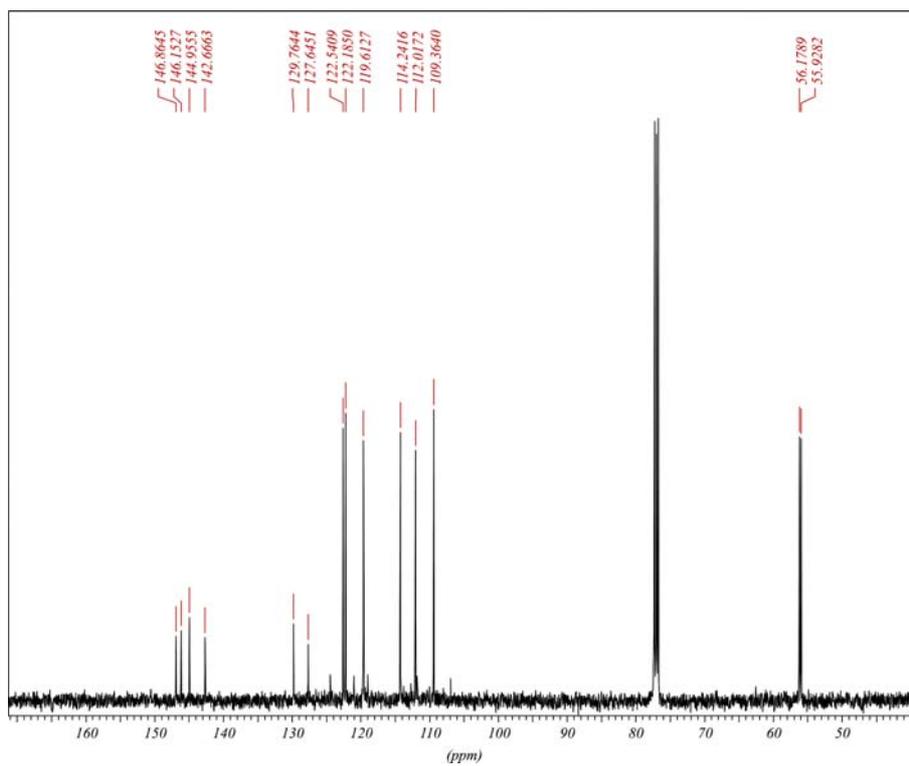
Anhang

¹H-NMR Spektrum von 3,3'-Dimethoxy-4,2'-dihydroxybiphenyl (Dimer VI):



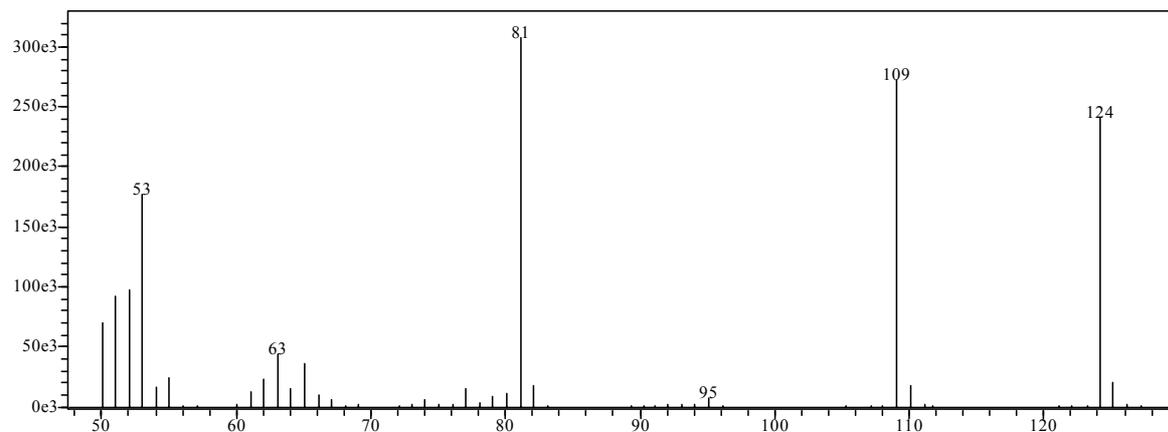
Ausschnitt des ¹H-NMR Spektrums von 3,3'-Dimethoxy-4,2'-dihydroxybiphenyl:



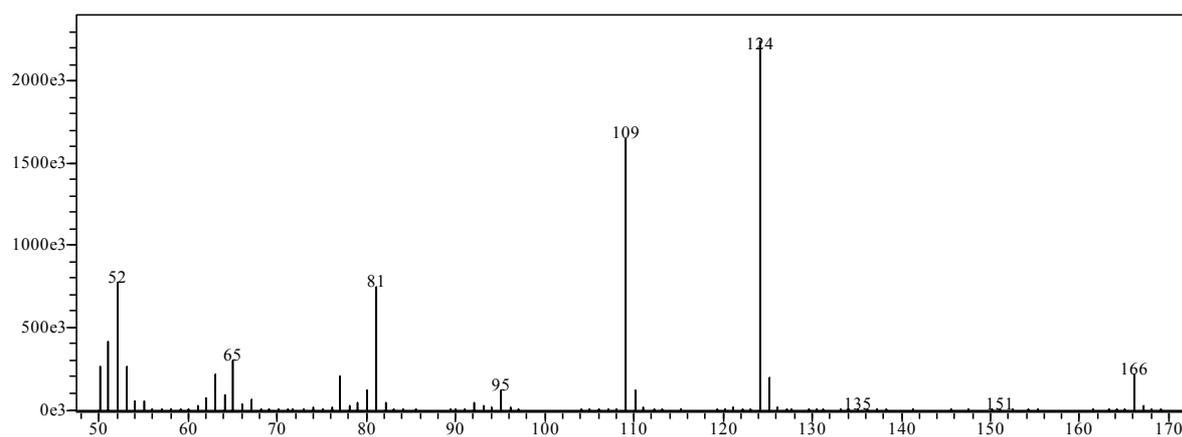
^{13}C -NMR Spektrum von 3,3'-Dimethoxy-4,2'-dihydroxybiphenyl (Dimer VI):

Massenspektren der identifizierten Substanzen in Abb. 59 (S. 75):

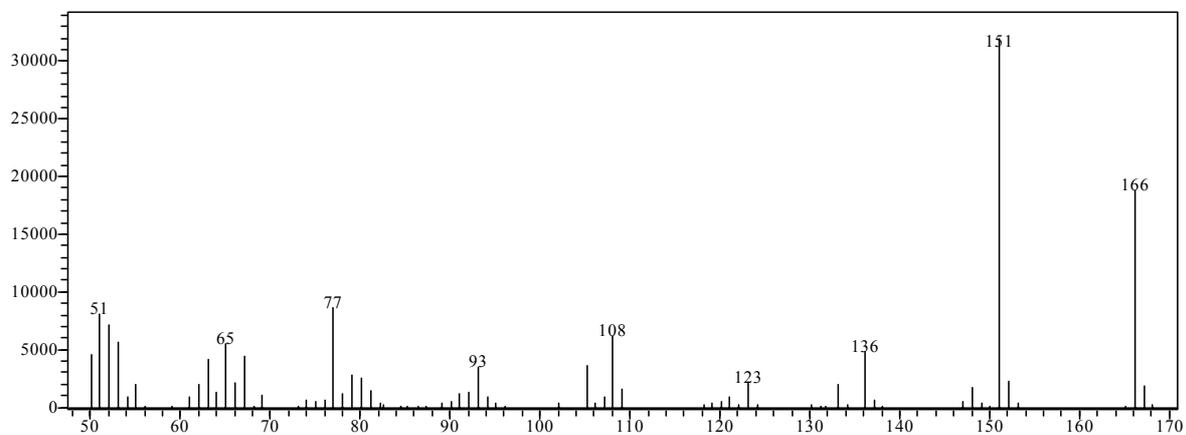
Guajakol (Peak 1)



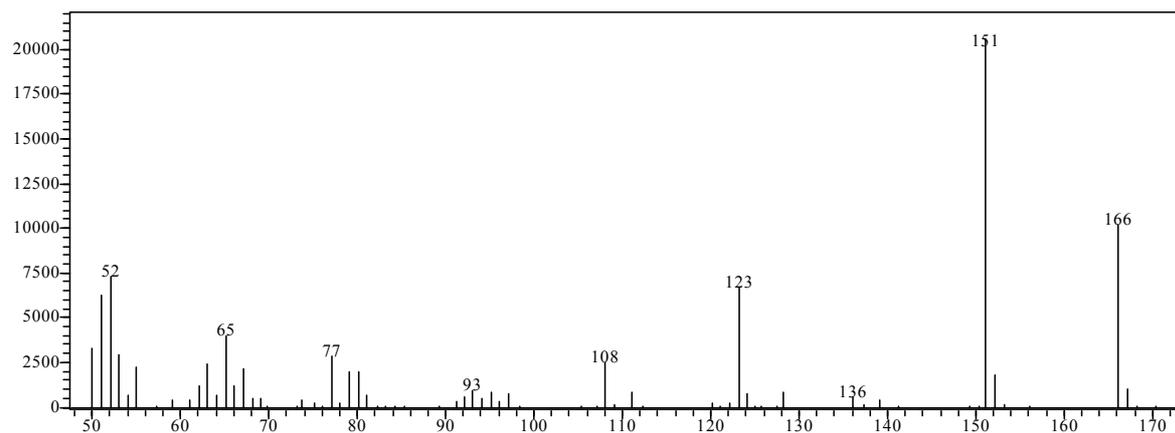
2-Methoxy-phenylacetat (Peak 2)



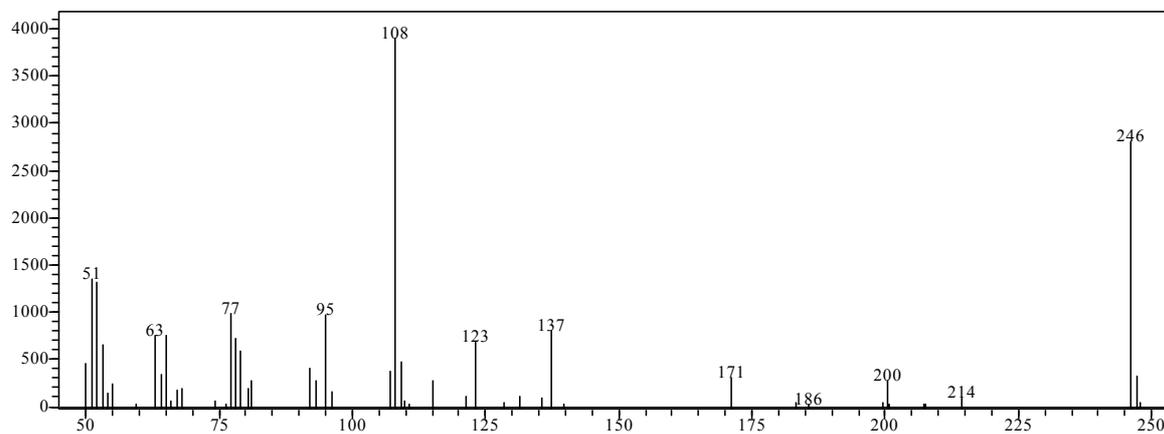
2-Hydroxy-3-methoxyacetophenon (Peak 3)



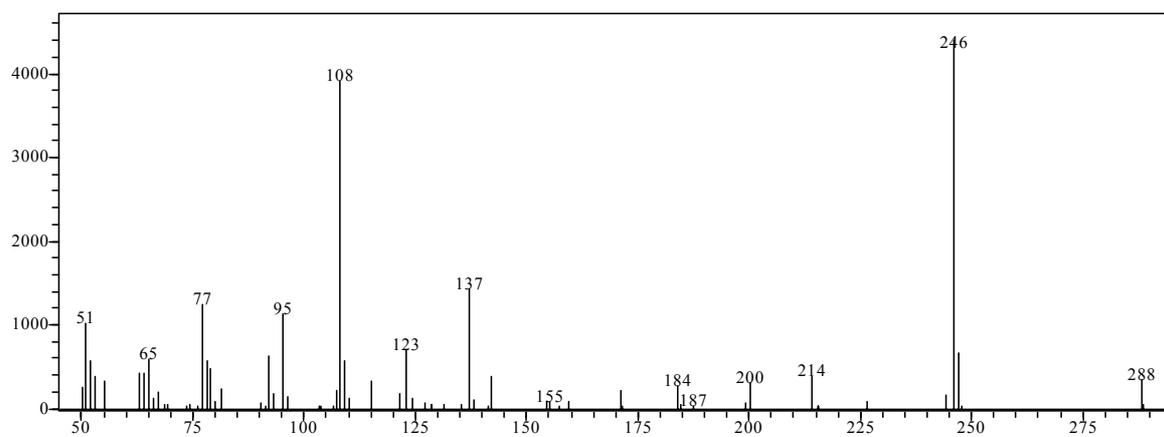
4-Hydroxy-3-methoxyacetophenon (Peak 4)

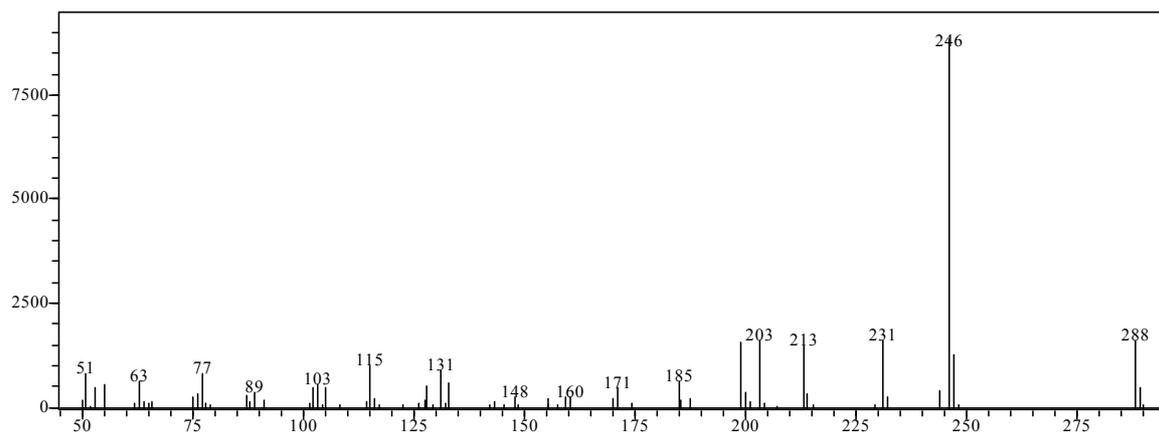
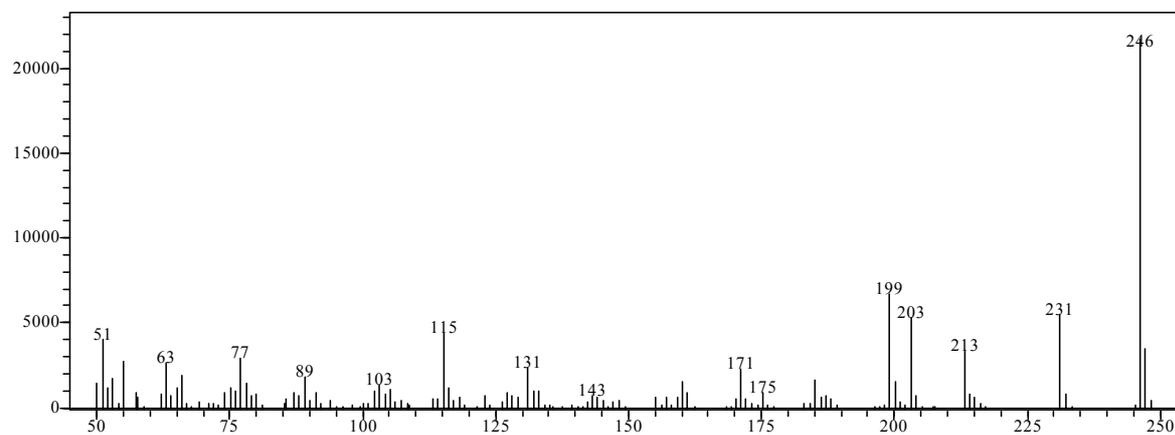
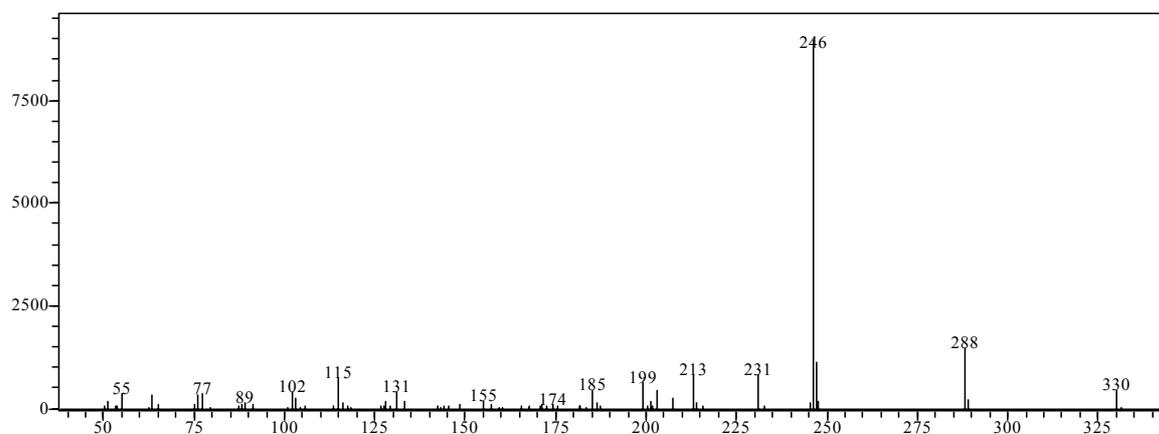


2,3'-Dimethoxy-2'-hydroxydiphenylether (Peak 6)

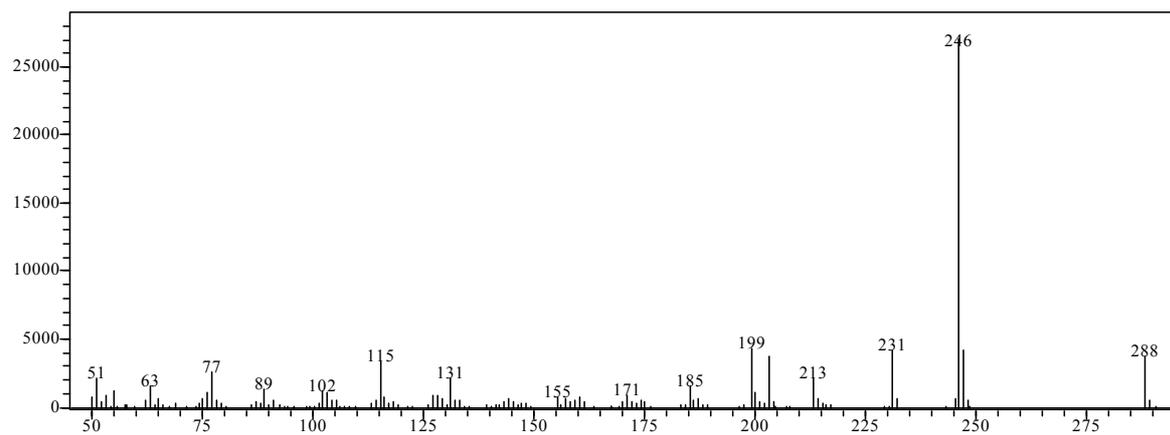


1'-Acetoxy-2,3'-dimethoxydiphenylether (Peak 7)



2'-Acetoxy-3,3'-dimethoxy-4-hydroxybiphenyl (Peak 8)**3,3'-Dimethoxy-4,2'-dihydroxybiphenyl (Peak 9)****4,2'-Diacetoxy-3,3'-dimethoxybiphenyl (Peak 10)**

4-Acetoxy-3,3'-dimethoxy-2'-hydroxybiphenyl (Peak 11)



Danksagung

An dieser Stelle danke ich allen, die mich im Laufe dieser Arbeit unterstützt und damit zu ihrem Gelingen beigetragen haben. Mein Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. N. Hampp für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, das interessante Thema, seine stete Unterstützung und seinen Einsatz für die Forschungsprojekte.
- Herrn Prof. Dr. A. Greiner für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- der Laborantin Sandra Noll für die stets fruchtbare Zusammenarbeit. Ihre Erfahrungen waren bei der Lösung zahlreicher chemischer und analytischer Fragestellungen von großer Hilfe.
- Dipl. Chem. Christof Christophis, der während seiner „HiWi“- Zeit mit viel Fleiß und Talent meine Arbeit unterstützt hat.
- Dr. Frank Noll für die blitzschnelle Beschaffung auch schwer zugänglicher Literatur.
- Frau J. Hennen, die mir bei den bürokratischen Angelegenheiten geholfen hat.
- allen anderen Mitgliedern des Arbeitskreises für die gute Arbeitsatmosphäre.
- den zahlreichen Studenten, die im Rahmen von Vertiefungsprojekten oder „HiWi“-Arbeiten einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.
- den Mitarbeitern der Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt für ihre Hilfe bei technischen Angelegenheiten.
- schließlich meiner Familie und meinen Freunden, die jederzeit für mich da waren und mit ihrer steten Unterstützung während meines Studiums diese Arbeit ermöglicht haben.
Un grand merci à mes parents, à Anne-Sophie, Eric, Berit, Fanette et Aurore.