

# IONISCHE FLÜSSIGKEITEN ALS NEUE REAKTIONSMEDIEN FÜR DIE VERETHERUNG VON CELLULOSE

## DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemikerin Sarah Köhler  
geboren am 05. Februar 1982 in Erfurt

Gutachter: 1. Prof. Dr. Thomas Heinze, Friedrich-Schiller-Universität Jena  
2. Prof. Dr. Bernd Ondruschka, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 26. Mai 2010

**„DER ZWEIFEL IST DER BEGINN DER WISSENSCHAFT. WER NICHTS ANZWEIFELT, PRÜFT NICHTS. WER NICHTS PRÜFT, ENTDECKT NICHTS. WER NICHTS ENTDECKT, IST BLIND UND BLEIBT BLIND.“**

Teilhard de Chardin (1881-1955)

## **Inhaltsverzeichnis**

Inhaltsverzeichnis .....	4
Abkürzungsverzeichnis .....	7
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	10
1. Einleitung .....	14
2. Allgemeiner Teil.....	16
2.1. ALLGEMEINE ASPEKTE ZUR STRUKTUR UND REAKTIVITÄT VON CELLULOSE .....	16
2.1.1. <i>Vorkommen und Struktur</i> .....	16
2.2. LÖSEMittel FÜR CELLULOSE .....	20
2.2.1. <i>Derivatisierende Lösemittel</i> .....	21
2.2.2. <i>Nicht-derivatisierende Lösemittel</i> .....	21
2.2.4. <i>Lösemechanismen und Löseprozess</i> .....	24
2.2.4. <i>Ionische Flüssigkeiten</i> .....	27
2.2.4.1. <i>Synthesewege für Ionische Flüssigkeiten</i> .....	28
2.2.4.2. <i>Physikalische und chemische Eigenschaften</i> .....	30
2.2.4.3. <i>Ionische Flüssigkeiten in der Cellulosechemie</i> .....	32
2.3. CELLULOSEETHER .....	36
2.3.1. <i>Hydroxyalkylcellulosen</i> .....	37
2.3.1.1. <i>Synthesewege für Hydroxyalkylcellulosen</i> .....	38
2.3.2. <i>Carboxymethylcellulosen</i> .....	42
2.3.2.1. <i>Synthese von Carboxymethylcellulosen</i> .....	43
2.3.3. <i>Trimethylsilylcellulosen</i> .....	45
2.3.3.1. <i>Synthese von Trimethylsilylcellulosen</i> .....	45
2.3.4. <i>Veretherung von Cellulose in Ionischen Flüssigkeiten</i> .....	46
3. Spezieller Teil .....	48
3.1. ALTERNATIVE IONISCHE FLÜSSIGKEITEN ALS CELLULOSELÖSEMittel .....	48
3.1.1. <i>Triethylmethylammoniumformiat</i> .....	51
3.2. CARBOXYMETHYLIERUNG VON CELLULOSE .....	56
3.2.1. <i>Synthese in ammoniumbasierenden Lösemitteln</i> .....	56
3.2.2. <i>Charakterisierung und Eigenschaften</i> .....	58
3.2.3. <i>Recycling des verwendeten Reaktionsmediums</i> .....	60
3.3. HYDROXYALKYLIERUNG VON CELLULOSE.....	62
3.3.1. <i>Synthese in Ionischen Flüssigkeiten</i> .....	62
3.3.2. <i>Charakterisierung und Eigenschaften</i> .....	70
3.3.3. <i>Anwendungen von Hydroxypropylcellulosen</i> .....	77

3.4. TRIMETHYLSILYLIERUNG VON CELLULOSE .....	81
3.4.1. <i>Synthese in Ionischen Flüssigkeiten</i> .....	81
3.4.2. <i>Charakterisierung und Eigenschaften</i> .....	86
3.4.3. <i>Recycling der ionischen Flüssigkeiten</i> .....	89
3.4.4. <i>Herstellung von Cellulosepartikeln aus Trimethylsilylcellulosen</i> .....	91
4. Zusammenfassung .....	97
5. Experimenteller Teil .....	100
5.1. CHEMIKALIEN .....	100
5.1.1. <i>Cellulosen</i> .....	100
5.1.2. <i>Ionische Flüssigkeiten</i> .....	100
5.1.3. <i>Organische Lösemittel</i> .....	100
5.1.4. <i>Reagenzien</i> .....	101
5.2. SYNTHESEMETHODEN .....	102
5.2.1. <i>Synthese ammoniumbasierender Lösemittel am Beispiel von <math>[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]</math></i> .....	102
5.2.2. <i>Lösen von Cellulose</i> .....	102
5.2.2.1. <i>Lösen von Cellulose in <math>[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]</math></i> .....	102
5.2.3. <i>Synthese von Hydroxyalkylcellulosen</i> .....	103
5.2.3.1. <i>Homogene Synthese von 2-Hydroxypropylcellulose</i> .....	103
5.2.3.2. <i>Heterogene Synthese von 2-Hydroxypropylcellulose</i> .....	104
5.2.3.3. <i>Homogene Synthese von 2-Hydroxyethylcellulose</i> .....	105
5.2.4. <i>Synthese von Carboxymethylcellulose</i> .....	106
5.2.5. <i>Synthese von Trimethylsilylcellulose</i> .....	106
5.2.6. <i>Peracetylierung von Trimethylsilylcellulose</i> .....	107
5.2.7. <i>Peracetylierung von Hydroxypropylcellulose</i> .....	107
5.2.8. <i>Permethylierung von Hydroxypropylcellulose</i> .....	108
5.2.9. <i>Probenvorbehandlung zur Monomeranalyse von Hydroxypropylcellulosen</i> .....	108
5.2.10. <i>Emulsionspolymerisation von Vinylacetat</i> .....	109
5.2.11. <i>Lysozymanbindung an TMSC-Partikeln</i> .....	110
5.3. MESSMETHODEN .....	111
5.3.1. <i>Atomkraftmikroskopie (AFM)</i> .....	111
5.3.2. <i>Bestimmung des Durchschnittlichen Substitutionsgrades (DS) bzw. des Molaren Substitutionsgrades (MS) mittels NMR-Spektroskopie</i> .....	111
5.3.2.1. <i>DS-Bestimmung von Hydroxyethylcellulosen</i> .....	111
5.3.2.2. <i>DS-Bestimmung von Hydroxypropylcellulosen</i> .....	111
5.3.2.3. <i>DS-Bestimmung von Trimethylsilylcellulosen</i> .....	112
5.3.3. <i>Bestimmung des Durchschnittlichen Substitutionsgrades (DS) bzw. des Molaren Substitutionsgrades (MS) mittels weiterer Methoden</i> .....	112
5.3.3.1. <i>Gravimetrische DS-Bestimmung von Trimethylsilylcellulosen</i> .....	112

5.3.3.2. MS-Bestimmung von Hydroxyalkylcellulosen nach Zeisel.....	112
5.3.4. Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) von Carboxymethylcellulosen .....	113
5.3.5. Gaschromatographie (GC) zur Bestimmung der Monomierzusammensetzung von Hydroxypropylcellulosen .....	113
5.3.6. Elementaranalyse .....	114
5.3.7. Gelpermeationchromatographie (GPC) .....	114
5.3.7.1. GPC-Untersuchung von Trimethylsilylcellulosen.....	114
5.3.7.2. GPC-Untersuchung von Hydroxyalkylcellulosen .....	114
5.3.8. Infrarotspektroskopie .....	115
5.3.9. Kapillarviskosimterie .....	115
5.3.10. Nuklearmagnetresonanzspektroskopie (NMR) .....	116
5.3.11. Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	116
5.3.12. Partikelgrößenbestimmung .....	116
5.3.12.1. Lichtstreuungsmessung .....	116
5.3.12.2. Particle Size Distribution Analyzer (PSDA).....	116
5.3.13. Polarisationsmikroskopie .....	116
<b>6. Literatur.....</b>	<b>118</b>
<b>7. Anhang.....</b>	<b>128</b>
7.1. PUBLIKATIONSLISTE.....	128
7.1.1. Publikationen.....	128
7.1.2. Posterbeiträge.....	129
7.2. DANKSAGUNG.....	130
7.3. LEBENSLAUF.....	132
7.4. EIDESSTATTLICHE SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG .....	134

## Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic Force Microscopy
AGE	Anhydroglucopyranoseeinheit(en)
AS	Ameisensäure
BL	Baumwoll-Linters
[C <sub>2</sub> mim]Cl	1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid
[C <sub>2</sub> mim][OAc]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat
[C <sub>4</sub> mim]Cl	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Nbz(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>3</sub> ]Cl	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Nbz(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>3</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid Dihydrat
CDCl <sub>3</sub>	deutertes Chloroform
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
[CH <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ][HCOO]	Triethylmethylammoniumformiat
CMC	Carboxymethylcellulose(n)
Cuen	Cu <sup>2+</sup> /Ethyldiamin/H <sub>2</sub> O
d.h.	das heißt
DMAc	<i>N,N'</i> -Dimethylacetamid
DMAP	4-( <i>N,N</i> )-Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	deutertes Dimethylsulfoxid
DP	durchschnittlicher Polymerisationsgrad
DS	durchschnittlicher Substitutionsgrad
EA	Elementaranalyse
EDA-Konzept	Elektronen-Donor-Akzeptor-Konzept
EO	Ethylenoxid
ESI-MS	Elektrospray-Ionisation-Massenspektroskopie
FSZ	Fichtensulfitzellstoff

FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
GC/FID	Gas Chromatography/Flame Ionization Detector
GLC/MS	Gas Liquid Chromatography/Mass Spectroscopy
GPC	Gelpermeationschromatographie
HEC	Hydroxyethylcellulose(n)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan
HPC	Hydroxypropylcellulose(n)
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
ibid.	ibidem (lat.) = eben da; die Quelle, die bereits kurz zuvor genannt wurde
IF	Ionische Flüssigkeiten(en)
IR	Infrarotspektroskopie
$K_n$	Gerätekonstante
KOAc	Kaliumacetat
LB	Langmuir-Blodgett
LiCl	Lithiumchlorid
MC	Mikrokristalline Cellulose
Mg(OAc) <sub>2</sub>	Magenesiumacetat
MI	1-Methyl-1 <i>H</i> -imidazol
MS	molekularer Substitutionsgrad
$M_w$	mittlere Molmasse des Gewichtmittels
[ $\eta$ ]	Grenzviskosität
$\eta_{rel}$	relative Viskosität
NMMNO·H <sub>2</sub> O	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid Monohydrat
NMR	Kernmagnetresonanzspektroskopie
NIR	Nahes Infrarot
Nr.	Nummer
p	Druck



PDI	Polydispersitätsindex
PO	Propylenoxid
PSDA	Particle Size Distribution Analyzer
REM	Rasterelektronenmikroskopie
t	Zeit
T	Temperatur
TBAF·3H <sub>2</sub> O	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid Trihydrat
TMSC	Trimethylsilylcellulose(n)
Upm	Umdrehungen pro Minute

## Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 2.1. Schematische Darstellung des Aufbaus von cellulosehaltigen Pflanzenteilen...	16
Abbildung 2.2. Molekulare Struktur von Cellulose .....	17
Abbildung 2.3. Intra (rot)- und intermolekulare (blau) Wasserstoffbrückenbindungen nativer Cellulose .....	18
Abbildung 2.4. Zusammenstellung der Cellulosemodifikationen .....	18
Abbildung 2.5. Einteilung der Lösemittelsysteme für Cellulose (neu entworfen von Heinze und Koschella) .....	21
Abbildung 2.6. Übergangsstruktur von Cellulose/DMAc/LiCl-Lösung (neu entworfen von Morgenstern et al. <sup>20</sup> ).....	22
Abbildung 2.7. <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von gelöster Cellulose in DMSO-d <sub>6</sub> /TBAF·3H <sub>2</sub> O <sup>22</sup> .....	23
Abbildung 2.8. Elektronen-Donor-Akzeptor-Konzept für Celluloselösemittel (neu entworfen von Philipp et al. <sup>28</sup> ).....	25
Abbildung 2.9. Mechanismus der Auflösung von nativen Cellulosefasern (neu entworfen nach Cuissinat und Navard <sup>33</sup> ) .....	27
Abbildung 2.10. Unterschiede zwischen Ionischen Lösungen und Ionischen Flüssigkeiten <sup>34</sup> ...	27
Abbildung 2.11. Syntheseweg von 1,3-dialkylimidazoliumbasierenden Ionischen Flüssigkeiten (neu entworfen von Stark und Seddon <sup>34</sup> ) .....	29
Abbildung 2.12. Synthese von halogenfreien Ionischen Flüssigkeiten <sup>34</sup> .....	29
Abbildung 2.13. Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystem in 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (neu entworfen von Dong et al. <sup>45</sup> ).....	31
Abbildung 2.14. Auswahl verschiedener Ionischer Flüssigkeiten als Celluloselösemittel .....	33
Abbildung 2.15. Mikroskopische Aufnahmen von Bakterienzellulose (BC). Native BC (1), nach Kontakt mit 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (2), nach 5 min (3), nach 10 min (4), nach 15 min (5), nach vollständiger Auflösung innerhalb von 20 min (6) <sup>56</sup> .....	34
Abbildung 2.16. Konzept zur Struktur von Cellulose in 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid <sup>62</sup> .....	35
Abbildung 2.17. Anwendungsgebiete von Celluloseethern.....	37
Abbildung 2.18. Nucleophile Ringöffnung von Oxiranen (Nucleophil Nu, Alkohol ROH) .....	38
Abbildung 2.19. Elektrophile Ringöffnung von Epoxiden (Elektrophil E, Alkohol ROH) .....	38
Abbildung 2.20. Hydroxyalkylierung .....	39
Abbildung 2.21. Hydroxyalkylierung von Cellulose .....	39
Abbildung 2.22. Carboxymethylierung von Cellulose .....	43
Abbildung 2.23. Reaktive Mikrostruktur von Cellulose an einem NaOH-Partikel .....	44
Abbildung 3.1. Nebenreaktion von imidazoliumbasierenden IF in Gegenwart von starken Basen. ....	48
Abbildung 3.2. Schematische Darstellung der Synthese von ammoniumbasierenden IF. ....	49

Abbildung 3.3. Lichtmikroskopische Aufnahme einer Triethylmethylammoniumformiat/Cellulose-Lösung .....	51
Abbildung 3.4 IR-Spektrum von $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$ .....	52
Abbildung 3.5. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$ in $\text{DMSO-}d_6$ .....	52
Abbildung 3.6. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$ in $\text{DMSO-}d_6$ .....	53
Abbildung 3.7. Polarisationsmikroskopaufnahme zur Auflösung einer Cellulosefaser (DP 748) in $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$ .....	53
Abbildung 3.9. IR-Spektrum von regenerierter Cellulose aus $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$ .....	55
Abbildung 3.10. REM-Aufnahmen einer Cellulosemembran aus $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$ .....	56
Abbildung 3.11. IR-Spektrum von Carboxymethylcellulose ( <b>9</b> ) mit einem DS 1,55 .....	58
Abbildung 3.12. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von CMC nach Depolymerisation in 25 %iger $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ .....	59
Abbildung 3.13. Molfraktionen von Glucose (berechnet: —, gefunden: ■), Mono-O-carboxymethylglucose (berechnet: —, gefunden: ●), Di-O-carboxymethylglucose (berechnet: —, gefunden: ▲) und 2,3,6-Tri-O-carboxymethylglucose (berechnet: —, gefunden: ▼) der hydrolytisch abgebauten CMC ( <b>9-13</b> ) .....	60
Abbildung 3.14. Vergleich der $^1\text{H}$ - (a und b) und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (c und d) von $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$ vor (unten) und nach der Carboxymylierung (oben) .....	61
Abbildung 3.15. Druckverlauf im Reaktionssystem bei der Hydroxyethylierung von Fichtensulfitzellstoff ( <b>23</b> ) und Baumwoll-Linters ( <b>24</b> ) in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ .....	64
Abbildung 3.16. $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von a) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ und b) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ mit Propylenoxid nach 3 h Reaktionszeit in $\text{DMSO-}d_6$ .....	68
Abbildung 3.17. HMQC von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ und Propylenoxid nach 3 h Reaktionszeit im Koaxialrohr und $\text{DMSO-}d_6$ als Referenz .....	68
Abbildung 3.18. $^{13}\text{C}$ -DEPT-135-NMR-Spektrum von HPC ( <b>25</b> , MS 0,85) in $\text{DMSO-}d_6$ bei 70 °C .....	70
Abbildung 3.19. IR-Spektrum von a) HPC <b>19</b> (MS 1,34) und b) HPC <b>19</b> nach vollständiger Peracetylierung .....	71
Abbildung 3.20. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der peracetylierten HPC ( <b>19</b> , MS 1,34) in $\text{DMSO-}d_6$ bei 30 °C .....	72
Abbildung 3.21. Statistische Bewertung von HPC <b>he</b> und <b>19</b> Monomerdaten und deren Vergleich mit den Spurlin- und Reuben-Modell .....	74
Abbildung 3.22. Gelpermeationschromatogramm von HPC <b>he</b> und <b>19</b> .....	77
Abbildung 3.23. AFM-Aufnahmen von wässriger und anschließend getrockneter HPC <b>19</b> -Lösung (links) und HPC <b>he</b> -Lösung (rechts) .....	78
Abbildung 3.24. Viskosität der Emulsionslösungen bei der Herstellung von Polyvinylacetat unter Verwendung verschiedener Hydroxyalkylcellulosen (HPC <i>hom.</i> = Hydroxypropylcellulose in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ hergestellt, HPC <i>het.</i> = heterogen mit NaOH	

hergestellt, Tylose E807006 = industriell hergestellte Hydroxyethylcellulose, HPC hom. <sub>fit</sub> und HPC het. <sub>fit</sub> = Emulsionspolymerisation unter Verwendung einer geringeren Menge des nichtionischen Emulgators) .....	79
Abbildung 3.25. Partikelgrößenverteilung der Polyvinylacetatemulsion unter Verwendung verschiedener Schutzkolloide bei der Herstellung (HPC hom. = Hydroxypropylcellulose in [C <sub>2</sub> mim][OAc] hergestellt, HPC het. = heterogen mit NaOH hergestellt, Tylose E807006 = industriell hergestellte Hydroxyethylcellulose, HPC hom. <sub>fit</sub> und HPC het. <sub>fit</sub> = Emulsionspolymerisation unter Verwendung einer geringeren Menge des nichtionischen Emulgators).....	80
Abbildung 3.26. Schematische Darstellung der Synthese von Trimethylsilylcellulose.....	80
Abbildung 3.27. Einfluss der Reagenzmenge auf die Trimethylsilylierung von Cellulose in [C <sub>2</sub> mim][OAc] (1 h, 80°C).....	83
Abbildung 3.28. Trimethylsilylierung von Cellulose in [C <sub>2</sub> mim][OAc] in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (AGE/HMDS 1/3, 1 h).....	84
Abbildung 3.29. <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von TMSC (51, DS 0,43) in DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , R stellt Trimethylsilyleinheit oder -H entsprechend des DS-Wertes dar .....	87
Abbildung 3.30. IR-Spektren von a) TMSC mit DS 2,67 (40) und b) peracetylierter TMSC (DS <sub>TMS</sub> 2,67 und DS <sub>Acetyl</sub> 0,33) .....	87
Abbildung 3.31. <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von peracetylierter TMSC 14 (DS <sub>TMS</sub> 0,43, DS <sub>Acetyl</sub> 2,57) in CDCl <sub>3</sub> , R stellt TMS- oder Acetyleinheit entsprechend der DS-Werte dar .....	88
Abbildung 3.32. Schmelzprozess einer hochsubstituierten TMSC (DS 2,89) bei 273°C .....	89
Abbildung 3.33. <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von a) kommerziell erhältliches [C <sub>2</sub> mim][OAc] und b) nach der Silylierung wiedergewonnenes [C <sub>2</sub> mim][OAc].....	90
Abbildung 3.34. Schematische Darstellung zur Partikelherstellung mittels Dialyse .....	91
Abbildung 3.35. IR-Spektren a) von TMSC mit DS 1,94 und b) von Cellulosepartikeln hergestellt aus TMSC mittels Dialyse.....	92
Abbildung 3.36. REM-Aufnahmen von Cellulosepartikeln, hergestellt aus a) TMSC mit DS 1,85 und b) TMSC mit DS 1,94 mittels Dialyse .....	93
Abbildung 3.37. a) AFM-Aufnahme von Cellulosepartikeln, hergestellt aus TMSC mit DS 1,94 und b) deren Oberflächenprofil .....	94
Abbildung 3.38. Größenverteilung von Cellulosepartikeln, hergestellt aus TMSC mit einem DS 1,94 .....	94
Abbildung 3.39. Nachweis zur spezifischen Anlagerung von Lysozym an Cellulosepartikeln.	96
Abbildung 5.1. Verwendeter Reaktor für die Hydroxyalkylierung.....	103
Tabelle 2.1. Größenangaben der morphologischen Einheiten von Cellulose .....	19
Tabelle 2.2. Überblick über Löslichkeiten mikrokristalliner Cellulose in imidazoliumbasierenden Ionischen Flüssigkeiten (in wt.-%, neu entworfen nach Vitz et al. <sup>58</sup> ). 34	

Tabelle 3.1. Eigenschaften von Triethylmethylammonium- ( $[\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_3]_3$ ) und Tributylmethylammonium- ( $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ ) basierenden Salzschnmelzen .....	50
Tabelle 3.2. Ergebnisse der Carboxymethylierung von Cellulose bei 80°C in ammoniumbasierenden Salzschnmelzen und Ionischen Flüssigkeiten (AGE/Natriummonochloracetat/NaOH 1/10/20) .....	57
Tabelle 3.3. Ergebnisse zur Hydroxyalkylierung in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ (80°C, 19 h) .....	63
Tabelle 3.4. Hydroxypropylierung von Fichtensulfitzellstoff in Abhängigkeit von der Cellulosekonzentration und vom Co-Solvenz in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ (Molverhältnis von AGE/PO 1/40, 80 °C, 19 h) .....	65
Table 3.5. Ergebnisse zur Veretherung von Cellulose mit Propylenoxid (PO) in Abhängigkeit von der eingesetzten Ionischen Flüssigkeit (IF) und vom Katalysator (bei 80°C, 4 wt.-% Cellulose in der Reaktionslösung) .....	67
Tabelle 3.6. Vergleich von Substitutionsmuster, Molekulargewicht und Grenzviskosität heterogen und homogen hergestellter HPC.....	73
Tabelle 3.7. Partikelgröße und Koagulumgehalt der Polyvinylacetatemulsion unter Verwendung verschiedener Schutzkolloide bei der Herstellung (HPC hom. = Hydroxypropylcellulose in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ hergestellt, HPC het. = heterogen mit NaOH hergestellt, Tylose E807006 = industriell hergestellte Hydroxyethylcellulose) .....	80
Tabelle 3.8. Bedingungen und Ergebnisse der Trimethylsilylierung von Cellulose in verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Molverhältnis (1 h, 80°C).....	82
Tabelle 3.9. Einfluss von Chloroform auf die Effektivität der Trimethylsilylierung von Cellulose mit HMDS in Ionischen Flüssigkeiten (1 h, 80°C) .....	85
Tabelle 3.10. Einfluss von 1-Methyl-1H-imidazol (MI) auf den DS von Trimethylsilylcellulose (1 h, 80°C) .....	86
Tabelle 3.11. Cellulosepartikelgrößen hergestellt aus unterschiedlich hoch substituierten TMSC .....	93
Tabelle 4.1. Verwendete Chemikalien zur Herstellung von Polyvinylacetat nach Vorschrift von ShinEtsu/SE Tylose GmbH & Co. KG .....	109

## **1. Einleitung**

Nachwachsende, biologisch abbaubare und biokompatible Rohstoffe wie Cellulose bieten die Möglichkeit herkömmlich verwendete, petrochemische Ausgangsmaterialien für die Herstellung vielfältiger Alltagsprodukte zu ersetzen. Holz ist der Hauptlieferant für Cellulose und wird neben dem üblichen Einsatz als Energiequelle und Material in der Möbelproduktion auch zur Papierherstellung eingesetzt. Durch Veredelungsverfahren können aus Cellulose diverse Produkte mit unterschiedlichsten Eigenschaften synthetisiert werden, für die sich folglich vielfältige Einsatzmöglichkeiten eröffnen.

Mit einer weltweiten Produktion von einer halben Million Tonnen spielen Celluloseether aufgrund ihrer vielseitigen Anwendungen als Verdicker, Kleber, Binde- und Dispergiermittel, Wasserrückhaltemittel, Schutzkolloide oder Stabilisatoren eine wichtige Rolle. Die industrielle Herstellung dieser Ether erfolgt im Allgemeinen über einen heterogenen Reaktionsverlauf, bei dem die Cellulose im Reaktionsmedium suspendiert vorliegt und mit Reagenzien umgesetzt wird. Zudem werden in der Celluloseforschung alternative Reaktionsmedien eingesetzt, bei denen die Cellulose gelöst ist. Das Polymer ist aufgrund der komplexen Struktur und dem ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungssystem um die Polyglucanketten in Wasser und in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Um ein Lösen der Cellulose zu ermöglichen, ist das Aufbrechen dieses hoch organisierten Bindungssystems erforderlich. Angesichts dieser hohen Anforderung ist die Anzahl der eingesetzten Celluloselösemittel im industriellen Sektor begrenzt. Folglich ist die Suche nach neuen Lösemitteln und Reaktionsmedien in der Forschungslandschaft bis zum heutigen Zeitpunkt ein intensiv bearbeitetes Gebiet.

Seit 2002 sind Ionische Flüssigkeiten (IF) als neue Lösemittel für Cellulose wieder zurück in den Fokus der Forschung gelangt. Ihre spezifischen Eigenschaften ermöglichen ein effizientes Lösen des Biopolymers und stellen zudem ein sehr geeignetes Reaktionsmedium für Veresterungen dar. Der Einsatz von IF bei Veretherungsreaktionen von Cellulose wurde hingegen nur

wenig untersucht.

Ziel der Arbeit ist es Veretherungsreaktionen in diesen neuen Lösemitteln zu studieren und deren katalytischen Eigenschaften zu erforschen. Hierzu werden verschiedene Veretherungsreaktionen an Cellulose wie die Hydroxyalkylierung, die Carboxymethylierung und die Trimethylsilylierung in IF näher untersucht und die erhaltenen Reaktionsprodukte charakterisiert.

Generell wird die Hydroxyalkylierung unter Verwendung von Epoxiden und unter Einsatz von Basen, z.B. Natriumhydroxid (NaOH), zur katalytischen Ringöffnungsreaktion durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit soll diese Veretherung in Abwesenheit von Basen untersucht werden. Diese Reaktionsführung kann das Substitutionsmuster der Cellulose und somit auch die Eigenschaften der Ether beeinflussen. Die auf diesem Weg synthetisierten Celluloseether werden strukturell charakterisiert und deren Eigenschaften mit denen von herkömmlichen, industriell hergestellten Ethern verglichen. Zusätzlich ermöglichen erste Untersuchungen an diesen Reaktionsmedien Aussagen zum Mechanismus der Katalyse von IF bei der Umsetzung von Cellulose mit Epoxiden abzuleiten.

Die Synthese ammoniumbasierender IF als neue Celluloselösemittel stellt ein weiteres Ziel dieser Arbeit dar. Durch die höhere Stabilität gegenüber NaOH sind diese Lösemittel eine geeignete Alternative zu imidazoliumbasierenden IF bei Veretherungsreaktionen. Die IF bzw. Salzschnmelzen werden auf ihr Vermögen Cellulose zu lösen getestet und als Reaktionsmedium für die Carboxymethylierung untersucht.

Ein abschließender Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der homogenen Herstellung von Trimethylsilylethern in IF. Diese Derivate eröffnen sowohl durch ihre Neigung zur Suprastrukturierung als auch durch die Möglichkeit der gezielten Abspaltung der Trimethylsilylgruppen mittels saurer Hydrolyse die Herstellung reiner Cellulosepartikel im Nanometer- bzw. Mikrometerbereich. Durch die atoxischen und biokompatiblen Eigenschaften der Cellulose stellen diese Partikel interessante Materialien für biotechnologische und medizinische Applikationen dar.

## 2. Allgemeiner Teil

### 2.1. Allgemeine Aspekte zur Struktur und Reaktivität von Cellulose

#### 2.1.1. Vorkommen und Struktur

Cellulose ist mengenmäßig das am häufigsten vorkommende Biopolymer. Ihre natürlichen Produzenten, zu denen vor allem Pflanzen zählen, stellen im Durchschnitt jährlich  $10^{11}$ - $10^{12}$  t her. Das Polysaccharid kommt als Strukturbildner in den pflanzlichen Zellwänden besonders bei verholzten Pflanzen vor (siehe Abbildung 2.1). Aber nicht nur Pflanzen, sondern auch Bakterien, z.B. *Acetobacter xylinum*, können Cellulose mit einer fibrillären Struktur generieren.

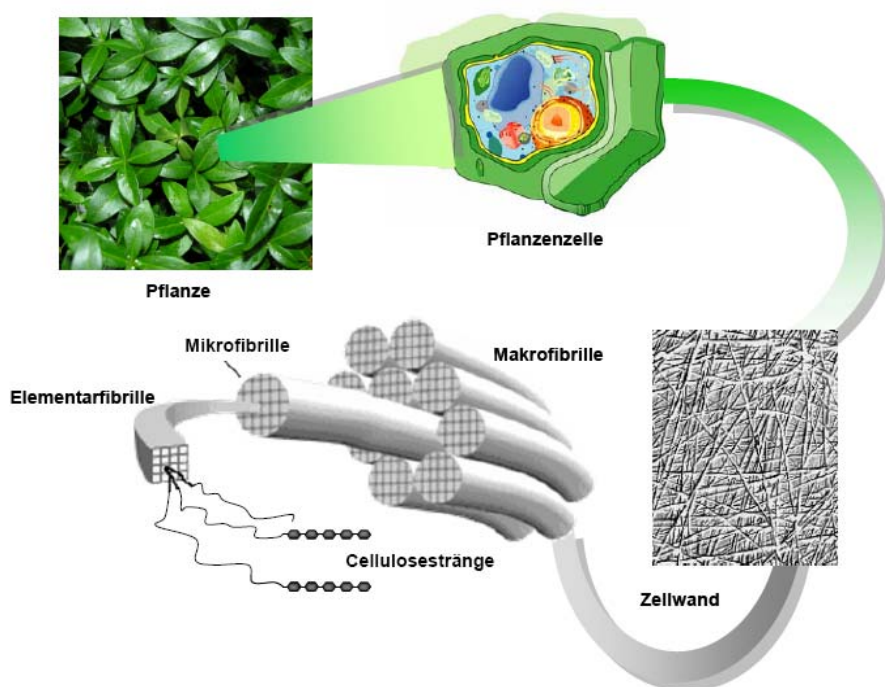


Abbildung 2.1. Schematische Darstellung des Aufbaus von cellulosehaltigen Pflanzenteilen<sup>1</sup>

Die einzigartige Struktur der Cellulose hat einen entscheidenden Einfluss auf ihre makroskopischen Eigenschaften und ihr Verhalten in chemischen Reaktionen. In Abbildung 2.2 ist die molekulare Struktur der Cellulose dargestellt.



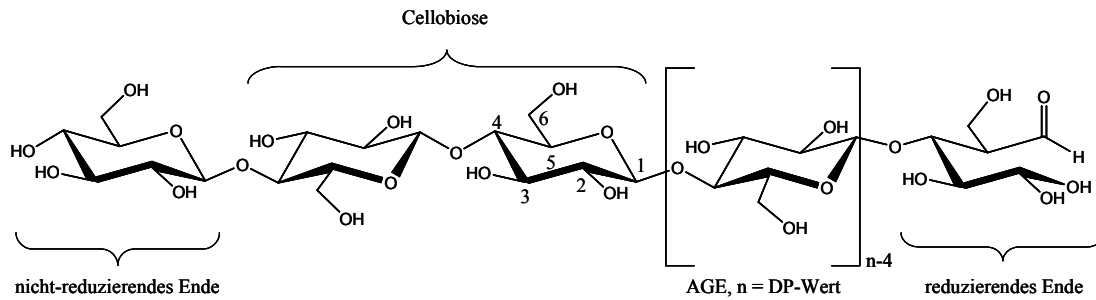


Abbildung 2.2. Molekulare Struktur von Cellulose

Sie besteht aus regio- und enantioselektiv  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) glykosidisch verknüpften D-Anhydroglucopyranoseeinheiten (AGE), wobei die Grundbausteine die energetisch günstige  ${}^4C_1$ -Sesselkonformation einnehmen<sup>2</sup>, und jede zweite AGE entlang der Molekülkette um 180° gedreht ist. Mittels Röntgenstrukturanalysen kann gezeigt werden, dass die Wiederholungseinheit die  $\beta$ -Cellobiose mit 1030 pm und nicht die AGE mit 510 pm ist.<sup>3</sup> Jede AGE besitzt 3 unterschiedlich reaktive Hydroxylgruppen an Position 2, 3 und 6, mit dem typischen Reaktionsverhalten primärer und sekundärer Alkohole. Zusätzlich besitzt die Cellulosekette sowohl ein reduzierendes als auch ein nicht-reduzierendes Ende. Die Größe der Cellulosemoleküle wird mittels des durchschnittlichen Polymerisationsgrades (DP), der über die Molmasse der Cellulosekette (M) und der Anzahl der AGE ( $N_{AGE}$ ) definiert ist ( $DP = M/N_{AGE}$ ), angegeben und ist von der jeweiligen Ressource der Cellulose abhängig. Bei nativen Materialien können DP-Werte bis zu 10.000 erreicht werden und je nach Isolations- und Behandlungsmethode zwischen 200 und 3000 liegen.

Innerhalb einer Cellulosekette sind unter Einbeziehung des Ringsauerstoffatoms intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 1.3, rot) ausgebildet. Die Existenz solcher intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O-3-H und O-5' sowie zwischen O-2-H und O-6' in natürlicher kristalliner Cellulose erhöht die Steifheit der Celluloseketten.<sup>4</sup> Zwischen zwei Cellulosemolekülen werden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O-6-H und O-3'' der gegenüberliegenden Kette ausgebildet (Abbildung 2.3, blau).

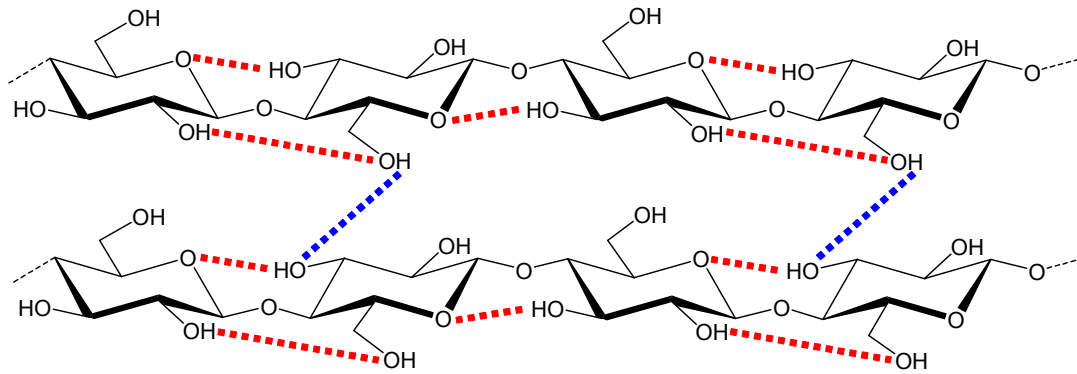


Abbildung 2.3. Intra (rot)- und intermolekulare (blau) Wasserstoffbrückenbindungen nativer Cellulose

Diese Wechselwirkungen führen zu verschiedenen Arten supramolekularer semikristalliner Strukturen. Die supramolekulare Struktur und die Kristallinität der Cellulose bedingen die Unlöslichkeit des Polysaccharids in Wasser und üblichen organischen Lösemitteln. Außerdem beeinflussen sie die Reaktivität des Polymers bei chemischen Umsetzungen.

Cellulose kann in verschiedenen Modifikationen (Cellulose I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub> und IV<sub>II</sub>) vorliegen, wobei die Cellulose I und II die wichtigsten kristallinen Formen darstellen.<sup>5</sup> Bei nativer Cellulose handelt es sich überwiegend um die Modifikation I. Cellulose II wird durch Regenerierung (Ausfällen) von gelöster Cellulose I oder durch Mercerisierung (Quellung in NaOH-Lösung und anschließendes Auswaschen des Quellungsmittels) erhalten. In Abbildung 2.4 sind die Beziehungen der Modifikationen zueinander und die Umwandlungsmethoden dargestellt.

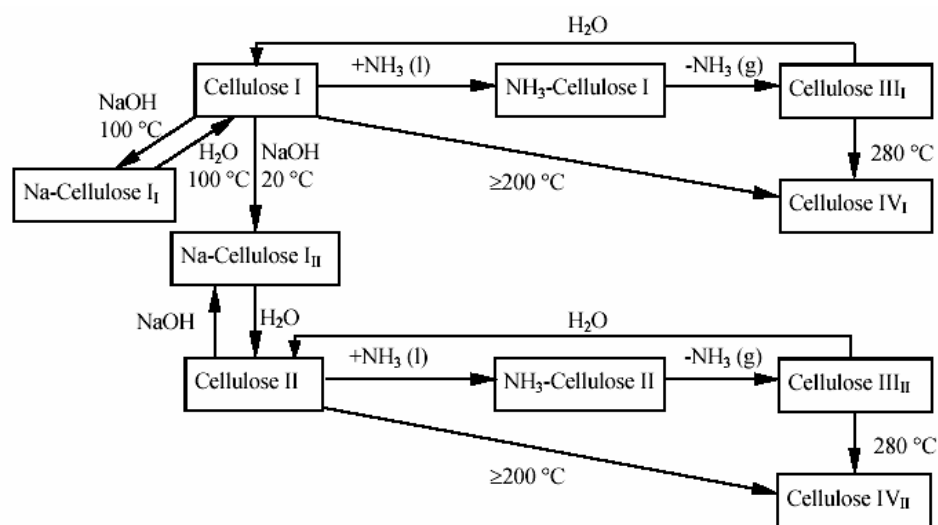


Abbildung 2.4. Zusammenstellung der Cellulosemodifikationen<sup>6</sup>

Aus CP/MAS-<sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen geht hervor, dass native Cellulose eine Mischung aus zwei kristallinen Modifikationen I<sub>α</sub> und I<sub>β</sub> ist.<sup>7</sup> Dabei kommt Cellulose I<sub>α</sub> zu 60-70 % in Cellulosen von Algen und Bakterien vor. Die I<sub>β</sub>-Modifikation wird überwiegend in nativen Holzcellulosen gefunden und weist im Gegensatz zur triklinen Elementarzelle von Cellulose I<sub>α</sub> eine monokline Elementarzelle auf.<sup>8</sup> In Cellulose II sind aufgrund der gauche-trans-Konformation der primären Hydroxylgruppe ausschließlich die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen O-3-H und O-5' und die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen O-6-H und O-2' der benachbarten Cellulosekette existent.

Durch dieses ausgeprägte Netzwerk an Wasserstoffbrückenbindungen aggregieren die Celluloseketten zu hoch geordneten Strukturen, die zur Bildung von so genannten Elementarfibrillen führen (siehe Abbildung 1.1), die die Grundlage der Morphologie des Polymers darstellen. Demzufolge liegen sogar kristalline Bereiche vor.<sup>9</sup> Durch die Zusammenlagerung der Elementarfibrillen werden Mikrofibrillen gebildet, die sich weiter zu Makrofibrillen zusammenlagern und die Cellulosefasern formen. Dabei ist der Größenübergang fließend, da die Literaturwerte leicht abweichend sind. In Tabelle 2.1 sind die Größenangaben zusammengestellt.

*Tabelle 2.1. Größenangaben der morphologischen Einheiten von Cellulose*

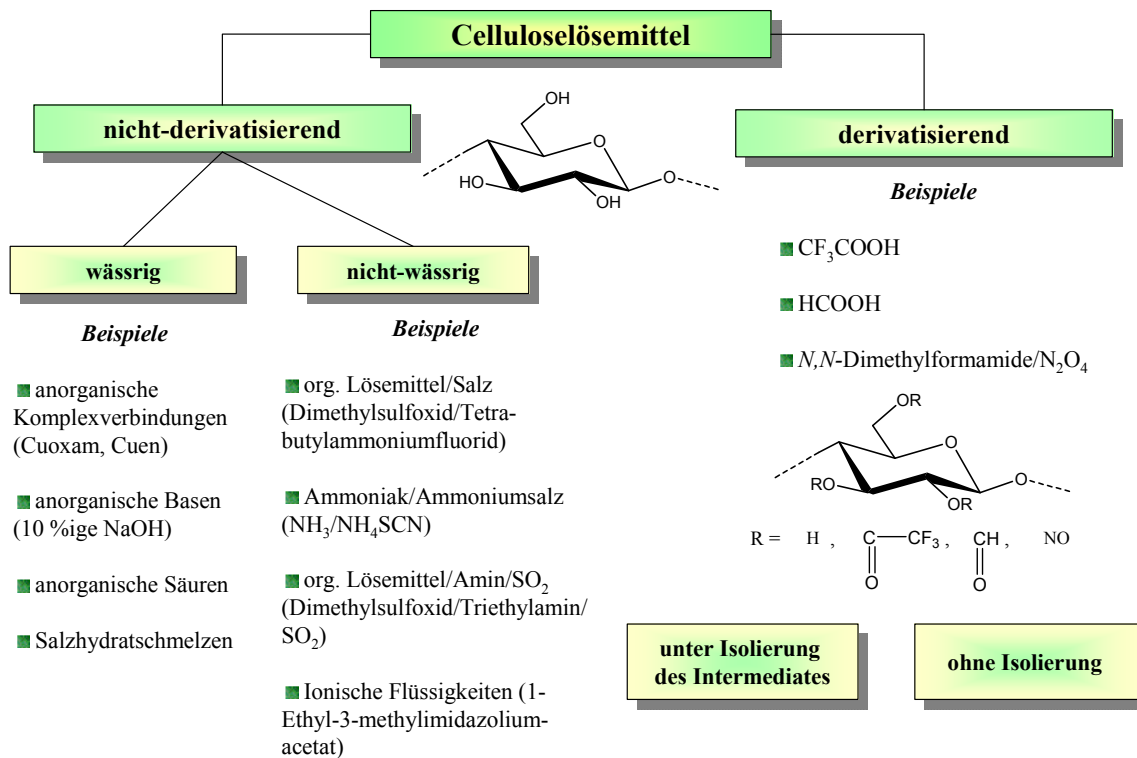
Einheit	Durchmesser
	nm
Elementarfibrille	2-4 <sup>9</sup>
Mikrofibrille	10-95 <sup>10</sup>
Makrofibrille	60-400 <sup>11</sup>

Der beschriebene Aufbau entspricht dem Fransen-Fibrillar-Modell nach Hearle<sup>12</sup>, wobei die Cellulose ein teilkristallines Polymer ist. Die Werte der Kristallinität variieren je nach Herkunft und Behandlung des Cellulosematerials.

## 2.2. Lösemittel für Cellulose

Seit Jahrzehnten ist die Entwicklung von Löseprozessen für Cellulose ein wichtiges Gebiet der Polysaccharidforschung. Das Auflösen von Cellulose ermöglicht die Charakterisierung des Polymers (z.B. Molmassenbestimmung und -Verteilung), die gezielte Umformung zu Produkten wie Regeneratfasern und Perlcellulose und eine homogene chemische Modifizierung zu maßgeschneiderten Cellulosederivaten mit neuen Eigenschaften und Funktionalisierungsmustern. 1846 wurde erstmalig das Lösen von Cellulose nach Behandlung mit Nitriersäure von Christian Friedrich Schönbein und von Rudolf Christian Böttger beschrieben. Dabei entsteht Cellulosenitrat, welches auch unter dem Namen Schießbaumwolle bekannt ist. 1857 wurde von Schweizer das erste wässrige Lösemittelsystem für Cellulose eingeführt.<sup>13</sup> Dieses Schweizer Reagenz, das unter dem Begriff „Cuoxam“ bekannt ist, besteht aus einer ammoniakalischen wässrigen Lösung des Kupfer-(II)-hydroxids der Zusammensetzung  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ . Ein weiterer Meilenstein war die 1934 von Charles Graenacher<sup>14</sup> patentierte Entdeckung von Salzschnmelzen, z.B. Pyridiniumsalze, als Celluloselösemittel. Ein Teil dieser Salze ist heute unter dem Begriff Ionische Flüssigkeiten (IF) bekannt, da ihr Schmelzpunkt kleiner/gleich  $100^\circ\text{C}$  liegt. Für technische Umformungsprozesse wie die Faserherstellung sind die Lösemittelsysteme Natronlauge in Kombination mit Schwefelkohlenstoff ( $\text{NaOH}/\text{CS}_2$ , Viskoseverfahren) und *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid-Monohydrat ( $\text{NMMNO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) einsetzbar.

In der Literatur werden verschiedene Wege zur Systematisierung der Lösemittel diskutiert. Berger et al.<sup>15</sup> und Philipp et al.<sup>16</sup> unterteilen die Lösemittel in derivatisierend und nicht-derivatisierend. In Abbildung 2.5 ist diese Klassifizierung der Lösemittelsysteme für Cellulose veranschaulicht.

Abbildung 2.5. Einteilung der Lösemittelsysteme für Cellulose (neu entworfen von Heinze und Koschella<sup>17</sup>)

### 2.2.1. Derivatisierende Lösemittel

Die Einführung funktioneller Gruppen, z.B. Formiat-Gruppen, durch kovalente Bindungsknüpfung ermöglicht die Generierung organolöslicher Celluloseintermediate. Die vorzugsweise hydrolytisch instabilen Derivate werden *in situ* beispielsweise durch Behandeln mit Ameisensäure gebildet. Neben der direkten Weiterverarbeitung kann man die Intermediate auch isolieren und nach anschließender Auflösung in einem organischen Lösemittel wie Dimethylsulfoxid (DMSO) für Folgereaktionen nutzen. Nach der Umsetzung werden die intermediären Substituenten meist hydrolytisch entfernt.

### 2.2.2. Nicht-derivatisierende Lösemittel

Nicht-derivatisierende Lösemittel lösen Cellulose ausschließlich mittels intermolekularer Wechselwirkungen, ohne dass chemische Bindungen zwischen den Komponenten des Lösemittels und den Hydroxylgruppen des Polysaccharids ausgebildet werden. Untergliedert werden diese Medien in wässrige und nicht-wässrige Systeme. Zu den wässrigen Lösemittelsystemen

gehören anorganische Komplexverbindungen, die z.B. für die Regenerierung von Cellulose aber auch für analytische Untersuchungen (Viskosimetrie) genutzt werden. Aus Studien zum Lösemechanismus verschiedener metallhaltiger komplexierender Lösemittel geht hervor, dass diese weiter in koordinierend und nicht-koordinierend unterteilt werden können.<sup>18</sup> Koordinierende Lösemittel wirken an Position 2 und 3 der deprotonierten Hydroxylgruppen von Cellulose als chelatartiger Ligand.<sup>19</sup>

Eines der wichtigsten nicht-wässrigen, nicht-derivatisierenden Lösemittelsysteme für Cellulose ist die Kombination von *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) mit Lithiumchlorid (LiCl). Auch mit anderen dipolar aprotischen Lösemitteln fungiert LiCl als Celluloselösemittel, z.B. *N,N*-Dimethylformamid (DMF)/LiCl und DMSO/LiCl. Es wird angenommen, dass die Auflösung der Cellulose in DMAc/LiCl darauf basiert, dass ein solventverbrückendes Ionenpaar  $[\text{Li} \cdot \text{DMAc}]^+ \text{Cl}^-$  ausgebildet wird und in der Folge ein Ligandenaustausch resultiert. DMAc wird aus der Koordinationsphäre des Lithiumions durch die Hydroxylgruppen der Cellulose verdrängt und die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen werden aufgelöst (Abbildung 2.6).<sup>20</sup>

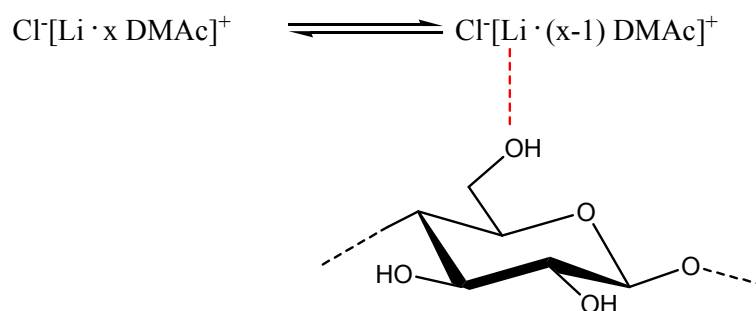


Abbildung 2.6. Übergangsstruktur von Cellulose/DMAc/LiCl-Lösung (neu entworfen von Morgenstern et al.<sup>20</sup>)

Die Instabilität des Komplexes zwischen Salz und Lösemittel ermöglicht einen Austausch zwischen Lösemittel und den Hydroxylgruppen der Cellulose.<sup>21</sup> Durch die Wechselwirkung mit dem Ionenpaar und die hohe Basizität des nicht solvatisierten Anions kann die Aufspaltung des Wasserstoffbrückensystems erfolgen. Der Komplex kann einerseits die Koordination der Hydroxylgruppen ermöglichen, andererseits die räumliche Trennung bereits solvatisierter

Hydroxylgruppen garantieren. Weitere sehr effiziente, nicht-wässrige, nicht-derivatisierende Lösemittel für Cellulose basieren auf Kombinationen von Tetraalkylammoniumsalzen mit dipolar aprotischen Flüssigkeiten. Das im Jahr 2000 entdeckte Lösemittelsystem DMSO mit Zusatz von kommerziellem Tetra-*n*-butylammoniumfluorid Trihydrat (TBAF·3H<sub>2</sub>O) löst Cellulose mit einem DP von 650 bei Raumtemperatur ohne Voraktivierung innerhalb von 15 Minuten ohne kovalente Interaktionen, was mit Hilfe der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie (Abbildung 2.7) belegt werden konnte.<sup>22</sup>

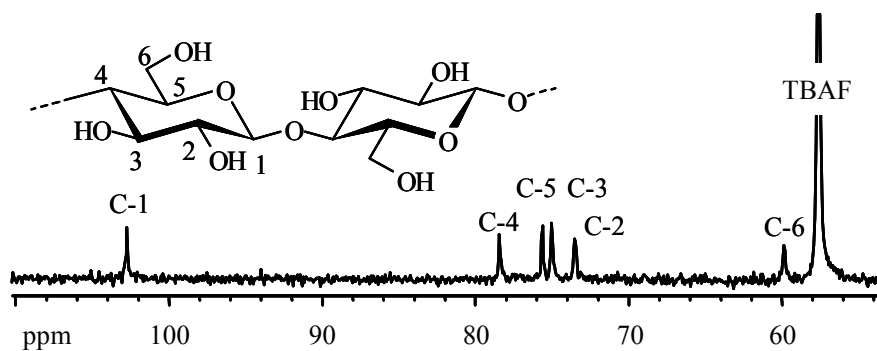


Abbildung 2.7. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von gelöster Cellulose in DMSO-d<sub>6</sub>/TBAF·3H<sub>2</sub>O<sup>22</sup>

Der Lösemechanismus von Cellulose in DMSO/TBAF·3H<sub>2</sub>O ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass das sterisch anspruchsvolle Tetra-*n*-butylammoniumkation vom dipolar aprotischen Lösemittel DMSO besser solvatisiert wird als das kleine Fluoridion. Die freien Fluoridionen bilden mit dem Wasserstoff des Salz-Hydratwassers Wasserstoffbrückenbindungen. Bei Zugabe von Cellulose wird das Hydratwasser um das Fluoridion von den Hydroxylgruppen der Cellulose verdrängt und das Wasserstoffbrückenbindungssystem zwischen den Polyglucanketten aufgebrochen. Dadurch werden die Cellulosestränge voneinander separiert und das Polysaccharid liegt in gelöstem Zustand vor.<sup>23</sup> Durch die Hygroskopie des Salzes kann im Lösemittel eine nichtstöchiometrische Menge an Wasser vorliegen. Dieses Wasser beeinträchtigt die Effektivität der Reaktionen von Cellulose mit hydrolyselabilen Reagenzien, z.B. Essigsäureanhydrid. Durch Verringerung der Salzhydratmenge oder durch nachfolgende destillative

Entfernung des Wassers vom Lösungsmittelsystem kann dieser Effekt reduziert werden. Nach der kompletten Entfernung des Wassers erfolgt aufgrund der Instabilität des Ammoniumsalzes eine rasche E2-Eliminierung, wobei sich das thermisch stabile Bifluoridion  $\text{FHF}^-$  bildet.<sup>24</sup> *In situ* hergestelltes wasserfreies TBAF ist in Kombination mit wasserfreiem DMSO ebenfalls in der Lage Cellulose zu lösen und kann als Medium für die homogene chemische Modifizierung von Cellulose eingesetzt werden.<sup>25</sup> Weiterhin wurden eine Reihe anderer Ammoniumsalze als Zusatz in DMSO als Lösemittel für Cellulose untersucht, wobei Benzyltrimethylammoniumfluorid Monohydrat eine Alternative zu TBAF darstellt.<sup>26</sup>

#### 2.2.4. Lösemechanismen und Löseprozess

In der Literatur werden unter Berücksichtigung nebenvalenter Wechselwirkungen zur Auflösung von Cellulose für nicht-derivatisierende Lösungsmittel drei Modelle diskutiert:

- ◆ Säure-Base-Konzept<sup>27</sup>,
- ◆ Elektronen-Donor-Akzeptor (EDA) Konzept<sup>28</sup> und
- ◆ Konzept „kryptoionischer“ Wasserstoffbrückenkomplexe<sup>15</sup>.

Bei dem Säure-Base-Konzept besitzt die Cellulose einen amphoteren Charakter und weist je nach Umgebung saure oder basische Eigenschaften auf. In Gegenwart von Brønsted-Säuren reagiert die Cellulose als Base, wobei die Ringsauerstoffe und die Sauerstoffatome der Hydroxylgruppen protoniert werden. Weiterhin können die basischen Zentren mit Lewis-Säuren reagieren. In Gegenwart starker Basen fungiert die Cellulose als Säure und interagiert mit den basischen Zentren des Lösemittels. Mit diesem Konzept kann die Auflösung von Cellulose in wässrigen und nicht-wässrigen Lösemitteln beschrieben werden.

Das EDA-Konzept basiert auf der Säure-Base-Definition nach Lewis. So fungieren die Wasserstoffatome der cellulosischen Hydroxylfunktionen als Elektronenakzeptoren und die Sauerstoffatome als Elektronendonatoren. Dabei beschreibt dieses Modell die Wechselwirkung des polaren Lösemittels sowohl



mit den Wasserstoff- und Sauerstoffatomen der Hydroxylgruppen als auch mit den Ringsauerstoffatomen sowie den Brückensauerstoffatomen der Cellulose. Das Lösemittel fungiert als Elektronendonator bzw. -akzeptor. Durch das Aufbrechen der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen wird die Cellulose durch Solvataion der Hydroxylgruppen, wie in Abbildung 2.8 dargestellt, gelöst.

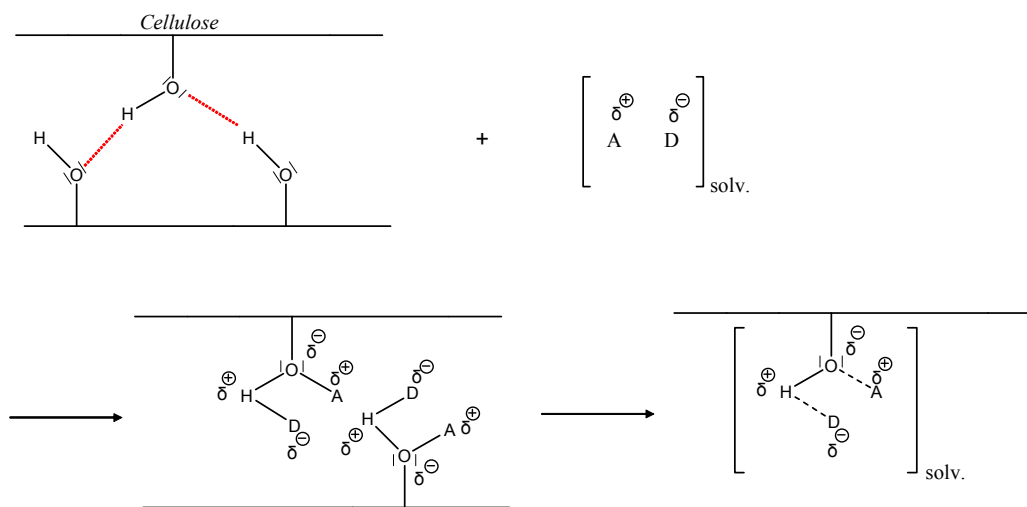


Abbildung 2.8. Elektronen-Donor-Akzeptor-Konzept für Celluloselösemittel (neu entworfen von Philipp et al.<sup>28</sup>)

Die Theorie der „kryptoionischen“ Zustände besagt, dass durch die Kombination von Wasserstoffbrücken- und Säure-Base-Wechselwirkungen zusätzliche Bindungsenergie frei wird. Mit diesem Modell werden die Lösevorgänge nicht-derivatisierender, sauerstoffbasischer Lösemittel für Cellulose erklärt. Der Zustand eines Protons, das in eine Wasserstoffbrücke integriert und mit zwei Protonenakzeptoren ähnlicher Affinität gekoppelt ist, wird dabei als „kryptoionisch“ bezeichnet.

Die Auflösung der Cellulose ist ein komplexer Prozess, der wie bereits gezeigt auf diversen Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und Cellulose beruhen kann. Der Verlauf des Lösevorgangs für Cellulose kann dabei stark von der Superstruktur des Polymers und der Gegenwart von Fremdmolekülen wie Hemicellulose beeinflusst werden. Mit dem Eindringen der Lösemittelmoleküle durch das Porensystem werden über interfibrillare Hohlräume der

Cellulosestruktur die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen gelockert. Für das Auflösen der Cellulose ist das Aufbrechen vor allem der intermolekularen Wasserstoffbrücke O-6—H und O-3'' notwendig, wodurch die Hydroxylgruppen durch die Lösemittelmoleküle solvatisiert werden.<sup>29</sup> Danach erfolgt der Transport solvatisierter Cellulosemoleküle bzw. verschiedener Celluloseaggregate. Eine Voraktivierung der Cellulose wird erforderlich, wenn deren Auflösung nicht über eine Quellung, sondern nur durch Eindringen der Lösemittelmoleküle über das Porensystem und über Hohlräume erfolgt.<sup>30</sup>

Die Auflösung von Polymeren führt im Idealfall zu einzelnen Polymerketten, d.h. zu molekular dispers gelösten Makromolekülen. In stark verdünnten molekular dispersen Polymerlösungen kommen keine Wechselwirkungen zwischen den Ketten vor. Oberhalb der so genannten Überlappungskonzentration beginnen sich die Ketten zu verhaken und Assoziate zu bilden, die ein Netzwerk formen.<sup>31</sup>

Grundlegende Untersuchungen zu Löseprozessen von Polymeren und der Bildung von Oberflächenschichten wurden von Überreiter<sup>32</sup> begonnen und von Navard und Cuissinat<sup>33</sup> am Beispiel nativer Cellulosefasern weitergeführt. Dabei wurde das Phänomen der so genannten „Balloon“-Bildung beobachtet, welches zwischen Quellung und Auflösung einer Faser auftritt. In Abhängigkeit vom Lösemittel scheinen Cellulosefasern verschiedener Herkunft vergleichbare Lösemechanismen aufzuweisen (Abbildung 2.9). Wird beispielsweise NMMNO·H<sub>2</sub>O zu einer Cellulosefaser gegeben, werden an bestimmten Zonen der Faser „Balloons“ gebildet (Phase 1). Das anschließende Eindiffundieren von NMMNO·H<sub>2</sub>O ins Innere der Blase führt schließlich zum Zerplatzen und die flüssige Phase im Inneren tritt rapide aus (Phase 2). In Phase 3 werden die nicht gequollenen Teile der Faser ohne Quellung aufgelöst, wobei kein „Balloon“-Effekt beobachtet wird. Abschließend erfolgt die Auflösung der restlichen „Balloon“-Membranen (Phase 4).

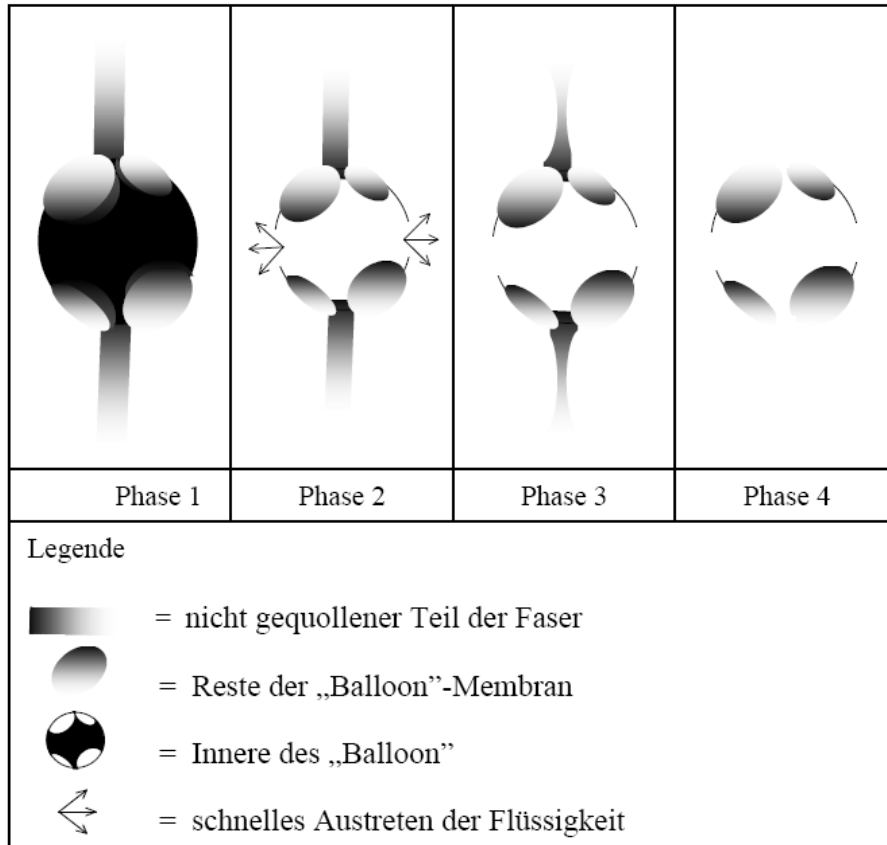


Abbildung. 2.9. Mechanismus der Auflösung von nativen Cellulosefasern (neu entworfen nach Cuissinat und Navard<sup>33</sup>)

## 2.2.4. Ionische Flüssigkeiten

Unter einer „Ionischen Flüssigkeit (IF)“ versteht man laut Definition eine Flüssigkeit, die ausschließlich aus Ionen besteht und keine Salzlösung aus ungeladenen Lösemittelmolekülen und dissoziierten Salzen darstellt (Abbildung 2.10).<sup>34</sup>

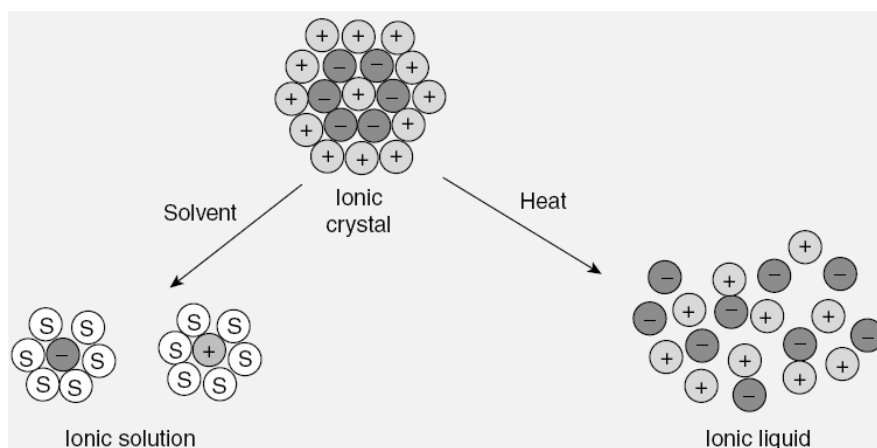


Abbildung 2.10. Unterschiede zwischen Ionischen Lösungen und Ionischen Flüssigkeiten<sup>34</sup>

Diese Salze weisen einen Schmelzpunkt  $\leq 100^\circ\text{C}$  auf und grenzen sich somit von den hochschmelzenden und hochviskosen Salzschnmelzen ab.<sup>35</sup> Bereits 1914 beschäftigten sich erste Arbeiten mit der Synthese von IF, im Speziellen mit Ethylammoniumnitrat.<sup>36</sup> Neben ihrem Einsatz als neue Reaktionsmedien und Katalysatoren für organische Reaktionen, z.B. Friedel-Crafts-Katalysatoren<sup>37</sup>, werden sie auch als Lösemittel für homogene Übergangsmetallkatalysatoren<sup>38</sup> beschrieben. Im Jahr 2002 gewannen IF als Lösemittel immer mehr Aufmerksamkeit in der Celluloseforschung.

#### 2.2.4.1. Synthesewege für Ionische Flüssigkeiten

Die Herstellung dieser Salze kann über verschiedene Synthesewege erfolgen. Durch Quarternisierung beispielsweise von 1-Methylimidazol (MI) wird das Kation generiert (Menschutkin-Reaktion). Durch die Wahl des Alkylierungsreagenzes kann das entsprechende Anion in die IF eingeführt werden. Die so erhaltenen IF werden als „IF erster Generation“ bezeichnet. Sie sind stark hygroskopisch und partiell auch hydrolyseempfindlich. Kann durch diese Synthese die gewünschte IF nicht hergestellt werden, so findet eine weitere Umsetzung statt („IF zweiter Generation“). Durch Ionenaustausch (durch Zugabe eines Metallsalzes und anschließendes Ausfällen) oder durch Behandlung mit einer Lewis-Säure im Überschuss können neue IF erzeugt werden.

Auch eine „dritte Generation“ von IF, die unkonventionelle chemische Funktionen (Carboxymethyl-, Allyl-, Hydroxyl- und Aminogruppen) tragen, wurde bereits erfolgreich für spezielle Anwendungsgebiete synthetisiert. Ein vereinfachter Syntheseweg für 1,3-dialkylimidazoliumbasierende IF ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Die Herstellung von halogenfreien IF kann über Trifluoracetate durch kontinuierlichen Austausch mit der korrespondierenden Säure HX erreicht werden (Abbildung 2.12).<sup>39</sup>

Weiterhin können durch den Umsatz von Carbenen, z.B. 1-Butyl-3-methylimidazol-2-yliden mit Carbonsäuren, entsprechende IF generiert werden.<sup>40</sup>

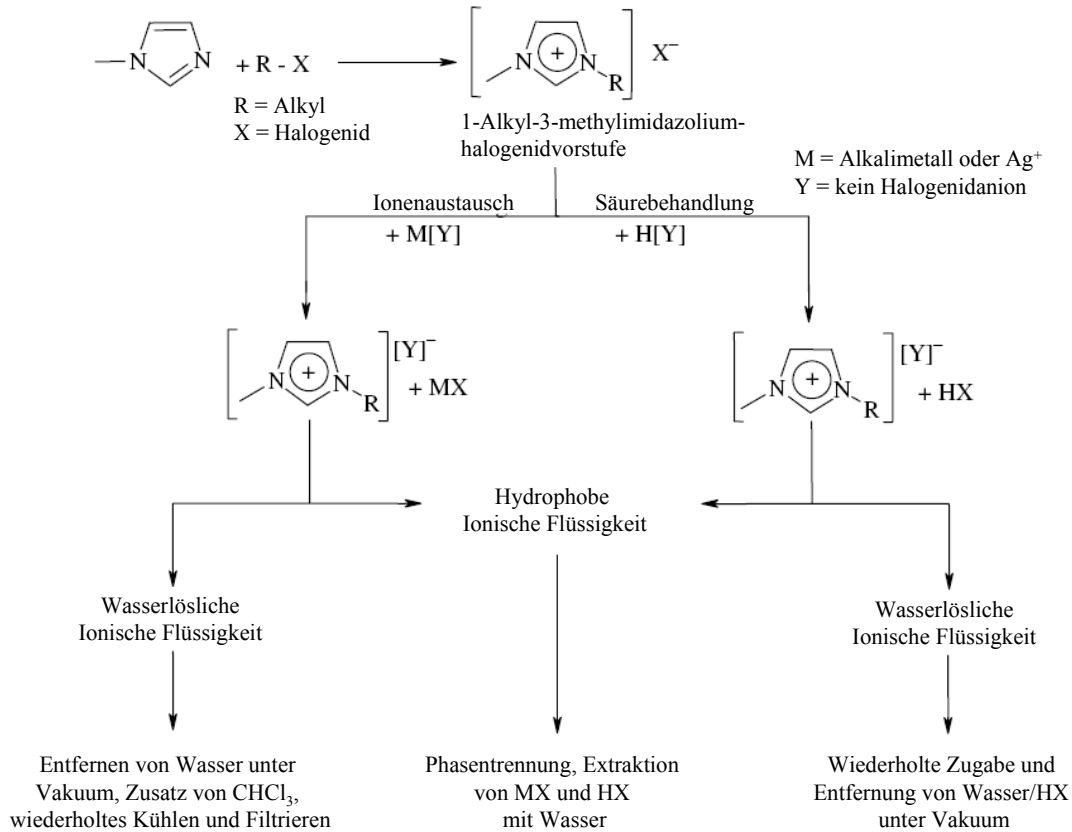


Abbildung 2.11. Syntheseweg von 1,3-dialkylimidazoliumbasierenden Ionischen Flüssigkeiten (neuentworfen von Stark und Seddon<sup>34</sup>)

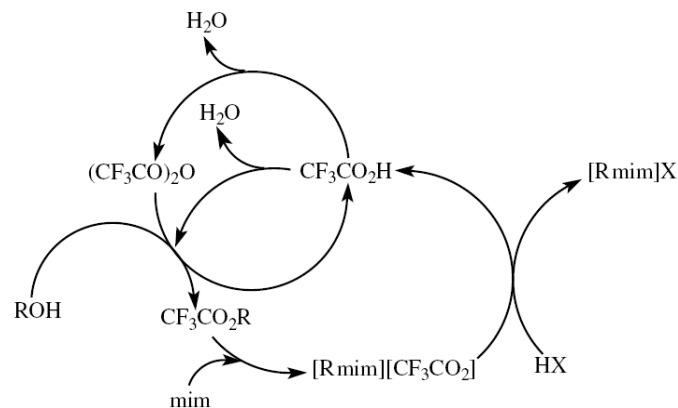


Abbildung 2.12. Synthese von halogenfreien Ionischen Flüssigkeiten<sup>34</sup>

In Abhängigkeit vom Syntheseweg ist das Auftreten von Verunreinigungen wie z.B. Wasser, MI, Alkylhalogenide oder nach Metathese von Halogenidionen möglich, die sich jedoch durch adäquate Analysemethoden feststellen lassen. So kann der Gehalt an Wasser mittels der Karl-Fischer-Titration, der zyklischen Voltametrie<sup>41</sup> oder mittels Nah-IR-Spektroskopie<sup>42</sup> bestimmt werden.

### 2.2.4.2. Physikalische und chemische Eigenschaften

Durch die Wahl von Kation und Anion können die Eigenschaften der IF entsprechend verändert und auf die jeweiligen Anwendungsgebiete angepasst werden. Die Erniedrigung des Schmelzpunktes dieser Salze kann durch hohe Asymmetrie, geringe intermolekulare Wechselwirkungen und eine gute Ladungsverteilung des Kations eingestellt werden.<sup>43</sup> Die Vergrößerung des Anions führt bei gleicher Ladung zur Senkung des Schmelzpunktes.

Neben dem Schmelzpunkt, der ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung der IF ist, besitzen die IF einen geringen Dampfdruck, was ihr Recycling erleichtert und das gewöhnlich auftretende „Gasen“ von Lösungsmitteln vermeidet. Aus diesem Grund werden diese Lösemittel auch als „Green Solvents“ bezeichnet.

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die thermische Stabilität, die z.B. für die industrielle Anwendung eine maßgebliche Rolle spielt. So bleiben imidazolium-basierende IF bei Temperaturen von bis zu 400°C stabil.<sup>44</sup> Wie am Beispiel des 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorids ([C<sub>2</sub>mim]Cl) gezeigt, fungiert das Chlorid-anion als Base und ist nicht „nackt“ sondern durch Wasserstoffbrückenbindungen zu H-2 und H-4 des Imidazoliumkations „solvatisiert“ (Abbildung 2.13).<sup>45</sup> Im Gegensatz dazu neigen viele ammoniumbasierende IF (je nach Siedepunkt des Amins und der Säure) bereits bei Raumtemperatur über Umalkylierungsreaktionen und Dealkylierungsreaktionen zur Zersetzung.<sup>46</sup>

Die chemische Beständigkeit muss für weitere Anwendungsgebiete beachtet werden. Aufgrund der CH-aciden C-2 Position des Imidazoliumrings können sich in Gegenwart von starken Basen Carbene<sup>47</sup> ausbilden. Diese Nebenreaktion kann durch geeignete Blockierung in Form einer Methylierung der C-2-Position eines 1-Alkyl-3-methylimidazoliumkations unterbunden werden. IF werden oft als inerte Reaktionsmedien bezeichnet. Sie können jedoch für gewisse Reaktionen auch als Reagenzien fungieren. Dies sollte für entsprechende Einsatzgebiete berücksichtigt werden.<sup>48</sup>

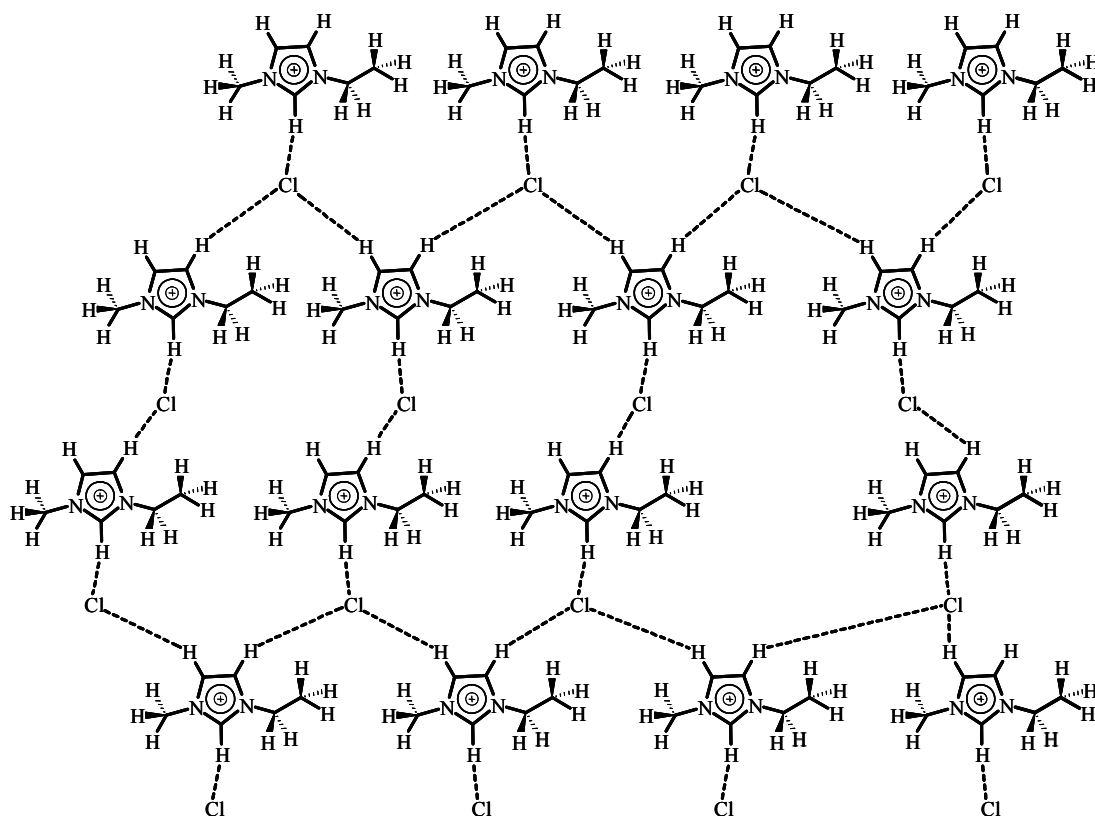


Abbildung 2.13. Schematische Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystem in 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (neu entworfen von Dong et al.<sup>45</sup>)

Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und die Stärke der van-der-Waals-Wechselwirkungen bestimmen entscheidend die Viskosität.<sup>49</sup> IF weisen oft hohe Viskositäten auf, welche aber durch geringe Temperaturerhöhung<sup>50</sup> oder durch Zugabe von Co-Solventien<sup>51</sup> erniedrigt werden können. Weiterhin sind über die Wahl des Kations bzw. des Anions die Löslichkeit, die Solvatationsstärke, die Dichte, die Acidität und die Koordinationsfähigkeit der IF variierbar. Die koordinativen Eigenschaften werden jedoch vorwiegend von der Basizität des Anions geprägt.<sup>52</sup>

Es wird deutlich, dass die IF vielseitig einsetzbar sind und hervorragend an den jeweiligen Anwendungsbereich bzw. an die entsprechende Problemstellung in der Synthesechemie angepasst werden können. Aus diesem Grund werden die IF auch unter dem Begriff „Designer-Solvents“ geführt.<sup>43a</sup>

### 2.2.4.3. Ionische Flüssigkeiten in der Cellulosechemie

Im Jahr 2002 erkannten Swatloski und Kollegen das Potential von IF als Celluloselösemittel, im Besonderen für Regenerierungsprozesse von Cellulose. Diese Arbeiten waren der Ausgangspunkt für eine Vielzahl neuer Entwicklungen, die auf der Anwendung dieser Salzschnmelzen in der Polysaccharidchemie basieren.<sup>53</sup> Bereits 1934 wurde das Lösen von Cellulose in organischen Salzschnmelzen, speziell *N*-Alkylpyridiniumsalze, durch Graenacher beschrieben. Arbeiten zur homogenen Funktionalisierung von Cellulose in *N*-Ethylpyridiniumchlorid unter Zusatz schmelzpunkterniedrigender Substanzen wie Pyridin wurden von Husemann und Mitarbeitern 1960 an der Universität Freiburg durchgeführt.<sup>54</sup> Anorganische Salzhydratschnmelzen, wie  $\text{LiCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , zeigen strukturelle Analogien, wobei das Hydrat-Wasser am Kation gebunden ist. Diese Schnmelzen finden ebenfalls Anwendung als Celluloselösemittel.<sup>55</sup>

In den letzten Jahren haben sich vorrangig imidazoliumbasierende IF in der Celluloseforschung etabliert. Auch pyridiniumbasierende und ammoniumbasierende IF können das Biopolymer lösen. In Abbildung 2.14 sind die momentan wichtigsten IF für die Cellulose regenerierung und -funktionalisierung zusammengestellt.

Cellulose mit einem DP bis zu 6500 (sogar hochkristalline Bakteriencellulose) kann in Imidazoliumsalzen, z.B. 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid ( $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ ), ohne Derivatisierung und nahezu ohne Abbau gelöst werden.<sup>56</sup> Pyridiniumsalze, im Speziellen 1-Butyl-3-methylpyridiniumchlorid, lösen die Cellulose nur unter Abbau der Polymerkette.<sup>57</sup> In Abbildung 2.15 ist das Lösen von Bakteriencellulosefasern mit hohen DP-Werten in  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$  innerhalb weniger Minuten dargestellt. Für 1-Alkyl-3-methylimidazoliumchloriden konnte gezeigt werden, dass die Alkylkettenlänge am Imidazoliumring einen entscheidenden Einfluss auf den Löseprozess hat.<sup>58</sup>



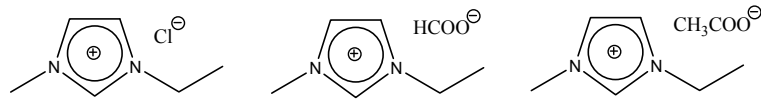
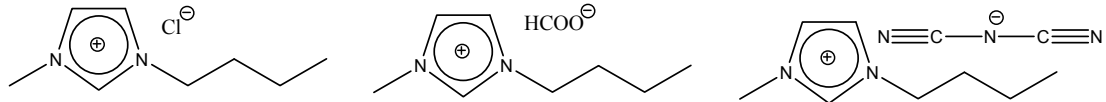
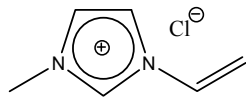
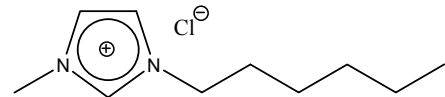
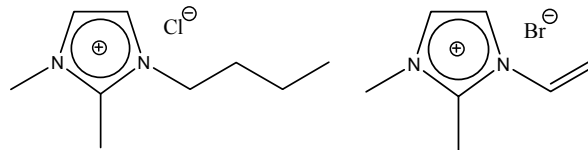
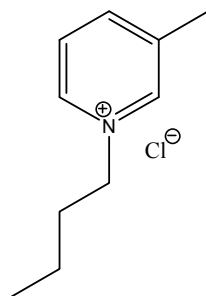
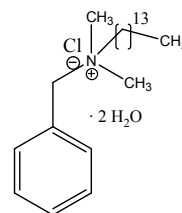
**Imidazoliumsalze***1-Ethyl-3-methylimidazoliumsalze**1-Butyl-3-methylimidazoliumsalze**1-Allyl-3-methylimidazoliumsalz**1-Hexyl-3-methylimidazoliumsalz**Imidazoliumsalze an C-2 Position substituiert***Pyridiniumsalze****Ammoniumsalze**

Abbildung 2.14. Auswahl verschiedener Ionischer Flüssigkeiten als Celluloselösemittel

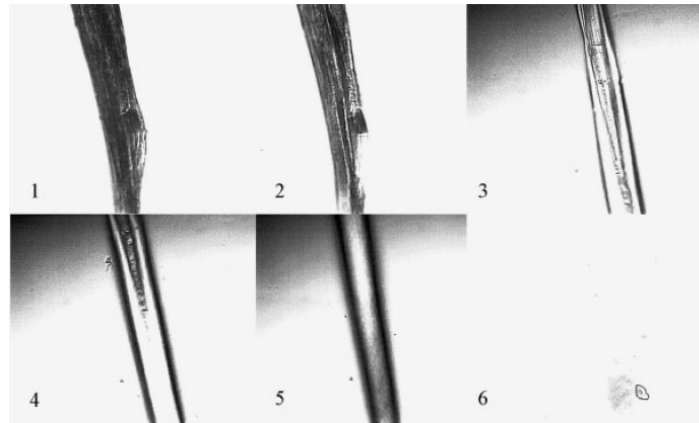


Abbildung 2.15. Mikroskopische Aufnahmen von Bakteriencellulose (BC). Native BC (1), nach Kontakt mit 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (2), nach 5 min (3), nach 10 min (4), nach 15 min (5), nach vollständiger Auflösung innerhalb von 20 min (6)<sup>56</sup>

Im Falle der 1-Alkyl-3-methylimidazoliumchloride werden klare Lösungen des Polysaccharids bei IF mit Alkylkettenlängen mit 2 bis 9 C-Atomen erhalten, wobei ein Maximum an Cellulose im System bei butyl-funktionalisierten Imidazoliumringen beobachtet wird (siehe Tabelle 2.2). Swatloski postulierte, dass das kleine Chloridanion das entscheidende Kriterium für die Wechselwirkung mit Cellulose ist.<sup>53,59</sup> Diese Annahme erklärt jedoch nicht, warum auch IF mit anderen Anionen, z.B. Acetatanionen<sup>60</sup> oder Formiatanionen<sup>61</sup>, Cellulose in Lösung bringen. Der Mechanismus zur Auflösung von Cellulose in IF ist bis heute nicht vollständig geklärt.

Tabelle 2.2. Überblick über Löslichkeiten mikrokristalliner Cellulose in imidazoliumbasierenden Ionischen Flüssigkeiten (in wt.-%, neu entworfen nach Vitz et al.<sup>58</sup>)

IL/Anion	dmim	C <sub>2</sub> mim	C <sub>3</sub> mim	C <sub>4</sub> mim	C <sub>5</sub> mim	C <sub>6</sub> mim	C <sub>7</sub> mim	C <sub>8</sub> mim	C <sub>9</sub> mim	C <sub>10</sub> mim
F <sup>-</sup>	2									
Cl <sup>-</sup>		10-14	-	20	1	6	5	4	2	-
Br <sup>-</sup>		1-2	1-2	2-3	1-2	1-2	1	1	1	-
I <sup>-</sup>		-		1-2						
SCN <sup>-</sup>				5-7						
TsO <sup>-</sup>		1								
Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10									
Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		12-14								

Erste Ansätze von Michels und Kosan beschreiben die Auflösung von Cellulose in  $[C_4mim]Cl$  nach dem EDA-Konzept, wobei das Chloridanion die Donor- und das Imidazoliumkation die Akzeptorfunktion ausüben (Abbildung 2.16).<sup>62</sup>

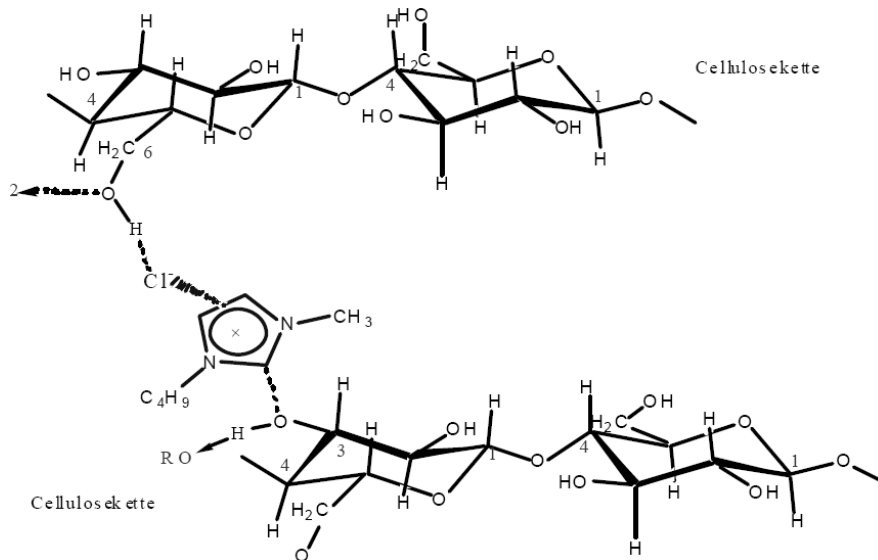


Abbildung 2.16. Konzept zur Struktur von Cellulose in 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid<sup>62</sup>

Rogers et al. gehen davon aus, dass im Falle des  $[C_4mim]Cl$  die Auflösung von Cellulose durch Solvation der Hydroxylgruppen des Polymers und des Chloridanions der IF über Wasserstoffbrückenbildung möglich ist.<sup>63</sup> Dies konnte mittels spezieller  $^{13}C$ - und  $^{37}Cl$ -NMR-spektroskopischer Methoden verifiziert werden, wobei keine spezifischen Wechselwirkungen zwischen Kation und Cellulose nachweisbar sind. Novoselov et al. bekräftigten diese These und legten mit Hilfe von Strukturmodellberechnungsprogrammen (einer beschränkten Hartree-Fock-Methode) dar, dass die inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bei der Auflösung in  $[C_4mim]Cl$  zerstört und neue Bindungen zwischen H-2 und H-6' mit dem negativ geladenen Chloridanion gebildet werden.<sup>64</sup>

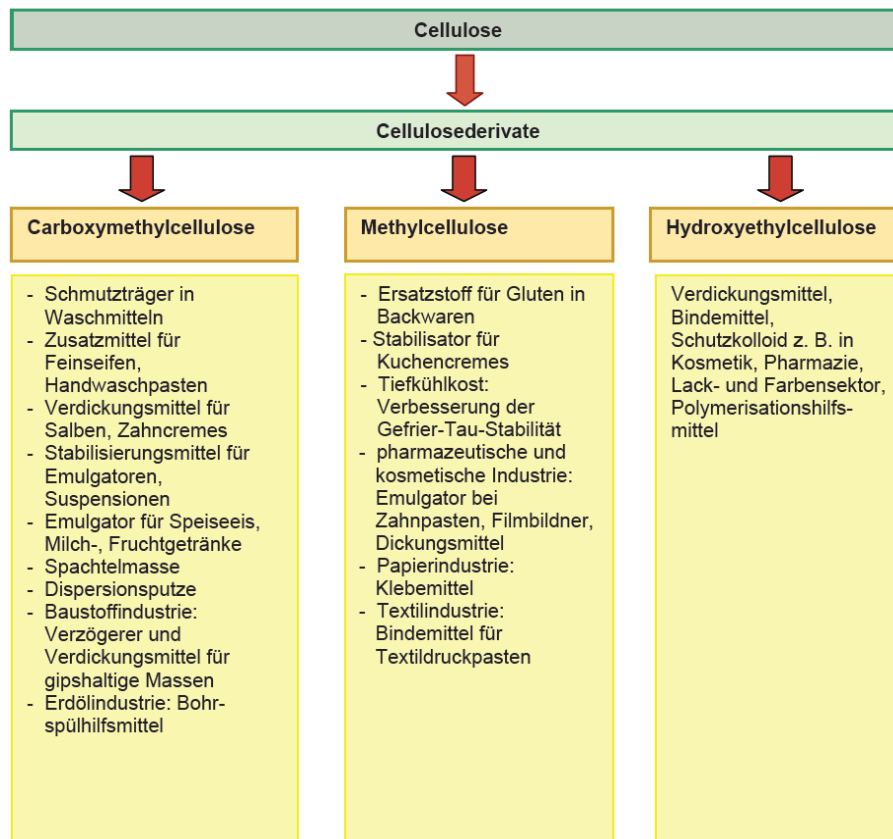
Aufgrund des Herstellungsweges können die IF geringe Mengen an Verunreinigungen wie z.B. Wasser, MI oder Alkylhalogenide aufweisen. Vor allem Wasser hat einen starken Einfluss auf die Löslichkeit der Cellulose in den IF.<sup>65</sup> So ist Cellulose in  $[C_4mim]Cl$  mit mehr als 1 wt.-% Wasser (0,5 mol Wasser) nicht mehr löslich.<sup>53</sup> Selbst geringere Mengen an Wasser beeinflussen die Aggregatbildung der Polymerketten und somit die Zugänglichkeit der

Hydroxylgruppen. Darüber hinaus führt die Anwesenheit des Wassers bei Umsetzungen von Cellulosen zu unerwünschten Nebenreaktionen, so z.B. zur Hydrolyse bestimmter Veresterungsreagenzien.

Zahlreiche Publikationen beschreiben neben der Anwendung der IF als Lösemittel und der anschließenden Regeneration von Cellulose in Form von Fasern, Membranen und Partikeln<sup>66</sup> auch deren Verwendung als Reaktionsmedium für homogene Funktionalisierungen von Cellulose. Intensive Untersuchungen wurden bereits zur Veresterung von Cellulose mit Säurechloriden<sup>67</sup> und Säureanhydriden<sup>68</sup> durchgeführt. Im Gegensatz dazu ist die homogene Synthese von Celluloseethern in IF nur in geringem Umfang untersucht worden.

### 2.3. Celluloseether

Aus ökonomischer Sicht nehmen Celluloseether mit einer weltweiten Produktion von über einer halben Million Tonnen unter den kommerziell erhältlichen Cellulosederivaten eine wichtige Rolle ein. Beginnend mit der Methylierung von Cellulose unter Verwendung von Dimethylsulfat<sup>69</sup> wurden vor allem Hydroxyalkylierungen (im Besonderen die Synthese von Hydroxyethylcellulose, HEC) und Carboxymethylierungen der Cellulose untersucht und in industrielle Prozesse überführt. So wird Carboxymethylcellulose (CMC) heute zu über 300.000 t pro Jahr produziert. Die Veretherungsreaktionen führen zur Schwächung bzw. kompletten Zerstörung des Wasserstoffbrückenbindungssystems zwischen den vorhandenen Cellulosesträngen, wodurch das Polymer wasserlöslich wird. Aufgrund ihrer ausgezeichneten Eigenschaften erfahren die Celluloseether eine vielseitige Verwendung beispielsweise als Verdicker, Kleber, Binde- und Dispergiermittel, Wasserrückhaltemittel, Schutzkolloide, Stabilisatoren sowie als Suspendier-, Emulgier- und Filmbildemittel (siehe Abbildung 2.17.).<sup>70</sup>

Abbildung 2.17. Anwendungsgebiete von Celluloseethern<sup>71</sup>

### 2.3.1 Hydroxyalkylcellulosen

Zu den wichtigsten kommerziellen Hydroxyalkylcellulosen zählen die HEC und Hydroxypropylcellulosen (HPC). HEC werden als Verdickungs-, Bindemittel, Schutzkolloid und Suspensionsstabilisierer eingesetzt. Sie weisen eine ausgezeichnete Salztoleranz auf und aus ihren wässrigen Lösungen können transparente Filme hergestellt werden. Niedrig substituierte HEC wird auch als hydrophilisierte Cellulose bezeichnet, da sie durch die Abstandhalterfunktion der HE-Seitenketten die typischen physikalischen Eigenschaften der Cellulose verliert. Das weniger hydrophile, thermoplastische sowie wasser- und organolösliche Derivat HPC ist in Anstrichfarben und aufgrund der guten Biokompatibilität in der Lebensmittel- und pharmazeutischen Industrie anzutreffen.

### 2.3.1.1. Synthesewege für Hydroxyalkylcellulosen

Die Synthese der Hydroxyalkylcellulosen wird durch Ringöffnungsreaktionen von Alkylenoxiden an Cellulose ermöglicht. Diese Reaktion kann durch den Einsatz verschiedener Reagenzien, z.B. Nucleophile, Elektrophile und Redoxverbindungen, katalysiert werden.<sup>72</sup> So können Epoxide mit verschiedenen Nucleophilen wie sauerstoffhaltigen (z.B. Alkohole, Wasser und Aceton), stickstoffhaltige (z. B. Amine oder Azide) und schwefelhaltigen Verbindungen (z. B. Thiole) zu 1,2-bifunktionellen Produkten umgesetzt werden (Abbildung 2.18).<sup>73</sup>

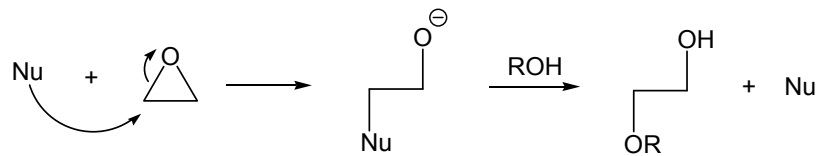


Abbildung 2.18. Nucleophile Ringöffnung von Oxiranen (Nucleophil Nu, Alkohol ROH)

Ebenso agiert das Elektrophil während der Reaktion mit Oxiranen als Elektronenpaarakzeptor. Das daraus resultierende Intermediat kann dann mit Alkoholen bzw. Cellulose reagieren (Abbildung 2.19).

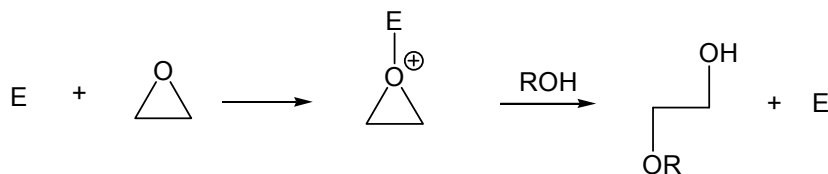


Abbildung 2.19. Elektrophile Ringöffnung von Epoxiden (Elektrophil E, Alkohol ROH)

Die säurekatalysierte Hydroxyalkylierung ist prinzipiell möglich, jedoch werden hier vorrangig Homopolymerisationen und die hydrolytische Spaltung der Celluloseketten beobachtet. Deshalb wird die Umsetzung der Cellulose mit Oxiranen meist im alkalischen Milieu durchgeführt. Generell findet die Umsetzung der Cellulose mit Alkylenoxiden in Gegenwart von Alkalimetallhydroxiden statt (Abbildung 2.20).

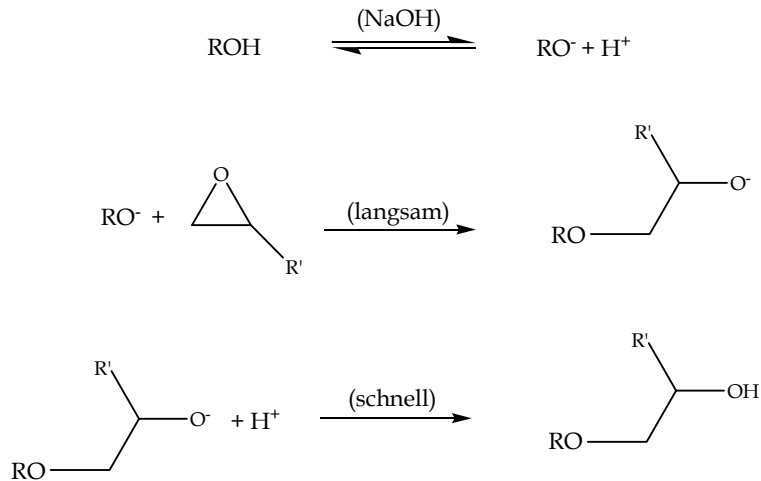


Abbildung 2.20. Hydroxyalkylierung

Die Verwendung von katalytischen Mengen an Hydroxylanionen ermöglicht die Ringöffnung des Oxirans unter Ausbildung einer C-O-Bindung zwischen dem Reagenz und den Hydroxylgruppen der Cellulose. Aber nicht nur die Hydroxylgruppen der Cellulose, sondern auch die durch die Reaktion gebildeten Alkoholatanionen können reagieren, wodurch eine Verlängerung der Seitenkette bewirkt wird (Abbildung 2.21). In Anwesenheit von Wasser stellt die Bildung von Glykolen und Polyglykolen eine klassische Nebenreaktion dar.

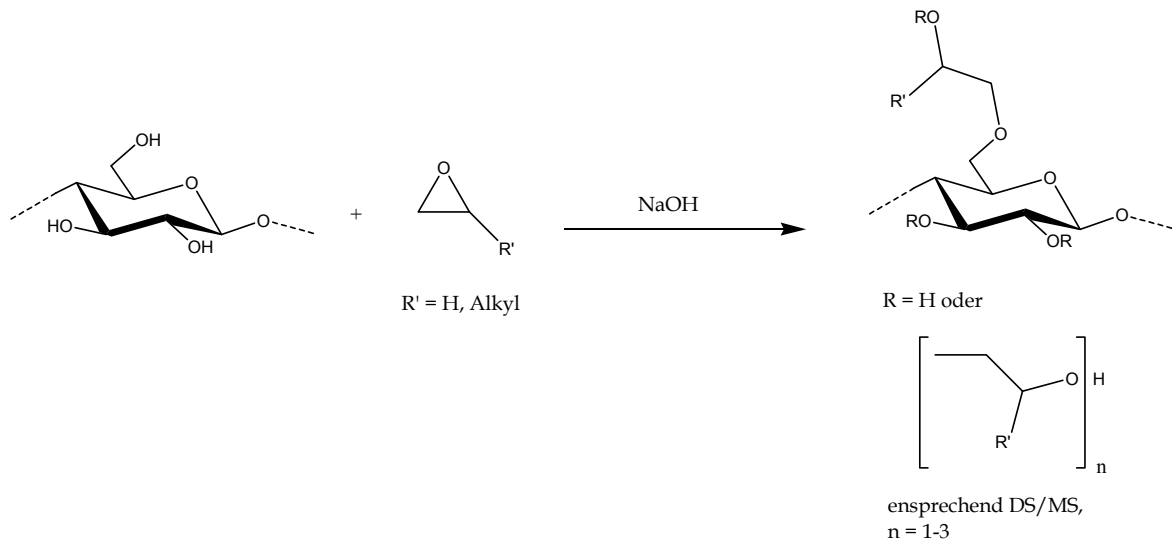


Abbildung 2.21. Hydroxyalkylierung von Cellulose

Aufgrund der Verlängerung der Seitenketten an Hydroxyalkylcellulosen durch zusätzliche Addition des Alkylendioxydes an bereits eingeführten Substituenten beschreibt der DS die strukturellen Eigenschaften der entstandenen Produkte

nur unvollständig. Daher wird zusätzlich ein molekularer Substitutionsgrad (MS), der durch die durchschnittliche Anzahl von addierten Alkylenoxidmolekülen an der AGE definiert ist, zur Charakterisierung herangezogen. Der MS kann größere Werte als der DS annehmen und steigt in Abhängigkeit vom Reagenzangebot schneller als der DS an. Das Verhältnis von MS/DS liegt im Bereich zwischen 1,5 und 2,5 und zeigt somit auch die Durchschnittslänge der Hydroxyalkylseitenketten an. Die MS-Werte der kommerziell erhältlichen HEC liegen im Bereich von 1,5 bis 3,0 mit DS-Werten zwischen 0,8 und 1,2. Um wasserlösliche HEC zu erhalten, sind MS-Werte von mindestens 1,0 erforderlich. Die Herstellung von Celluloseethern erfolgt industriell über einen heterogenen Reaktionsweg, im so genannten „Slurry“-Verfahren. Hierfür wird die Cellulose zu Beginn der Reaktion nicht gelöst, sondern in einem Reaktionsmedium suspendiert vorgelegt und durch Mercerisierung aktiviert. Im Allgemeinen werden Massenverhältnisse von NaOH/Cellulose zwischen 0,3/1 bis 1/1 eingesetzt, wobei das Verhältnis des Wassers zur Cellulose zwischen 1,2/1 bis 3,5/1 liegt. Als inertes Reaktionsmedium werden vorrangig Isopropylalkohol, *t*-Butylalkohol oder Aceton speziell bei der Hydroxyethylierung eingesetzt. Die Reaktion wird für 1-2 h bei 30-80°C geführt. Durch die Erhöhung des Ethylenoxidgehaltes und der eingesetzten Menge an NaOH kann der MS respektive der Substitutionsgrad an den Seitenketten erhöht werden. Durch diese hohe NaOH-Konzentration wird die Reaktion diffusionskontrolliert und die gleichmäßige Verteilung des Reagenzes spielt eine größere Rolle, welches auch durch das Einbringen größerer Mengen an Aktivierungsenergie bei niedriger Alkalikonzentration von 5 % im Vergleich zu 14 % deutlich wird.<sup>74</sup> Demgegenüber führen hohe Alkalimengen zu einer generell besseren Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen an den Celluloseketten, speziell bei der Verwendung von Fasern.

Die Struktur von Hydroxyalkylcellulosen kann durch den MS-Wert, den DS-Wert und die Substituentenverteilung beschrieben werden. Diese Informationen sind über die NMR-Spektroskopie nach Peracetylierung erhältlich. Der MS kann zusätzlich über eine modifizierte Zeisel-Methode bestimmt werden (Abschnitt



5.3.3.2). Für konventionelle Hydroxyalkylierungsschritte werden eine hohe Reaktivität der Hydroxylgruppe am C-6-Atom und an den Seitenketten (C-X Position) sowie eine niedrige Reaktivität der Hydroxylgruppen an C-3 der AGE in einem Reaktivitätsverhältnis C-2/C-3/C-6/C-X von 3/1/10/10 determiniert.<sup>75</sup> Darüber hinaus wird festgestellt, dass dieses Reaktivitätsverhältnis sowohl durch die eingesetzte Alkalimenge als auch durch den vorhandenen MS beeinflusst wird. So sinkt die Reaktivität der Hydroxylgruppen an Position C-X merklich mit steigendem MS und ein weiteres Wachsen der Seitenketten wird vermindert. Allerdings bleibt das Reaktivitätsverhältnis C-2/C-3/C-6 nahezu konstant. Höhere Alkalimengen führen zu einer Erhöhung der Reaktivität aller Hydroxylgruppen speziell an Position C-6 und C-X. Dagegen wird in Gegenwart geringerer Mengen an Alkali die C-2 Position bei der Hydroxyalkylierung gegenüber der Position C-6 bevorzugt. Weitere Untersuchungen ergaben, dass intermolekulare Wechselwirkungen der Seitenketten untereinander die Reaktivität durch hydrophobe Wechselwirkungen beeinflussen können.<sup>76</sup>

Die heterogene Synthese der hydrophoberen HPC erfolgt konventionell ähnlich wie die der HEC. Geht man von einer mit 18 %iger Natronlauge voraktivierten Cellulose aus, so können zwei Prozeduren zur Hydroxypropylierung durchgeführt werden. Zum einen wird die Alkalicellulose in den organischen Lösemitteln *n*-Hexan und *t*-Butylalkohol in einem Verhältnis von 1/1,54/0,5 vorgelegt und mit einem 7- bis 11-fachen Überschuss an Propylenoxid (PO) zu AGE bei 60°C für 2-6 h unter Druck zur Reaktion gebracht. Zum anderen kann die Alkalicellulose auch ohne Verwendung eines organischen Lösemittels mit gasförmigem PO mit einem Molverhältnis PO/AGE von 2-6/1 bei 40-50°C und niedrigem Druck für 2-6 h umgesetzt werden. Mit der ersten Prozedur werden HPC mit MS-Werten von bis zu 4,2 erhalten. Mit dem zweiten Verfahren können aufgrund der geringeren Menge an Reagenz MS-Werte bis maximal 4,0 erreicht werden. Die Reaktivität der Hydroxylgruppen ist in der Reihenfolge C-6 > C-2 > C-3. Um eine wasserlösliche HPC zu erhalten, ist ein MS von 4,0 erforderlich.

Alternativ wurden Versuche zur homogenen Hydroxyalkylierung von Cellulose

in Gegenwart von NaOH durchgeführt.<sup>77</sup> Interessanterweise ist die Umsetzung des Polysaccharids mit DP Werten von 580 und 640 in NMMNO-H<sub>2</sub>O mit Methyloxiran ohne NaOH möglich.<sup>78</sup> Es zeigte sich, dass die Zugabe des Anionenaustauschers Benzyltrimethylammoniumhydroxid als Katalysator und DMSO als Cosolvenz notwendig ist, um vollständig wasserlösliche HPC mit MS-Werten von bis zu 1,75 zu erhalten. Diese Celluloseether weisen ein ungewöhnliches Substitutionsmuster von C-3 > C-2 >> C-6 auf. Offensichtlich werden durch die Solvatation der primären Hydroxylgruppen von NMMNO-H<sub>2</sub>O vorrangig die sekundären Hydroxylgruppen verethert. Weiterhin wurden Untersuchungen zur Hydroxyethylierung von Cellulose (DP 213) im Lösemittelsystem NaOH/Harnstoff durchgeführt.<sup>79</sup> Durch den großen Überschuss an NaOH pro AGE (ca. 12 Mol pro Mol AGE) findet die Hydroxyethylierung primär an Position C-2 und C-6 statt. Damit ist das Substitutionsmuster nicht nur von der eingesetzten Alkalimenge sondern auch vom eingesetzten Lösemittelsystem abhängig. Bei der Hydroxypropylierung in NaOH/Harnstoff werden die Positionen C-2 und C-6 bevorzugt umgesetzt.<sup>80</sup> Homogene Veretherungsreaktionen können somit nicht nur neuartige Celluloseether generieren, sondern auch neue Substitutionsmuster für konventionelle Produkte ermöglichen.

### 2.3.2. Carboxymethylcellulosen

CMC wurde erstmals 1918 hergestellt.<sup>81</sup> Seit Beginn der 20er Jahre des 20. Jahrhunderts wurde sie kommerziell in der IG Farbindustrie AG in Deutschland produziert<sup>82</sup> und stetig die Prozesstechnologie, Produktqualität und an der Produktionseffektivität optimiert. CMC zählt zu den am meisten produzierten Cellulosederivaten und wird als Zusatzstoff E 466 geführt. Sie kommt als Verdickungsmittel, Trägerstoff, Füllstoff, Trennmittel, Überzugsmittel und neben weiteren Anwendungen auch als Schaummittel zum Einsatz.

### 2.3.2.1. Synthese von Carboxymethylcellulosen

Die Herstellung von CMC erfolgt entsprechend einer Williamsonschen Ethersynthese, d.h. durch Umsetzung der Cellulose mit Natriummonochloracetat in Anwesenheit einer starken Alkalimetallbase (Abbildung 2.22) wird das Derivat erhalten. Die konventionelle Produktion der CMC wird in einem heterogenen Slurry-Prozess durchgeführt, bei dem die Cellulose in einer 20-30 %igen wässrigen NaOH-Lösung und Isopropylalkohol im Überschuss vorgelegt wird. Im Anschluss erfolgt die Zugabe des Veretherungsreagenzes. Es werden 1 bis 2 Mol NaOH pro Mol Veretherungsreagenz benötigt, da neben der Anbindung von CM-Gruppen am Polymerrückgrat auch Natriumglykolat gebildet wird.<sup>83</sup>

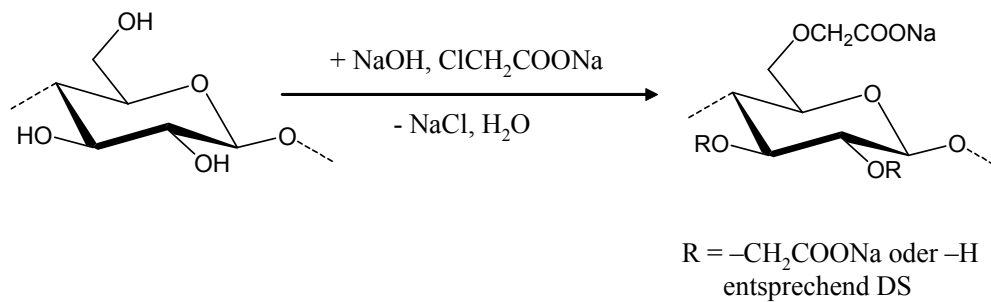


Abbildung 2.22. Carboxymethylierung von Cellulose

Die exotherme Reaktion ist nach mehreren Stunden bei 50-70°C abgeschlossen. Alternativ dazu kann die CMC über einen neuen Reaktionsweg hergestellt werden. Hier startet die Reaktion homogen.<sup>84</sup> Das Biopolymer wird dafür in DMAc/LiCl oder als organolösliches Intermediat wie Celluloseformiat in DMSO<sup>85</sup> gelöst. Zu dieser Celluloselösung werden unter Ausschluss von Wasser feinverteilte NaOH-Partikel in DMSO gegeben. An diesen Partikeln wird das Polymer partiell regeneriert. Es entsteht eine hochreaktive Mikrostruktur (Abbildung 2.23).<sup>86</sup> Direkt an der Kontaktstelle Polymer/NaOH-Partikel reagiert das Natriummonochloracetat mit den Hydroxylgruppen der Cellulose zu CMC, die eine unkonventionelle Substituentenverteilung aufweist.

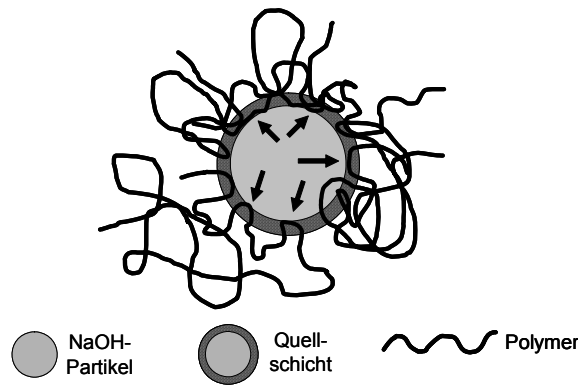


Abbildung 2.23. Reaktive Mikrostruktur von Cellulose an einem NaOH-Partikel<sup>87</sup>

Der DS von CMC kann durch Ausfällen mit Salzionen wie Kupferkationen und anschließende Rücktitration der überschüssigen Kationen<sup>88</sup> oder durch NMR-Spektroskopie<sup>89</sup> ermittelt werden. Das Substitutionsmuster an der AGE, welches direkt durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie oder durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nach hydrolytischem Kettenabbau bestimmt wird, zeigt für heterogen hergestellte CMC prinzipiell eine leichte Bevorzugung der Position 2 im Vergleich zu Position 6 und eine niedrige Substitution an Position 3. Ein Reaktivitätsverhältnis von C-2/C-3/C-6 von 3,0/1,0/2,1 wurde für heterogen hergestellte CMC in Isopropylalkohol mit einem DS > 1 gefunden.<sup>89</sup> Aber auch eine bevorzugte Substitution an Position 6 kann für CMC mit einem DS < 1, hergestellt über einen Slurry-Prozess in einem Zweiphasensystem mit Benzen und Ethanol, realisiert werden.<sup>90</sup> Hier wird eine Reaktivität von C-2/C-3/C-6 von 1,45/1,0/2,5 gefunden. Mittels Hydrolyse und anschließender chromatographischer Trennung kann das Substituentenmuster entlang der Polymerkette der hergestellten Ether genauer analysiert werden<sup>91</sup>, indem die Ergebnisse mit statistischen Berechnungen verglichen werden.<sup>92</sup> Für CMC aus heterogenen Slurry-Prozessen wird eine gleichmäßige, statistische Verteilung der Substituenten entlang der Kette gefunden. Für alternativ synthetisierte CMC aus DMAc/LiCl wird ein weniger einheitliches Muster ermittelt. Es treten unerwartet große Fraktionen an nicht-substituierten AGE und an trisubstituierten AGE auf.<sup>91</sup> Diese nicht-statistische oder auch blockartige Struktur kann mit der bevorzugten Reaktion an den Kontaktstellen der Polymerkette mit den NaOH-Partikeln in der reaktiven Mikrostruktur begründet werden. Diese alternativen Derivate zeigen interessante neue Eigenschaften.<sup>93</sup>

Dazu zählen beispielsweise eine Grenzlöslichkeit in Wasser ab DS 1,2, eine ungewöhnliche netzwerkartige Überstruktur, die eine geringere Tendenz zur Wechselwirkung mit multivalenten Kationen aufweist, und die komplette Umhüllung von Kolloiden. Dieses völlig neue Eigenschaftsprofil der alternativ synthetisierten CMC ist ein gutes Beispiel für Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Cellulosederivaten.

### 2.3.3. Trimethylsilylcellulosen

Interessante Typen von Celluloseethern sind Allylsilylcellulosen. Zu den häufig verwendeten Verbindungen dieser Klasse zählen die Trimethylsilylcellulosen (TMSC), die aufgrund der leichten hydrolytischen Abspaltbarkeit der TMS-Einheiten als organolösliches Ausgangsmaterial für Folgeumsetzungen in der Cellulosechemie eingesetzt werden.<sup>94</sup>

Die Eigenschaft hochsubstituierter TMSC bei hohen Temperaturen zu schmelzen, ermöglicht ihren Einsatz zur Umformung und anschließender Regenerierung zu Cellulosefasern.<sup>95</sup> Aber auch die Neigung zur Selbststrukturierung der TMSC wurde bereits erfolgreich genutzt. Mittels der Langmuir-Blodgett (LB)-Technik konnten ultradünne regenerierte LB-Celluloseschichten erzeugt werden.<sup>96</sup>

#### 2.3.3.1. *Synthese von Trimethylsilylcellulosen*

Für die Herstellung von TMSC wird in der Literatur der Einsatz verschiedener Reagenzien beschrieben. Hauptsächlich finden hierbei Trimethylsilylchlorid<sup>97</sup>, *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid<sup>98</sup> und 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS)<sup>99</sup> Verwendung. Bei der heterogenen Umsetzung von Cellulose, z.B. in Pyridin<sup>97a</sup>, werden TMSC mit DS-Werten bis zu 2,75 erhalten. Die homogene Silylierung von Cellulose in DMAc/LiCl<sup>99b,c</sup> und DMSO/Paraformaldehyd<sup>100</sup> führt zu fast vollständig funktionalisierten Derivaten. Auf diese Weise lässt sich eine TMSC mit einem DS von 2,9 aus DMAc/LiCl bei 80°C mit einem 8-fachen Überschuss an HMDS herstellen. Trotz der Effizienz der homogenen Synthese von TMSC wird diese Umsetzung aufgrund des schwierigen und kostenintensiven Recyclings des Reaktionsmediums nicht im großtechnischen Maßstab

durchgeführt. Eine Alternative bietet die Umsetzung von Cellulose mit HMDS in flüssigem Ammoniak.<sup>99a,101</sup> Hier liegt die Cellulose zu Beginn der Reaktion suspendiert vor und löst sich mit zunehmender Funktionalisierung auf. Es ist bekannt, dass eine solche heterogene Reaktionsführung bei partiell substituierten Derivaten zu einer uneinheitlichen Substituentenverteilung am Polymerrückgrat führen kann, wobei Bereiche mit hoher und geringer Funktionalisierung entstehen, die zu schlecht reproduzierbaren Eigenschaften der Verbindungen führen.<sup>102</sup>

#### 2.3.4. Veretherung von Cellulose in Ionischen Flüssigkeiten

Der industrielle Einsatz von Celluloselösemitteln als Reaktionsmedium für die Veretherung des Biopolymers ist bis heute technisch nicht relevant. Die Wiederverwendung der Lösemittel ist zwar möglich, aber unökonomisch. Prinzipiell bieten IF durch die oben diskutierten Vorteile dagegen das Potential die industrielle Produktion von Celluloseethern zu gewährleisten und eröffnen die Möglichkeit zur Herstellung von Cellulosederivaten mit neuen Funktionalisierungsmustern und Eigenschaften im entsprechend großen Maßstab. Daher ist es relevant IF als neuartige Celluloselösemittel und Reaktionsmedien für Veretherungsreaktionen zu studieren und auf katalytische Wirkungen zu testen. Bislang sind nur sehr wenige Veröffentlichungen zu Veretherungsreaktionen von Cellulose in IF erschienen. Erstmals wurde 2005 die Carboxymethylierung von Cellulose in Gegenwart anorganischer Basen, z.B. NaOH, in [C<sub>4</sub>mim]Cl patenrechtlich geschützt.<sup>103</sup> Es wurden die Auflösung und die Reaktion in Abwesenheit von Wasser unter Einsatz von Mikrowellen und Druck beschrieben. Auch erste Studien zur Carboxyethylierung<sup>104</sup> und zur Umsetzung von Cellulose mit Triphenylmethylchlorid<sup>105</sup> wurden unter Verwendung von Basen durchgeführt. Zum Teil erzielten diese Veretherungsreaktionen geringe Ausbeuten und zeigen eine schlechte Reproduzierbarkeit. Dies kann durch Nebenreaktionen an der eingesetzten IF speziell an Position C-2 des Imidazoliumkations in Gegenwart von Basen hervorgerufen werden.<sup>106</sup>

Demzufolge stehen Veretherungsreaktionen von Cellulose in IF im Fokus dieser

Arbeit. Es wurden die katalytischen Eigenschaften imidazoliumbasierender IF am Beispiel der Hydroxyalkylierung ohne Einsatz anorganischer Basen studiert. Weiterhin wurden alternative Salzschnelzen erforscht, um homogene, reproduzierbare Veretherungsreaktionen in Anwesenheit von Basen zu ermöglichen, was am Beispiel der Carboxymethylierung gezeigt wird. Zusätzlich wurde als eine weitere wichtige Veretherungsreaktion die Trimethylsilylierung in IF näher betrachtet. Die resultierenden Derivate eröffnen neue Wege zur Herstellung reiner und stabiler Cellulosepartikel mit Größen im Nanometer-Bereich.

### 3. Spezieller Teil

#### 3.1. Alternative Ionische Flüssigkeiten als Celluloselösemittel

Die Verwendung von imidazoliumbasierenden IF als Reaktionsmedien kann bei Veretherungen zu Nebenreaktionen führen. Vor allem in Anwesenheit von starken Basen kann es zur Deprotonierung des aciden Protons an Position 2 kommen. Dadurch wird das entsprechende Imidazol-2-yliden<sup>47</sup> (Carben) gebildet (Abbildung 3.1), das aufgrund der hohen Reaktivität dimerisiert oder Reaktionen wie beispielsweise Cycloadditionen eingehen kann. Schmelzen von Tetraalkylammoniumsalzen stellen eine geeignete Alternative dar.

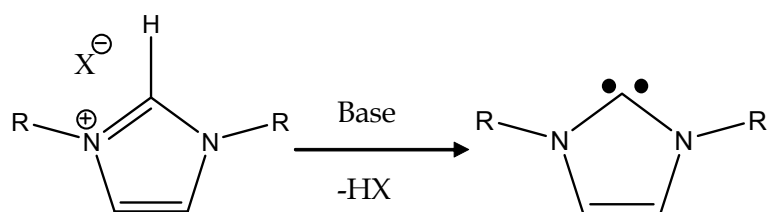


Abbildung 3.1. Nebenreaktion von imidazoliumbasierenden IF in Gegenwart von starken Basen.

Kommerziell erhältliches Benzoldimethyltetradecylammoniumchlorid Dihydrat  $[(\text{CH}_3)_2\text{Nbz}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde bereits als Celluloselösemittel eingesetzt.<sup>57</sup> Das enthaltene Wasser kann jedoch die Hydrolyse von Reagenzien induzieren. Im Fall von wasserfreien Ammoniumsalzen mit kürzeren Seitenketten wird die Cellulose nur unvollständig oder gar nicht gelöst. Es ist bekannt, dass Carbonsäuren, insbesondere Ameisensäure<sup>107,85</sup> (AS), halogenierte Essigsäure<sup>108</sup> und Carboxylate<sup>109</sup> eine Aktivierung von Cellulose bewirken. Daher wurden verschiedene Trialkylmethylammoniumcarboxylate synthetisiert und ihre Interaktionen mit Cellulose untersucht. Ein einfacher und effizienter Weg verschiedene Trialkylmethylammoniumcarboxylate zu generieren, ist die Behandlung von Trialkylmethylammoniummethylcarbonat oder Trialkylmethylammoniumhydrogencarbonat mit einer Carbonsäure (Abbildung 3.2).<sup>110</sup>



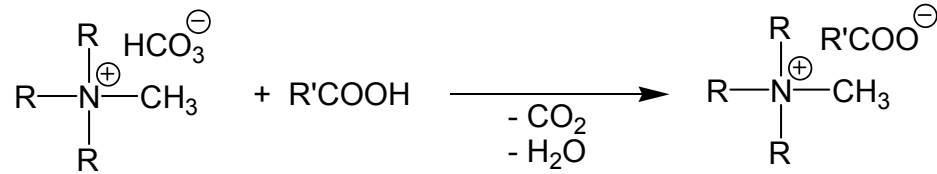


Abbildung 3.2. Schematische Darstellung der Synthese von ammoniumbasierenden IF.

Durch die äquivalente Zugabe von Carbonsäure zu Trialkylmethylammoniumhydrogencarbonat in Isopropylalkohol können unter Bildung von Kohlenstoffdioxid und Wasser Trialkylmethylammoniumsalze mit Carboxylatanionen wie Formiat, Monochloracetat, Dichloracetat und Trichloracetat hergestellt werden. Bei den hergestellten Ammoniumsalzen handelt es sich vorrangig um IF. Ausnahmen sind Triethylmethylammoniumformiat ( $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$ , **1**) und Triethylmethylammoniummonochloracetat (**2**), die einen Schmelzpunkt oberhalb  $100^\circ\text{C}$  aufweisen (Tabelle 3.1). Die Ammoniumsalze mit Monochloracetat und Trichloracetat lösen die Polysaccharide Stärke und Xylan. Nur die entsprechenden Formiate, im Speziellen Tributylmethylammoniumformiat (**5**) und  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$  (**1**), sind in der Lage eine klare Lösung mit Cellulose zu bilden (Abbildung 3.3). Diese Ergebnisse korrelieren mit den Beobachtungen von imidazoliumbasierenden IF.<sup>111</sup>

Tabelle 3.1. Eigenschaften von Triethylmethylammonium- ( $[\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_3]_3$ ) und Tributylmethylammonium- ( $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ ) basierenden Salzschnmelzen

IF		Eigenschaften								
Kation	Anion	Nr.	Farbe	Schmelzpunkt °C	Löslichkeit <sup>a</sup> in			Löslichkeit <sup>a</sup> von		
					DMSO	$\text{CHCl}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	Cellulose <sup>b</sup>	Xylan <sup>c</sup>	Kartoffelstärke <sup>d</sup>
$[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$	$[\text{HCOO}]$	1	-	155	+	+	+	+	+	+
$[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$	$[\text{ClCH}_2\text{COO}]$	2	weiß	130	-	+	-	-	+	+
$[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$	$[\text{Cl}_2\text{CHCOO}]$	3	weiß	40	+	+	-	-	-	-
$[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$	$[\text{Cl}_3\text{CCOO}]$	4	weiß	47	+	+	+	-	+	-
$[\text{CH}_3\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_3]$	$[\text{HCOO}]$	5	gelb	< 20	+	+	+	+	+	+
$[\text{CH}_3\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_3]$	$[\text{ClCH}_2\text{COO}]$	6	weiß	55	+	+	+	-	-	-
$[\text{CH}_3\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_3]$	$[\text{Cl}_2\text{CHCOO}]$	7	-	< 20	+	+	+	-	-	-
$[\text{CH}_3\text{N}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_3]$	$[\text{Cl}_3\text{CCOO}]$	8	gelb	< 20	+	+	+	-	+	+

<sup>a</sup> + löslich, - nicht löslich

<sup>b</sup> mikrokristalline Cellulose (DP 330)

<sup>c</sup> gebleichtes Birkenxylan (4-O-Methylglucuronoxylan, DP 102)

<sup>d</sup> DP 631

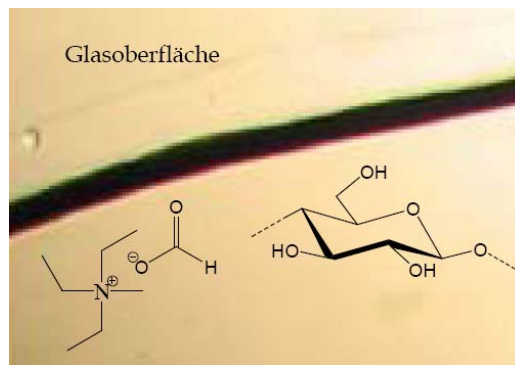


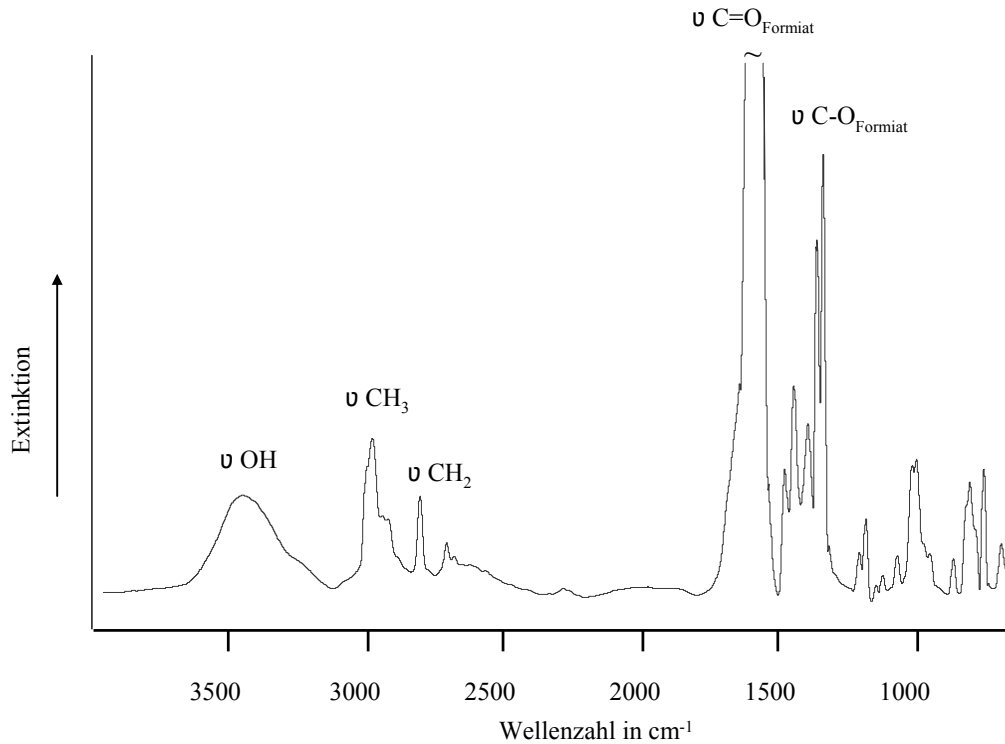
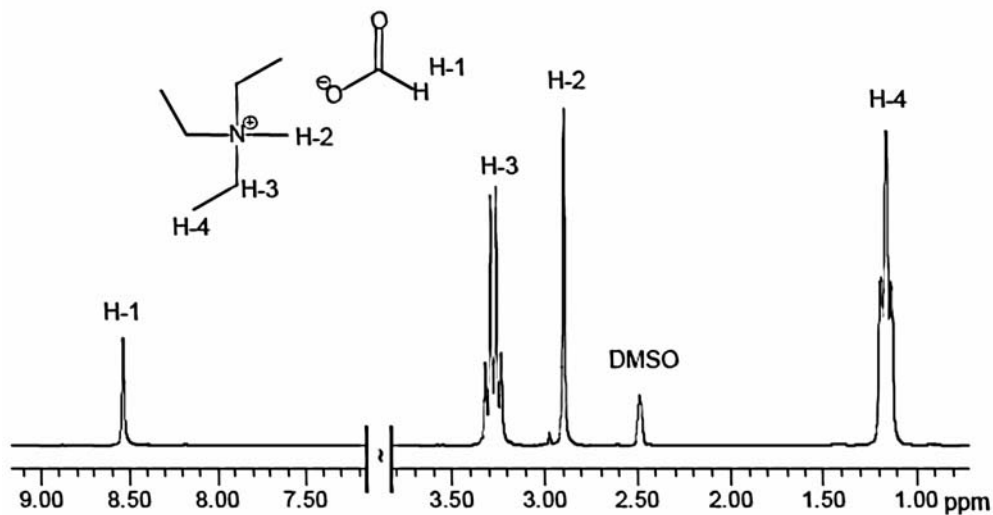
Abbildung 3.3. Lichtmikroskopische Aufnahme einer Triethylmethylammoniumformiat/Cellulose-Lösung

### 3.1.1. Triethylmethylammoniumformiat

Die Herstellung von  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$  erfolgt, wie oben erläutert, durch den Austausch von Methylcarbonatanionen gegen Formiatanionen innerhalb 48 h bei  $40^\circ\text{C}$  in Isopropylalkohol. Der Alkohol wird destillativ vom Reaktionsgemisch abgetrennt und das reine farblose Ammoniumformiat durch Trocknung im Hochvakuum (48 h bei  $60^\circ\text{C}$ ) erhalten.

Das FTIR-Spektrum von  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$  zeigt charakteristische Valenzschwingungen der Carboxylatgruppe des Formiates bei  $1690$  und  $1300\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 3.4). Für die Methyl- und Methylengruppen werden die Valenzschwingungen bei  $2950$  und  $2810\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Die Valenzschwingung bei  $3480\text{ cm}^{-1}$  wird den OH-Gruppen zugeordnet, die durch die Aufnahme von kleinsten Mengen an Wasser aus der Atmosphäre aufgrund der starken Hygroskopie begründet werden kann.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 3.5) von  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$  weist ein Signal für das Proton des Formiatanions bei  $8,5$  (s, H-1) ppm und Signale bei  $2,9$  (s, H-2)  $1,1$ - $1,2$  (t, H-4) und  $3,2$ - $3,4$  (q, H-3) ppm für die Protonen der Methyl- und Methylengruppen des korrespondierenden Kations auf.

Abbildung 3.4 IR-Spektrum von [CH<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][HCOO]Abbildung 3.5. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [CH<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][HCOO] in DMSO-*d*<sub>6</sub>

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Abbildung 3.6) wird das Signal der Carboxylgruppe des Formiatanions bei 165,5 (C-1) ppm detektiert. Dieses und weitere Signale bei 7,9 (C-4) und 55,2 (C-3) ppm für die Methylengruppen sowie das Signal bei 46,4 (C-2) ppm für die Methylgruppe belegen die Struktur des Salzes. Ein weiterer Beweis sind die Integralverhältnisse der entsprechenden Signale, die

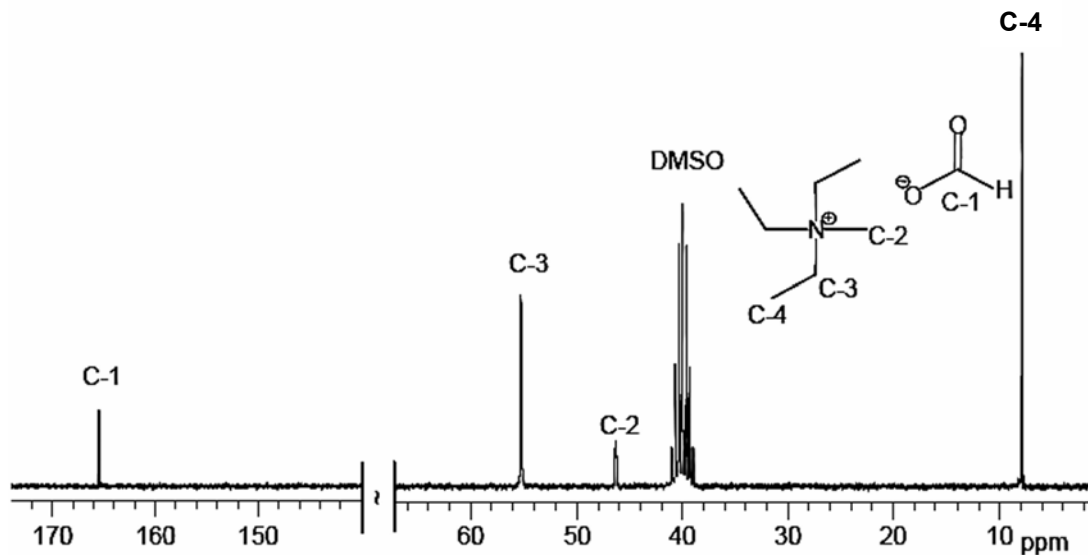


Abbildung 3.6.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$  in  $\text{DMSO-}d_6$

mit den berechneten Werten übereinstimmen.  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$  hat einen Schmelzpunkt von  $155^\circ\text{C}$  und beginnt sich ab  $220^\circ\text{C}$  zu zersetzen. Damit ist dieses Salz laut Definition keine IF. Kleine Mengen an AS können jedoch genutzt werden, um den Schmelzpunkt zu reduzieren. Bereits die Zugabe von 8 wt.-% einer 25 %igen AS senkt den Schmelzpunkt des Salzes auf  $80^\circ\text{C}$ . Weiterhin wird das Lösen von Cellulose im Salz durch diese Zugabe von AS beschleunigt. Untersuchungen zur Löslichkeit von Cellulosefasern (DP 748) in  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$  wurden mittels Polarisationsmikroskopie durchgeführt. Abbildung 3.7 zeigt exemplarisch die komplette Auflösung einer Faser innerhalb von 15 min bei einer Temperatur von  $85^\circ\text{C}$ .

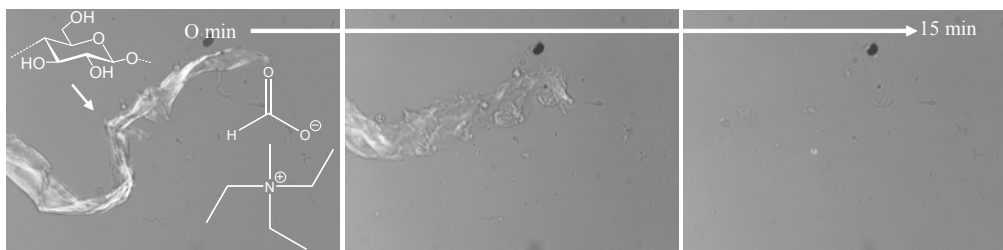


Abbildung 3.7. Polarisationsmikroskopaufnahme zur Auflösung einer Cellulosefaser (DP 748) in  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$

Im Fall von mikrokristalliner Cellulose lassen sich Lösungen mit einem Polymergehalt von bis zu 10 wt.-% herstellen. Der Lösezustand wurde mit Hilfe

der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt. Dazu wurde ein Koaxialrohr, das mit deuteriertem DMSO gefüllt ist, verwendet. In Abbildung 3.8 ist das entsprechende  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer in  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$  gelösten mikrokristallinen Cellulose dargestellt.

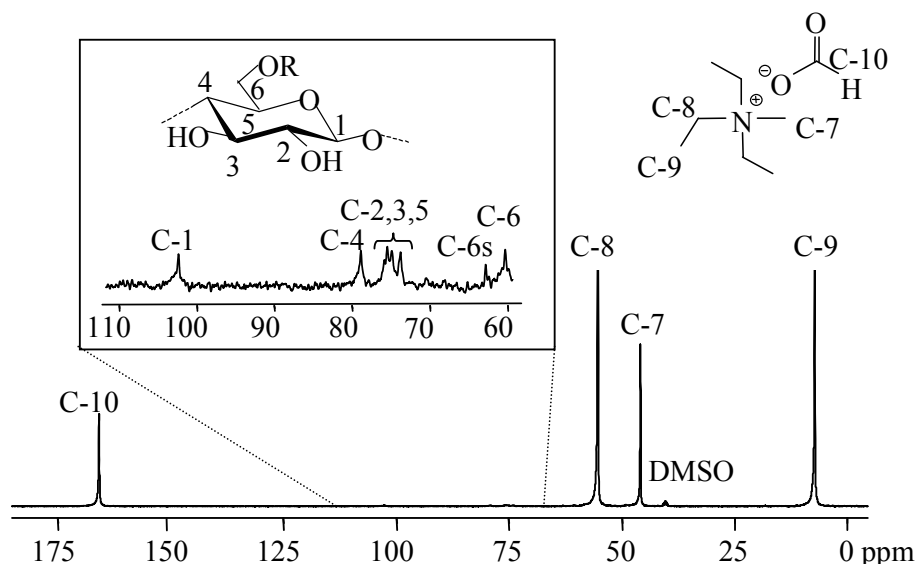


Abbildung 3.8.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Cellulose (R ist -H oder Formiat entsprechend des DS) in  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$  im Koaxialrohr und  $\text{DMSO-}d_6$  als Referenz

Die Signale für das Salz werden bei 6,4 (C-9), 44,9 (C-7), 54,4 (C-8) und 164,9 (C-10) ppm detektiert. Die Signale der AGE können bei 60,6 (C-6), 74,0-79,2 (C-2,3,5) und 102,6 (C-1) ppm gefunden werden. Interessanterweise wird noch ein weiterer Peak bei 63,1 ppm beobachtet. Der Vergleich mit Spektren von Celluloseformiaten<sup>85</sup> zeigt, dass eine partielle Bildung von Celluloseformiat in diesem Lösemittel erfolgt ist. Das zugehörige Signal der Carbonylgruppe des Celluloseformiates überlappt dabei mit dem Carbonylsignal des Formiatanions des Salzes bei 164,9 ppm. Damit kann dieses System als derivatisierendes Celluloselösemittel eingestuft werden. Weitere Untersuchungen zum DS des erhaltenen Celluloseformiates im Lösemittel konnten nicht durchgeführt werden, da nur eine geringe Menge an Cellulose für diese NMR-Studien in  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$  gelöst werden konnte und demzufolge die Auflösung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums nicht ausreichend war. Durch Fällen in einem protischen Lösemittel wie Wasser oder Ethanol ist die Regenerierung der Cellulose möglich. FTIR-spektroskopische Untersuchungen der regenerierten

Cellulose belegen, dass das Carbonylsignal des Formiates nicht mehr detektiert werden kann. Während der Regenerierung hat eine komplette Abspaltung der Formiatgruppen stattgefunden (Abbildung 3.9).

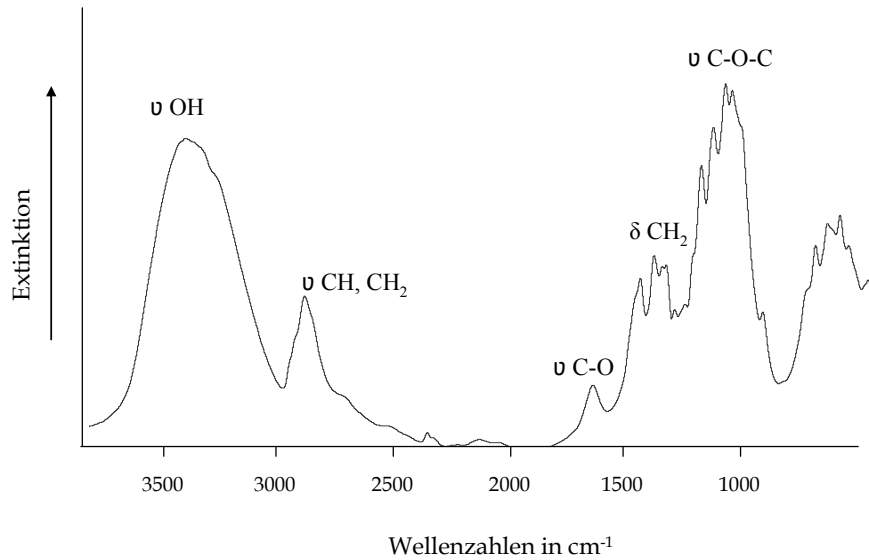


Abbildung 3.9. IR-Spektrum von regenerierter Cellulose aus  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$

Der DP vor und nach der Regenerierung wurde zum einen mittels Kapillarviskosimetrie in Cuen<sup>112</sup> (wässriges kupferhaltiges Celluloselösemittel) und zum anderen mittels Gelpermeationchromatographie (GPC) nach Carbanilierung bestimmt.<sup>113</sup> Das eingesetzte Polymer mit einem DP von 330 (mittels Kapillarviskosimetrie) weist nach der Regenerierung einen DP von 330 mittels Kapillarviskosimetrie und einen DP von 280 mittels GPC auf. Folglich findet während der Auflösung in  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$  kein Abbau der Cellulose statt.

Die Morphologie von Regenerat-Membranen, hergestellt durch Ausfällen des Polymers aus  $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$ -Lösung mit Ethanol, wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die REM-Aufnahmen zeigen auf der einen Seite der Membran eine glatte Oberflächenstruktur (Abbildung 3.10, links) und auf der anderen Oberflächenseite eine porenreiche Struktur (Abbildung 3.10, mittig). Die Querschnittsaufnahme, in Abbildung 3.10 rechts, belegt die unsymmetrische Struktur mit einem internen Porensystem, die für regenerierte Cellulosemembranen, z.B. erhalten aus dem bekannten Viskoseprozess, repräsentativ ist.<sup>114</sup>

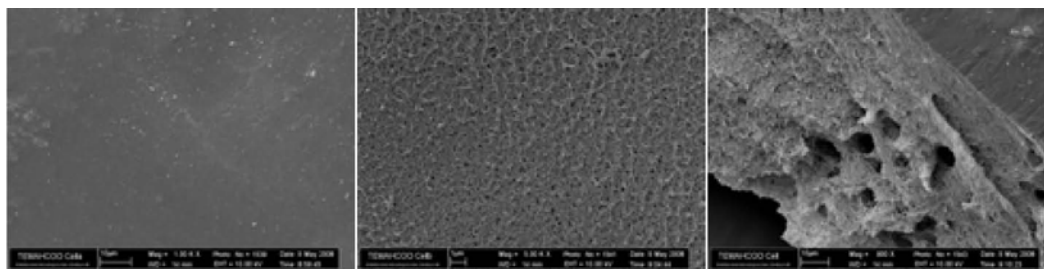


Abbildung 3.10. REM-Aufnahmen einer Cellulosemembran aus  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$

Am Beispiel der Carboxymethylierung wurde unter anderem das Potential dieses neuen Lösemittelsystems für homogene Veretherungsreaktionen in Anwesenheit von Basen untersucht.

## 3.2. Carboxymethylierung von Cellulose

### 3.2.1. Synthese in ammoniumbasierenden Lösemitteln

Die zur Carboxymethylierung üblicherweise eingesetzte Basenmenge führt bei Verwendung von imidazoliumbasierenden IF zur Zersetzung des Lösemittels und zu nicht reproduzierbaren Eigenschaften der CMC wie DS, Substitutionsmuster und molare Masse. Im Gegensatz dazu werden bei der Verwendung von kommerziell verfügbaren und neu synthetisierten ammoniumbasierenden Salzen (siehe Abschnitt 3.1) als Reaktionsmedien wasserlösliche CMC durch Carboxymethylierung in Anwesenheit von NaOH-Partikeln erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Bei 3 h Reaktionszeit, einer Temperatur von 80°C und einem Molverhältnis AGE/Natriummonochloracetat/NaOH von 1/10/20 liefert die Umsetzung im neuen Celluloselösemittel  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$  eine wasserlösliche CMC (**9**) mit einem DS von 1,55. Dagegen wird in der kommerziell erhältlichen IF  $[(\text{CH}_3)_2\text{Nbz}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  für eine wasserlösliche CMC (**10**, DS 1,12) eine Reaktionszeit von 24 h benötigt. Die Reaktionen wurden durch Zugabe von feinverteilten NaOH-Partikeln in die Celluloselösung initiiert, wobei reaktive Mikrostrukturen, d.h. die Cellulose wird an den Partikeln teilweise regeneriert und aktiviert, gebildet werden.



Tabelle 3.2. Ergebnisse der Carboxymethylierung von Cellulose bei 80°C in ammoniumbasierenden Salzschnmelzen und Ionischen Flüssigkeiten (AGE/Natriummonochloracetat/NaOH 1/10/20)

Reaktionsbedingungen			Produkt			
IF	Co-Solvenz	Zeit	Nr.	DS <sup>a</sup>	Löslichkeit <sup>b</sup>	Blockartige Verteilung
		h			H <sub>2</sub> O	
[CH <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ][HCOO]/AS	-	3	<b>9</b>	1,55	+	+
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Nbz(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>3</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O	-	24	<b>10</b>	1,12	+	+
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Nbz(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>3</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	24	<b>11</b>	0,75	+	-
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Nbz(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>3</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	3	<b>12</b>	0,27	+	-
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Nbz(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>3</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O	DMSO	3	<b>13</b>	0,36	-	+
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Nbz(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>3</sub> ]Cl	-	3	<b>14</b>	0	-	-
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Nbz(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>3</sub> ]Cl	DMSO	3	<b>15</b>	0,04	-	-

<sup>a</sup> durchschnittlicher Substitutionsgrad<sup>b</sup> + löslich, - nicht löslich

Dadurch entstehen während der Umsetzung Bereiche der Cellulosekette, die blockartig substituiert sind, während andere Abschnitte des Polymers unmodifiziert bleiben. So werden bei der Reaktion Celluloseether mit einer blockartigen Substituentenverteilung entlang der Polymerkette erhalten. Bei der Umsetzung von Cellulose mit Natriummonochloroacetat im wasserfreien Ammoniumsalz [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Nbz(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>]Cl, das ebenfalls kommerziell erworben werden kann, findet keine Reaktion statt (**14** und **15**), weil die Cellulose nicht gelöst vorliegt. Desgleichen ist für synthetisierte CMC aus DMAc/LiCl bekannt, dass aufgrund der bevorzugten Reaktion an den Kontaktstellen der Polymerkette mit den NaOH-Partikeln große Fraktionen an nicht-substituierten AGE und an trisubstituierten AGE auftreten.<sup>91</sup> Weiterhin wird in der Literatur beschrieben, dass bei der homogenen Carboxymethylierung Co-Solventien eingesetzt werden können.<sup>115</sup> Der Zusatz von Wasser oder polar aprotischen Lösemitteln wie DMSO beeinflusst nicht nur die Höhe des DS-Wertes sondern auch die Verteilung der Substituenten entlang der Polymerkette. So zeigt sich, dass unter Verwendung von Wasser in [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Nbz(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O der DS auf 0,75 (**11**) absinkt. Durch eine weitere Verkürzung der Reaktionszeit wird der DS weiter auf 0,27 (**12**) reduziert. Die Produkte weisen alle eine statistische

Verteilung der Ethergruppen entlang des Celluloserückgrates auf (Vergleich von Proben **11** und **12**, Abbildung 13). Dieser Einfluss von Wasser als Co-Solvenz auf die Substituentenverteilung wurde bereits für andere Lösemittelsysteme gefunden.<sup>92a</sup> Durch das zusätzliche Wasser werden die NaOH-Partikel gelöst, die reaktive Mikrostruktur kann nicht gebildet werden und eine statistisch verteilte CMC wird erhalten. Der Einsatz des dipolar aprotischen Lösemittels DMSO anstelle von Wasser als Co-Solvenz zeigt keine wesentlichen Veränderungen des Gesamt-DS (CMC **13**, DS 0,36). Durch Bildung der reaktiven Mikrostruktur während der Zugabe des Co-Solvenzes wird eine CMC mit einer blockartigen Verteilung (Vergleich der Proben **12** und **13**, Abbildung 13) synthetisiert.

### 3.2.2. Charakterisierung und Eigenschaften

Die Charakterisierung der hergestellten Derivate wurde mittels IR- und NMR-Spektroskopie sowie mittels HPLC durchgeführt und wird am Beispiel CMC **9** exemplarisch präsentiert. Abbildung 3.11 zeigt das entsprechende IR-Spektrum, das die typischen Valenzschwingungen der Carbonylgruppe des Carboxylatanions bei 1620 und 1410  $\text{cm}^{-1}$  aufweist.

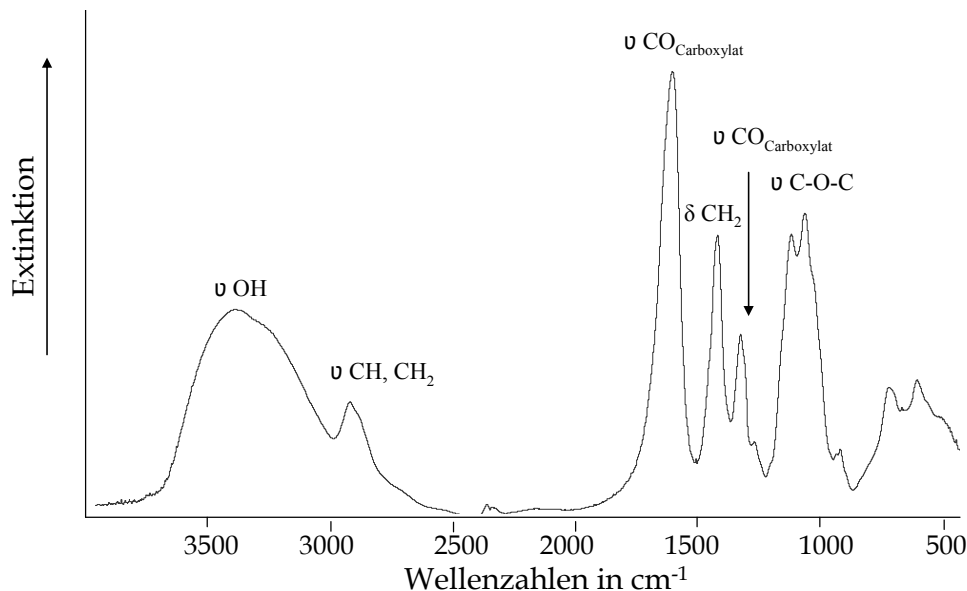


Abbildung 3.11. IR-Spektrum von Carboxymethylcellulose (**9**) mit einem DS 1,55

Es werden keine Nebenprodukte oder Reste des Salzes gefunden. Die Substituentenverteilung an der AGE konnte mittels der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

nach hydrolytischem Abbau des Derivates mit 25 %iger deuterierter Schwefelsäure gemäß Baar et al. ermittelt werden.<sup>89</sup> In Abbildung 3.12 ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von CMC 9 dargestellt. Über die Integralverhältnisse der Signale kann eine Verteilung in der Reihenfolge von C-6,2 ≥ C-3 (DS<sub>C-6</sub> 0,56, DS<sub>C-2</sub> 0,55 und DS<sub>C-3</sub> 0,41; mit einem Gesamt-DS 1,52) bestimmt werden. Die Substituentenverteilung entlang der Polymerkette wurde mittels der HPLC ebenfalls nach vollständigem Abbau und dem Vergleich der Resultate mit statistisch berechneten Werten entsprechend Heinze bestimmt.<sup>89</sup>

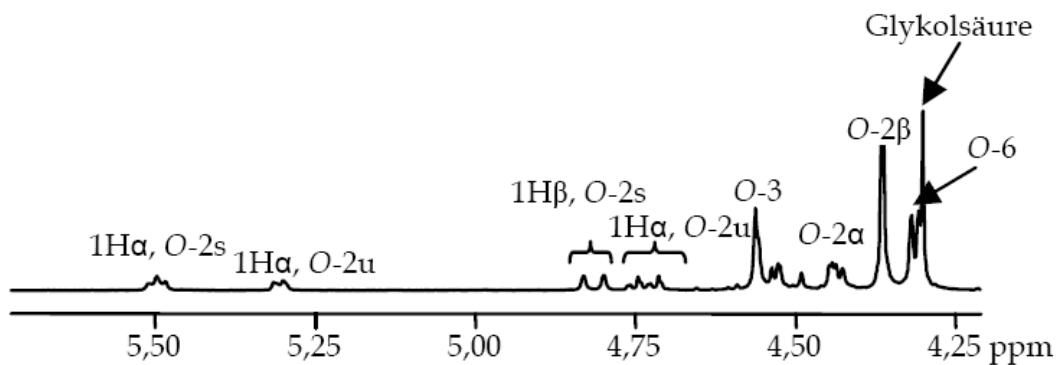


Abbildung 3.12. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von CMC nach Depolymerisation in 25 %iger D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O

In Abbildung 3.13 sind die signifikanten Unterschiede der Molfraktionen von CMC 9 (Symbole) im Vergleich zu den statistisch berechneten Werten (Linien) ersichtlich. Für 2-,3- und 6-Mono-*O*-carboxymethylglucose (HPLC: 0,2819; berechnet: 0,3621) und für 2,3-, 2,6- und 3,6-Di-*O*-carboxymethylglucose (HPLC: 0,2847; berechnet: 0,3871) werden niedrigere Werte der Molfraktionen gefunden. Im Gegensatz dazu werden höhere Werte für die Molfraktionen Glucose (HPLC: 0,2009; berechnet: 0,1129) und für die Molfraktionen 2,3,6-Tri-*O*-carboxymethylglucose (HPLC: 0,2324; berechnet: 0,1379) für CMC 9 erhalten. Das Auftreten erhöhter Gehalte an unsubstituierten und vollständig substituierten AGE ist der Beleg für die oben beschriebene blockartige Verteilung von CM-Substituenten entlang des Celluloserückgrates. Diese wird gewöhnlich bei der Umsetzung von Cellulose in reaktiven Mikrostrukturen in einem nicht-wässrigen Lösemittel wie DMAc/LiCl synthetisiert.<sup>91</sup>

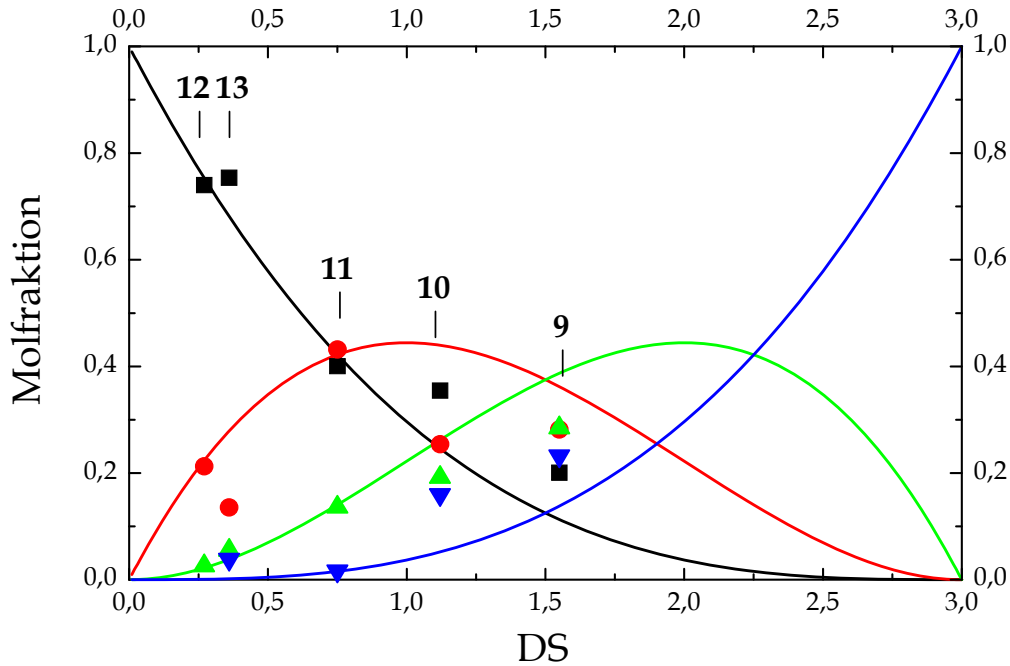


Abbildung 3.13. Molfraktionen von Glucose (berechnet: —, gefunden: ■), Mono-O-carboxymethylglucose (berechnet: —, gefunden: ●), Di-O-carboxymethylglucose (berechnet: —, gefunden: ▲) und 2,3,6-Tri-O-carboxymethylglucose (berechnet: —, gefunden: ▼) der hydrolytisch abgebauten CMC (9-13)

Folglich eröffnet die Carboxymethylierung von Cellulose in  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$  einen weiteren Weg Derivate mit einer nicht-statistischen Verteilung herzustellen.

Kapillarviskosimetrie wurde herangezogen, um über die Grenzviskosität die molare Masse und den DP zu bestimmen.<sup>116</sup> Eine Grenzviskosität von 0,978 und ein DP von 148 werden für Probe 9 erhalten. Verglichen mit dem DP der Ausgangscellulose (DP 330, C2) deutet dieser Befund auf einen leichten Abbau während der Carboxymethylierung hin. Die molekulare Masse von CMC 9 ermittelt über GPC beträgt 183.000 g/mol. Dieser hohe Wert ist ein Hinweis auf die Ausbildung von Aggregaten während der GPC-Messung. Dieses Phänomen wurde bereits für Polyelektrolyte beschrieben.<sup>86</sup>

### 3.2.3. Recycling des verwendeten Reaktionsmediums

Um das Recycling für das eingesetzte Reaktionsmedium zu bewerten, wird das Salz nach der Carboxymethylierung NMR-spektroskopisch untersucht. Zuvor wird das Medium mehreren Aufreinigungsschritten unterzogen. Durch

Destillation kann das Fällungsmittel entfernt und der erhaltene Rückstand mit Ethylacetat extrahiert werden. Daraufhin wird mit Wasser verdünnt und die wässrige Lösung in einem weiteren Schritt mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernung des Wassers wird das Ammoniumsalz bei 50°C am Hochvakuum getrocknet und anschließend in deuteriertem DMSO gelöst. Die erhaltenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind in Abbildung 3.14 dargestellt.

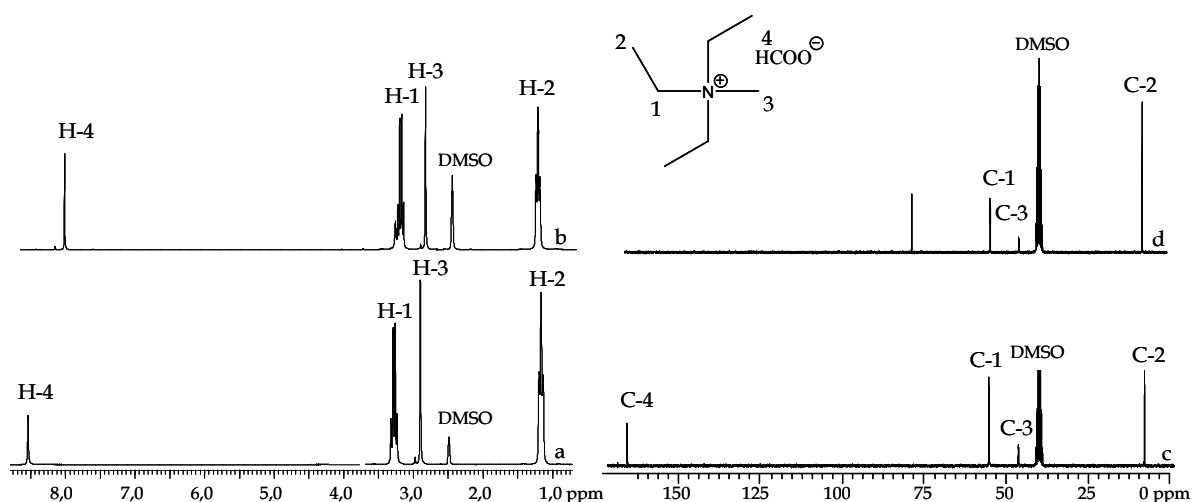


Abbildung 3.14. Vergleich der  $^1\text{H}$ -(a und b) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (c und d) von  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$  vor (unten) und nach der Carboxymethylierung (oben)

Der Vergleich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des regenerierten Salzes (Abbildung 3.14, b) mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Salzes vor der Carboxymethylierung (Abbildung 3.14, a) belegt durch die exakte Übereinstimmung der Lage und Integrale der Protonensignale, dass das  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$ -Kation während der Reaktion stabil ist und recycelt werden kann. Die Verschiebung des Protonensignals H-4 von 8,6 auf 8,2 ppm deutet auf eine veränderte Umgebung des Kations und somit auf eine neue Wechselwirkung mit dem Anion hin.<sup>117</sup> Aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird ersichtlich, dass das Formiatanion nahezu vollständig durch das Chloridanion des Natriumchlorids, das während der Reaktion entsteht, ausgetauscht wird. Daher muss ein komplettes Recycling eine Behandlung mit entsprechenden Ionenaustauschern beinhalten. Nach einer solchen Prozedur könnte das Ammoniumsalz wieder gewonnen und wiederholt als Veretherungsmedium eingesetzt werden.

### 3.3. Hydroxyalkylierung von Cellulose

#### 3.3.1. Synthese in Ionischen Flüssigkeiten

Ein Schwerpunkt der Arbeit war die Erforschung der homogenen Hydroxyalkylierung von Cellulose in IF. In einer ersten Reihe von Experimenten wurde die niedrig viskose IF  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  als Reaktionsmedium für die Hydroxyethylierung und die Hydroxypropylierung eingesetzt.<sup>118</sup> Diese IF ist raumtemperaturflüssig, biologisch abbaubar, atoxisch, nicht korrosiv und löst Cellulose ohne Voraktivierung bis zu 20 wt.-%.<sup>119</sup> Die Reaktion in diesem Medium erfolgt in einem Autoklaven (siehe Abschnitt 5.2.3.) durch Zugabe von Alkylenoxiden ohne Verwendung einer üblicherweise eingesetzten Base. Durch Aufnahme von Druck-Zeit-Kurven kann der Verlauf der Reaktion untersucht werden. Während der Zugabe von Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid (PO) wird ein kurzzeitiger, drastischer Druckanstieg im Reaktionsgefäß beobachtet, da die Reagenzien unter den Bedingungen gasförmig sind. Aus diesem Grund werden EO und PO portionsweise zugegeben. Bei der Synthese von HPC **16** wird zunächst ein 10-facher Überschuss an PO eingesetzt. Nach 3 h ist der Druck im Reaktionsgefäß nahezu konstant. Innerhalb dieser Reaktionszeit findet keine Umsetzung statt (Tabelle 3.3). Durch Verlängerung der Reaktionszeit wird eine wasserlösliche HPC (**17**) mit einem MS von 0,62 erhalten. Folglich ist der Druckabfall ausschließlich auf die Diffusion des Gases in die Reaktionsmischung und nicht auf eine Reaktion mit den Hydroxylgruppen der Cellulose zurückzuführen. Die Erhöhung des Molverhältnisses AGE/PO auf 1/40 bei Verwendung von Fichtensulfitzellstoff (FSZ) liefert einen maximalen MS von 1,34 (Vergleich Beispiel **18** und **19**). Ein höheres Molverhältnis führt zu keinem weiteren Anstieg des MS-Wertes (Beispiel **20**, MS 1,27). Diese Versuche belegen, dass eine Veretherung von Cellulose in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  durch Alkylenoxiden ohne Verwendung einer zusätzlichen anorganischen Base prinzipiell möglich ist.

Tabelle 3.3. Ergebnisse zur Hydroxyalkylierung in [C<sub>2</sub>mim][OAc] (80°C, 19 h)

Reaktionsbedingungen					Produkt				
Cellulose			Reagenz	Molverhältnis <sup>a</sup>	Nr.	MS <sup>b</sup>	Löslichkeit <sup>c</sup>		
Typ	[η] <sub>Cuen</sub> (mL/g)	Konzentration in IF (wt.-%)					DMSO	5wt.-% aq. NaOH	H <sub>2</sub> O
MC	99	4	Propylenoxid	1/10	<b>16</b> <sup>d</sup>	0,07	-	-	-
MC	99	4	Propylenoxid	1/10	<b>17</b>	0,62	+	+	+
FSZ	350	4	Propylenoxid	1/20	<b>18</b>	0,22	+	-	-
FSZ	350	4	Propylenoxid	1/40	<b>19</b>	1,34	+	+	+
FSZ	350	4	Propylenoxid	1/50	<b>20</b>	1,27	+	+	+
MC	99	11,5	Ethylenoxid	1/5	<b>21</b>	0,19	+	-	-
MC	99	11,5	Ethylenoxid	1/10	<b>22</b>	1,07	+	+	+
FSZ	350	4	Ethylenoxid	1/10	<b>23</b>	0,39	+	+	-
BL	437	4	Ethylenoxid	1/10	<b>24</b>	0,09	-	-	-

<sup>a</sup> Anhydroglucoseeinheit/Reagenz<sup>b</sup> molekulare Substitution ermittelt nach Zeisel<sup>120</sup><sup>c</sup> + löslich, - nicht löslich<sup>d</sup> Reaktionszeit 3 h

Die Molmasse der Cellulose und die daraus resultierende Viskosität der Lösung haben einen entscheidenden Einfluss auf die Funktionalisierung (Vergleiche Proben **17** und **18**, **23** und **24**, Tabelle 3.3).<sup>121</sup> Unter gleichen Reaktionsbedingungen und unter Verwendung von FSZ mit einer Grenzviskosität von 350 ml/g wird eine wasserlösliche HEC mit einem MS von 0,39 (**23**) erhalten, wohingegen bei Verwendung von Baumwoll-Linters (BL) mit einer höheren Grenzviskosität von 437 ml/g ein MS von nur 0,09 (**24**) erreicht wird. Ähnliche Ergebnisse werden auch im Falle der Hydroxypropylierung beobachtet. Selbst bei doppelter Menge an PO sinkt der MS von 0,62 (**17**) auf 0,22 (**18**), wenn FSZ statt MC mit einer Grenzviskosität von 99 ml/g als Ausgangsmaterial eingesetzt wird. Der entsprechende Druckverlauf während der Synthese von HEC **23** und **24** ist in Abbildung 3.15 dargestellt.

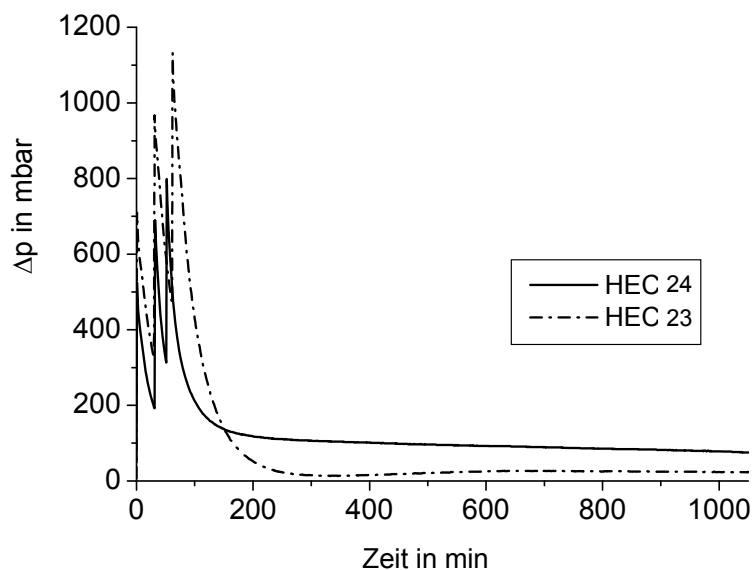


Abbildung 3.15. Druckverlauf im Reaktionssystem bei der Hydroxyethylierung von Fichtensulfitzellstoff (**23**) und Baumwoll-Linters (**24**) in  $[C_2mim][OAc]$

Der Kurvenverlauf bei der Herstellung von HEC **23** (aus FSZ) zeigt, dass nach 5 h Reaktionszeit Atmosphärendruck im Reaktionssystem erreicht wird. Im Falle von HEC **24** (aus BL) findet selbst nach 19 h keine vollständige Diffusion von EO in die Celluloselösung statt. Weiterhin führt die Verringerung der Cellulosekonzentration in der Reaktionsmischung zu einer HPC mit niedrigerem



MS-Wert (Vergleich von Probe **19** und **25**). Folglich wird die Gesamtreaktion durch die zeitabhängige Diffusion des Gases kontrolliert und ist somit direkt abhängig von der Viskosität der Lösung.

Durch die Zugabe von Co-Solventien kann die Viskosität der Cellulose/IF-Lösung reduziert werden.<sup>122</sup> Weiterhin wird die Löslichkeit der eingesetzten Reagenzien im Reaktionsmedium verbessert. Deshalb wurde in einer weiteren Versuchsreihe der Einfluss von Co-Solventien und Cellulosekonzentration auf die Hydroxypropylierung von FSZ in [C<sub>2</sub>mim][OAc] untersucht (Tabelle 3.4). Die alleinige Verringerung der Viskosität der [C<sub>2</sub>mim][OAc]/Cellulose-(56,9 g, 4 wt.-% Cellulose)-Lösung durch Zusatz von DMSO (16,5 ml, 29 wt.-%) als Co-Solvenz ist bei konstanten Konzentrationen des Polymers nicht in der Lage die Reaktionseffizienz zu erhöhen (Vergleich von Beispiel **19** und **26**). Jedoch steigt bei gleicher Menge an Co-Solvenz und erhöhter Cellulosekonzentration (8 wt.-%) in der Reaktionslösung, der MS von 1,25 auf 2,24 (Vergleich von Beispiel **26** und **27**).

Tabelle 3.4. Hydroxypropylierung von Fichtensulfitzellstoff in Abhängigkeit von der Cellulosekonzentration und vom Co-Solvenz in [C<sub>2</sub>mim][OAc] (Molverhältnis von AGE/PO 1/40, 80 °C, 19 h)

Reaktionsbedingungen			Produkt			
c <sub>Cellulose</sub> [wt.-%]	Co-Solvenz		Nr.	MS <sup>a</sup>	Löslichkeit <sup>b</sup>	
	Typ	Menge [wt.-%]			DMSO	H <sub>2</sub> O
2	-	-	<b>25</b>	0,85 <sup>c</sup>	+	+
4	-	-	<b>19</b>	1,34	+	+
4	DMSO	29	<b>26</b>	1,25	+	+
8	DMSO	29	<b>27</b>	2,24	+	+
8	DMSO	50	<b>28</b>	2,34	+	+
8	DMF	29	<b>29</b>	2,41	+	+

<sup>a</sup> molekulare Substitution ermittelt nach Zeisel<sup>120</sup>

<sup>b</sup> + löslich, - nicht löslich

<sup>c</sup> ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nach Peracetylierung<sup>123</sup>

Ein ähnliches Ergebnis ergibt der Zusatz von DMF zur Celluloselösung (Vergleich von **27** und **29**). Diese Experimente zeigen, dass beispielsweise durch

Zusatz eines Co-Solvenzes bei hohen Cellulosekonzentrationen eine verbesserte Diffusion und Löslichkeit des verwendeten Reagenzes erreicht wird und damit eine Erhöhung des MS möglich ist.

Für weitere Untersuchungen zur Hydroxyalkylierung von Cellulose wurden andere IF herangezogen (Tabelle 3.5). Die Umsetzung von Cellulose mit PO in [C<sub>4</sub>mim]Cl führte selbst nach einer Reaktionszeit von 312 h und einem Überschuss an Reagenz zu keiner Funktionalisierung (**30**). Es zeigt sich, dass die Hydroxyalkylierung ohne Zusatz von anorganischen Basen in imidazoliumbasierenden oder ammoniumbasierenden IF, die ein Chlorid als Anion tragen, nicht möglich ist. Offensichtlich kann nur das Acetatanion in einer IF die Ringöffnung der Epoxide katalysieren. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Reaktion in [C<sub>4</sub>mim]Cl mit katalytischen Mengen von Acetationen studiert. Interessanterweise führt die Zugabe von Kaliumacetat (KOAc) zu einer wasserlöslichen HPC (**31**). Ebenfalls wird ein wasserlöslicher Ether **32** mit einem MS von 0,41 beim Einsatz von [C<sub>2</sub>mim][OAc] als Katalysator für die Ringöffnung des PO in [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]Cl · 2H<sub>2</sub>O erhalten. Daher wurde die Reaktion von PO mit [C<sub>2</sub>mim][OAc] NMR-spektroskopisch erforscht (Abbildung 3.16). Bei dem Vergleich des entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (Abbildung 3.16, b) mit dem Spektrum von reinem [C<sub>2</sub>mim][OAc] (Abbildung 3.16, a) wird ein neues Signal bei 2,8 ppm (H-10') gefunden, welches auf eine neue Acetatverbindung hindeutet. Die Signale zwischen 3-3,6 ppm können dem geöffneten PO zugeordnet werden. Weiterhin entstehen imidazoliumhaltige Verbindungen, wie die Signale bei 6,5-9 ppm (H-5', H-4') zeigen. Detailliertere Zuordnungen können durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie getroffen werden. Dazu bietet HMBC die Möglichkeit, Korrelationen über mehrere Bindungen, z.B. <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-Atomen, sichtbar zu machen (Abbildung 3.17).

Table 3.5. Ergebnisse zur Veretherung von Cellulose mit Propylenoxid (PO) in Abhängigkeit von der eingesetzten Ionischen Flüssigkeit (IF) und vom Katalysator (bei 80°C, 4 wt.-% Cellulose in der Reaktionslösung)

Reaktionsbedingungen					Produkt				
Cellulose	IF	Katalysator	Molverhältnis	Zeit [h]	Nr.	MS <sup>a</sup>	Löslichkeit <sup>b</sup>		
			AGE/PO/Katalysator				DMSO	5 wt.-% aq. NaOH	H <sub>2</sub> O
FSZ	[C <sub>4</sub> mim]Cl	-	1/40	312	<b>30</b>	0,09	-	-	-
FSZ	[C <sub>4</sub> mim]Cl	KOAc	1/40/0,2	312	<b>31</b>	0,45	+	+	+
FSZ	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ]Cl · 2H <sub>2</sub> O	[C <sub>2</sub> mim][OAc]	1/40/1	19	<b>32</b>	0,41	+	+	+
MC	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ]Cl · 2H <sub>2</sub> O	-	1/20	48	<b>33</b>	0,01	-	-	-
FSZ	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ]Cl · 2H <sub>2</sub> O	KOAc	1/40/1	72	<b>34</b>	0,10	-	-	-
FSZ	[CH <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ][HCOO]	-	1/40	19	<b>35</b>	0,07	-	-	-
FSZ	[CH <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ][HCOO]	KOAc	1/40/1	96	<b>36<sup>c</sup></b>	0,03	-	-	-
FSZ	[CH <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ][HCOO]	Mg(OAc) <sub>2</sub>	1/40/3,7	96	<b>37<sup>c</sup></b>	0,78	+	+	+

<sup>a</sup> molekulare Substitution ermittelt nach Zeisel<sup>120</sup>

<sup>b</sup>+ löslich, - nicht löslich

<sup>c</sup> Reaktionstemperatur 55 °C; zusätzlich eine Reaktionszeit von 48 h bei 22°C

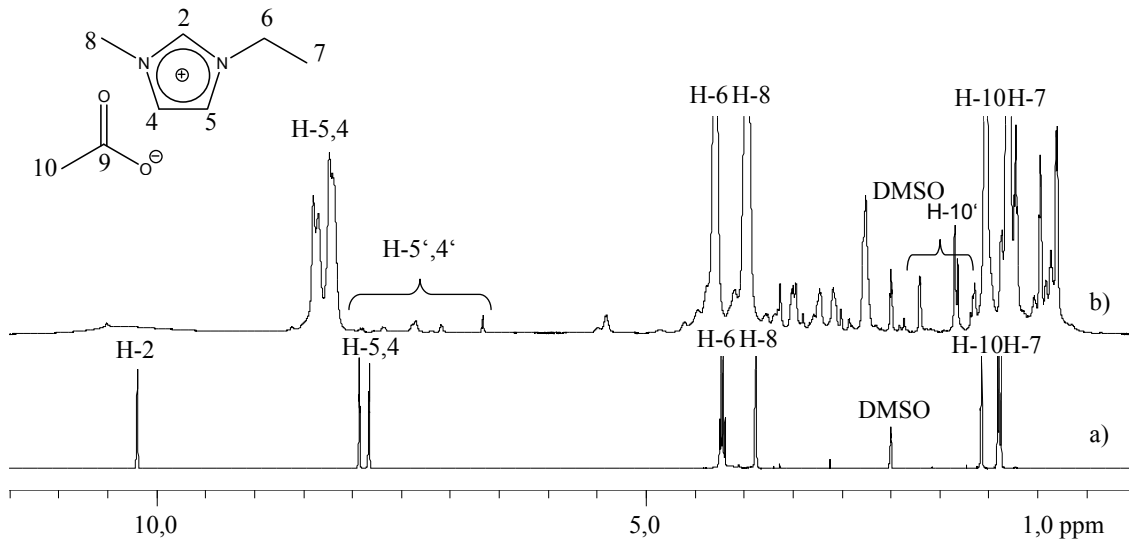


Abbildung 3.16.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von a)  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  und b)  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  mit Propylenoxid nach 3 h Reaktionszeit in  $\text{DMSO-}d_6$

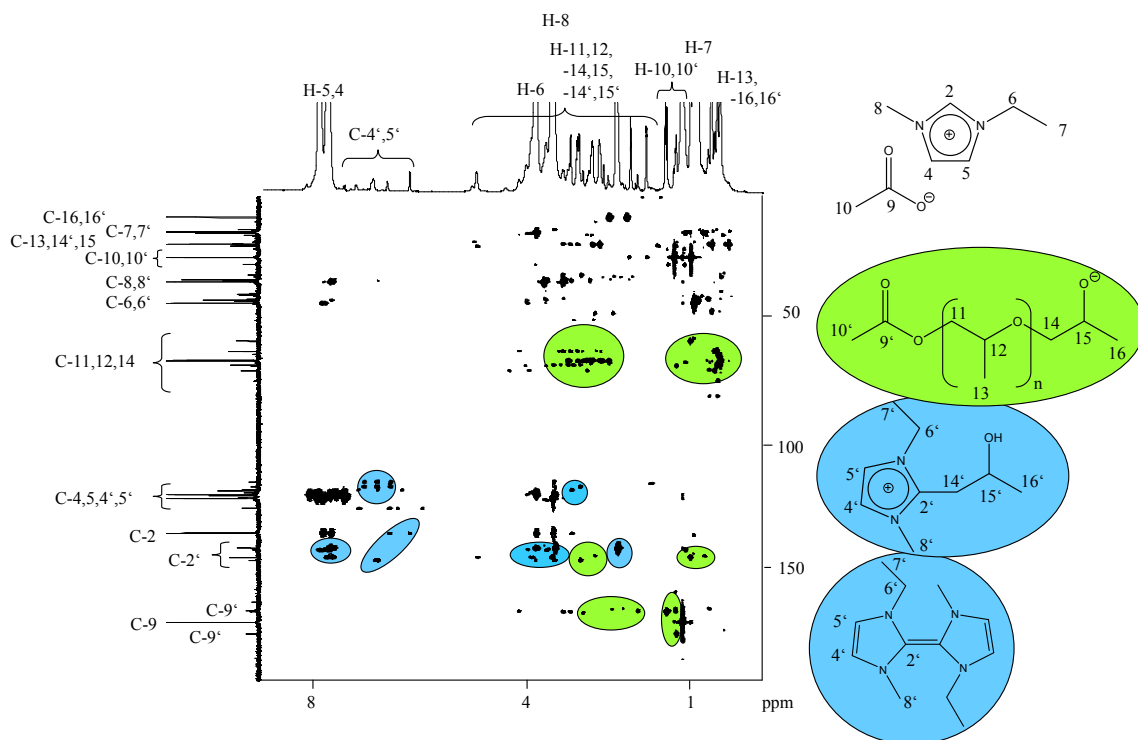


Abbildung 3.17. HMQC von  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  und Propylenoxid nach 3 h Reaktionszeit im Koaxialrohr und  $\text{DMSO-}d_6$  als Referenz

Neben den Crosspeaks der  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  werden weitere Signale detektiert. Die Methylgruppe  $\text{H-10}'$  der neuen Acetatspezies bei 1,2 ppm wechselwirkt zum einen mit der benachbarten Carbonylgruppe der Acetatspezies  $\text{C-9}'$  und zum anderen mit den Methylengruppen ( $\text{C-11,12,14}$ ) der Polypropylen glykole bei 60-

72 ppm. Dieses Resultat wird durch Experimente belegt, bei denen KOAc mit PO in  $[\text{C}_4\text{dmim}]\text{Cl}$  gegeben wurde und für 3 h reagierte. Diese NMR-Untersuchungen zeigen auch hier, dass das Acetatanion die Ringöffnungsreaktion des Epoxides katalysiert. Weiterhin reagiert die CH-acide C-2 Position des Imidazoliumkations der IF in Anwesenheit von Epoxiden über eine entsprechende Ringöffnungsreaktion (siehe Abbildung 3.17) und unterbindet dadurch die Hydroxyalkylierung der Cellulose.<sup>124,125</sup> Die entsprechenden Crosspeaks liegen bei 120 und 3,0-3,2 ppm. Die Existenz eines Bisimidazolidins<sup>126</sup> kann nicht eindeutig bewiesen werden, jedoch deuten Crosspeaks zwischen 6,5-7,5 ppm und 133-151 ppm darauf hin. Diese Untersuchungen belegen einerseits die katalytische Aktivität der Acetationen von  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  und zeigen andererseits auch Nebenreaktionen des Kations vorzugsweise an Position 2 der heterocyclischen Verbindung.

Aufgrund dieser Neigung von  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  zu Nebenreaktionen mit PO sollten ammoniumbasierende Celluloselösemittel mit Carboxylatanionen als Gegenion für die Hydroxypropylierung eingesetzt werden. Dafür wurde eine Reihe von Trialkylmethylammoniumacetaten hergestellt (siehe Abschnitt 3.1). Jedoch lösen diese Verbindungen das Polymer nicht auf und können für die weiteren Untersuchungen zur homogenen Hydroxyalkylierung nicht eingesetzt werden. Im Gegensatz dazu ist  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$  in der Lage die Cellulose zu lösen.<sup>127</sup> Die Funktionalisierung von Cellulose mit PO in diesem Lösemittel zeigt nur eine moderate Umsetzung (35). Somit ist das Formiat nur bedingt in der Lage die Ringöffnungsreaktion von PO zu initialisieren. Daher wurde in diesem Medium wieder unter Zugabe von Acetationen gearbeitet. Das Ergebnis zeigt, dass durch die Zugabe von Magnesiumacetat<sup>128</sup> ( $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ ) eine wasserlösliche HPC 37 (MS 0,78) bei einem Molverhältnis AGE/PO/ $\text{Mg}(\text{OAc})_2$  von 1/40/3,7 nach 96 h erhalten wird. Überraschenderweise führt die Verwendung von KOAc sowohl in  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$  als auch in  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als Reaktionsmedium zu keiner Umsetzung. Dieser Befund kann mit der geringeren Löslichkeit von KOAc in der verwendeten IF erklärt werden. Die Stabilität der Ammoniumsalze unter

ähnlichen Reaktionsbedingungen wurde in Abschnitt 3.2 am Beispiel der Carboxymethylierung diskutiert.

### 3.3.2. Charakterisierung und Eigenschaften

Die synthetisierten Ether wurden strukturell charakterisiert und deren Eigenschaften untersucht. Hydroxyalkylcellulosen mit einem MS größer als 0,4 sind in Wasser, 5 wt.-%iger wässriger NaOH und DMSO löslich (Tabelle 3.3 und 3.5). Hydroxyalkylcellulosen mit einem niedrigeren MS zwischen 0,2 bis 0,4 sind in DMSO und/oder 5 wt.-%iger wässriger NaOH löslich.

Ein charakteristisches  $^{13}\text{C}$ -135-DEPT-NMR-Spektrum einer wasserlöslichen HPC mit einem MS von 0,85 (**25**) ist in Abbildung 3.18 dargestellt. Signale des Substituenten werden bei 19,7-21,0 (C-9,9',12), 64,0-65,5 (C-8, 11), 74,0 (C-8') und 75,7-79,0 ppm (C-7, 10) gefunden. Durch die Existenz zweier Signale bei 60,7 (C-6) und 62,9 ppm (C-6s) wird gezeigt, dass eine partielle Funktionalisierung der primären OH-Gruppen stattgefunden hat.

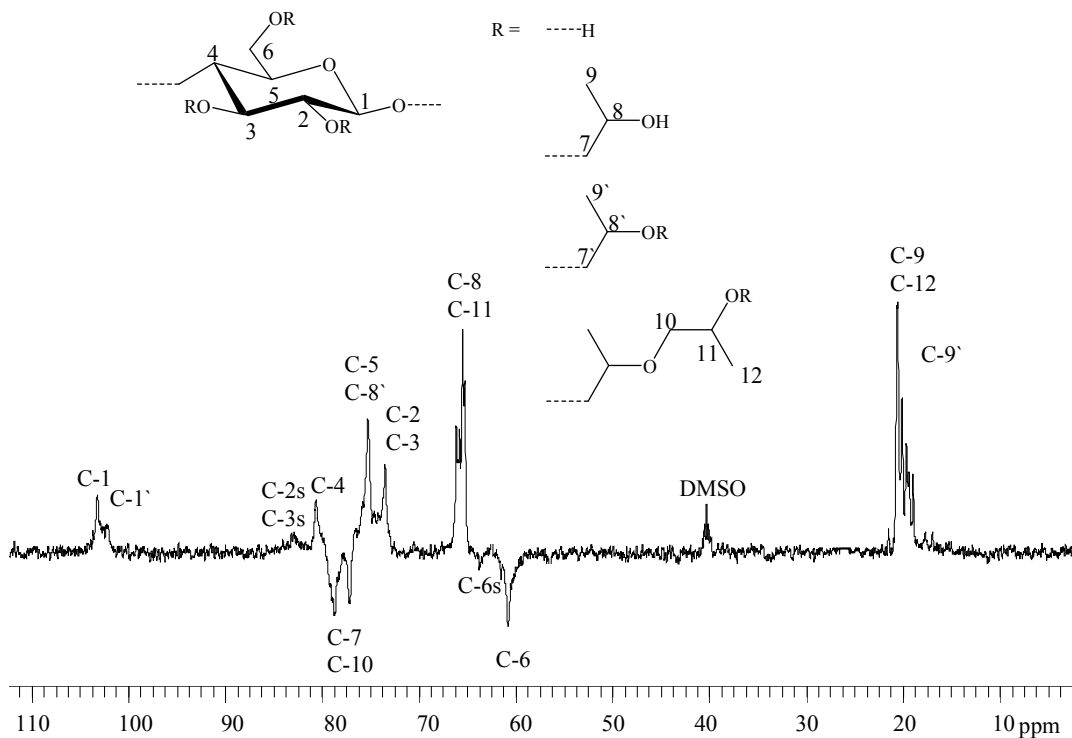


Abbildung 3.18.  $^{13}\text{C}$ -DEPT-135-NMR-Spektrum von HPC (**25**, MS 0,85) in  $\text{DMSO-}d_6$  bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$

Zwei weitere Peaks bei 101,6 und 102,9 ppm korrespondieren mit den Atomen C-1' und C-1. Diese Signalaufspaltung zeigt eine partielle Substitution der benachbarten C-2 Position an. Kleine Signale im Bereich zwischen 81,2-83,0 ppm können den funktionalisierten OH-Gruppen an Position C-2s und C-3s zugeordnet werden. Signale für die nicht substituierten C-2 und C-3 Positionen werden bei 72,5 ppm und die Peaks für C-4 und C-5 werden bei 79,5 und 74,0 ppm detektiert. Zur Bestimmung der MS-Werte der Hydroxyalkylcellulosen können die Methode nach Zeisel<sup>120</sup> und die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nach vollständiger Peracetylierung<sup>123</sup> genutzt werden. Über die Zeiselmethode wird für HPC 19 ein MS von 1,34 erhalten. Für <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen werden die nicht veretherten und die am Substituent neu entstandenen Hydroxylgruppen der Probe acetyliert. Durch das Fehlen der OH-Valenzschwingung bei 3450 cm<sup>-1</sup> und der Detektion der charakteristischen C=O Valenzschwingung der Acetatgruppe bei 1739 cm<sup>-1</sup> im entsprechenden IR-Spektrum (Abbildung 3.19, b) kann die Vollständigkeit der Reaktion bewiesen werden.

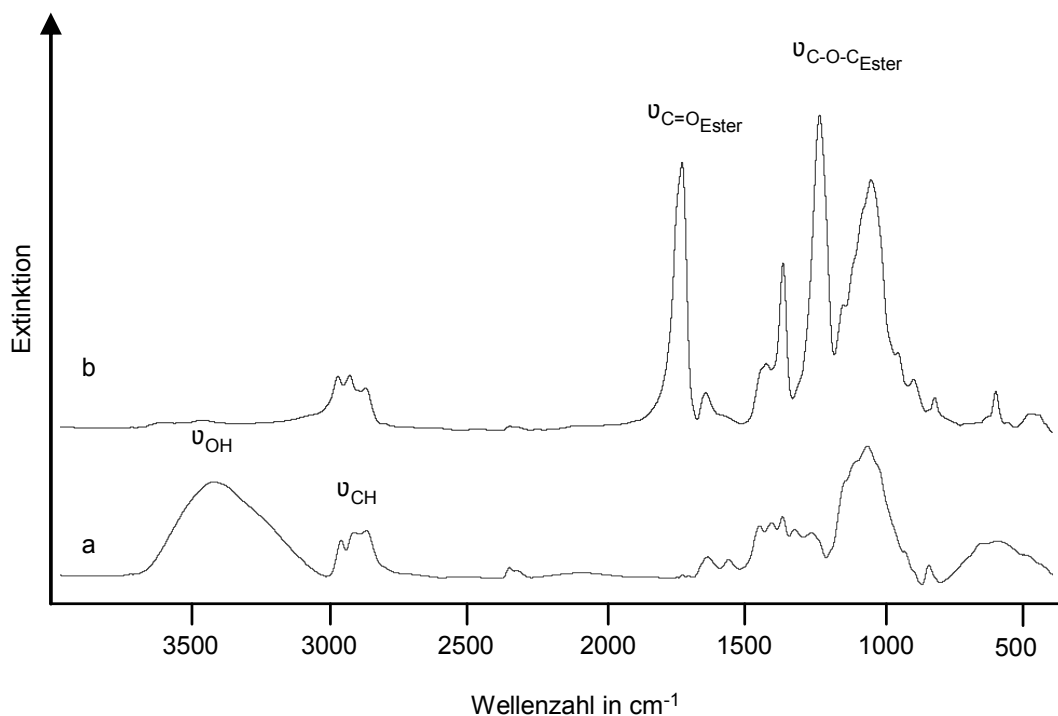


Abbildung 3.19. IR-Spektrum von a) HPC 19 (MS 1,34) und b) HPC 19 nach vollständiger Peracetylierung

Die MS-Werte ergeben sich aus den integralen Verhältnissen der Signale für den

Substituenten und die AGE im korrespondierenden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 3.20).<sup>123</sup> Der erhaltene MS-Wert von 1,35 korreliert perfekt mit dem MS, der über die Zeisel-Methode<sup>120</sup> ermittelt wurde. Die Bestimmung des Substitutionsmusters erfolgte mittels chromatographischer Methoden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Professor Mischnick, Technische Universität Braunschweig. Um Unterschiede zu kommerziellen HPC-Proben zu determinieren, wurde ein FSZ (DP 1370,  $[\eta]$  350 ml/g) unter Standardbedingungen heterogen in Isopropylalkohol und in Gegenwart von NaOH umgesetzt (Probe **he**,  $\text{MS}_{\text{Zeisel}}$  1,37). Eine Probe (HPC **19**) mit vergleichbarem MS-Wert ( $\text{MS}_{\text{Zeisel}}$  1,34) konnte durch homogene Umsetzung in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  aus dem gleichen Zellstoff hergestellt werden (Tabelle 3.4).

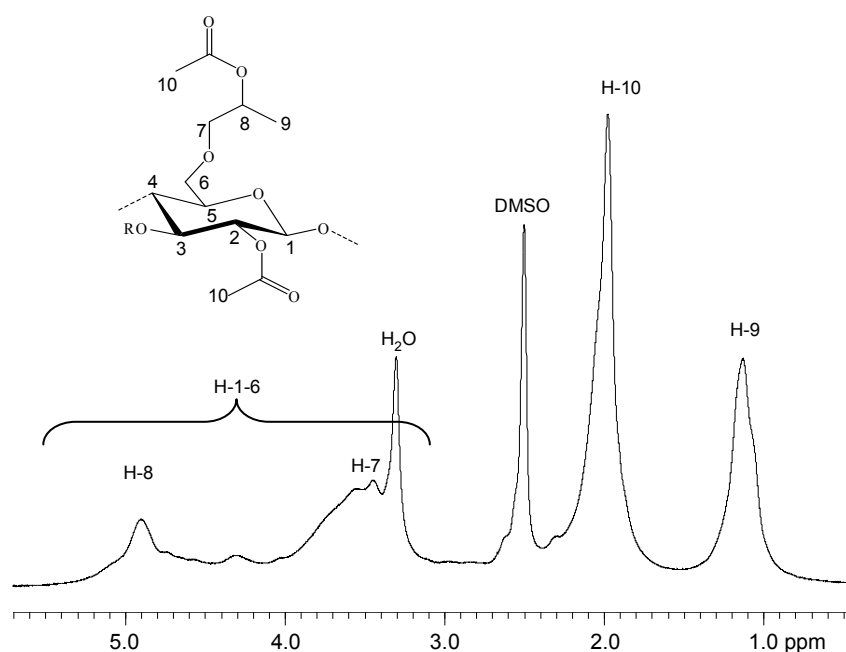


Abbildung 3.20.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der peracetylierten HPC (**19**,  $\text{MS}$  1,34) in  $\text{DMSO-}d_6$  bei 30 °C

Im Folgenden werden die strukturellen Unterschiede der zwei verschieden hergestellten HPC-Proben im Vergleich mit höher substituierten, ebenfalls homogen synthetisierten HPC (HPC **26**, **27** und **31**) diskutiert.

Für GLC/MS-Untersuchungen müssen die HPC nach Permethylierung mittels Trifluoressigsäure abgebaut und die erhaltenen Monomere mit Natriumborodeuterid reduziert und anschließend acetyliert werden.<sup>129</sup> Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.6 zusammengestellt.



Tabelle 3.6. Vergleich von Substitutionsmuster, Molekulargewicht und Grenzoiskosität heterogen und homogen hergestellter HPC

Nr.		he	19	26	27	31
$M_w$ GPC (g/mol)		333.990	322.070	281.900	301.720	83.420
DP <sub>GPC</sub>		1.390	1.350	1.300	1.100	470
$[\eta]$ (mL/g)		397	307	-	-	-
MS <sub>Zeisel</sub>		1,37	1,34	1,25	2,24	0,45
MS <sub>NMR</sub>		1,32	1,35	-	-	-
MS <sub>GC</sub>		0,95	1,12	1,22	2,79	0,35
DS <sub>GC</sub>		0,88	1,07	1,17	2,39	0,35
MS/DS <sub>GC</sub>		1,08	1,05	1,04	1,17	1,00
DS <sub>O-6GC</sub>		0,40	0,32	0,35	0,75	0,08
DS <sub>O-2GC</sub>		0,32	0,42	0,46	0,86	0,14
DS <sub>O-3GC</sub>		0,17	0,32	0,36	0,78	0,12
Mol%	HP Muster					
unsubstituiert	-	41,06	37,13	33,88	4,64	74,11
mono HP	3	1,41	3,73	3,67	1,07	5,07
	2	9,53	11,12	11,16	3,56	7,49
	6	22,88	12,19	12,31	4,92	5,20
di HP	23	4,53	13,81	14,62	11,14	5,32
	36	1,94	2,76	2,92	1,94	0,96
	22	2,59	1,81	1,69	2,32	-
	26	5,18	3,62	3,38	4,65	0,70
	66	0,98	1,81	0,99	1,16	0,22
tri HP	236	6,58	11,01	13,23	35,27	0,93
	223	1,07	-	0,35	2,37	-
	662	0,89	-	0,15	0,89	-
	226	-	-	0,07	0,27	-
tetra HP	2336	0,68	0,50	0,49	6,42	-
	2236	0,68	0,50	0,49	6,42	-
	2366	-	-	0,46	6,03	-
penta HP	$\Sigma$	-	-	0,14	5,96	-
hexa HP	$\Sigma$	-	-	-	0,95	-

Die Gesamt-MS-Werte ( $MS_{GC}$ ) lassen sich zunächst mittels der Monomerzusammensetzung, die über GC/FID erhalten wird, berechnen. Diese Werte sind niedriger als die MS-Werte, die über die Zeisel-Methode und mittels der  $^1H$ -NMR-Spektroskopie nach Peracetylierung determiniert wurden. Die heterogen hergestellte HPC **he** zeigt die typische Reaktivitätsreihenfolge der Hydroxylgruppen für kommerzielle Produkte  $O-6 > O-2 > O-3$  ( $k_2 : k_3 : k_6 = 2,6 : 1,0 : 4,2$ ). Die homogen hergestellte Probe **19** weist dagegen eine Regioselektivität in der Reihenfolge  $O-2 > O-6 = O-3$  ( $k_2 : k_3 : k_6 = 1,5 : 1,0 : 1,1$ ) auf. Für beide Proben ist der Beitrag des 3-*O*-HP-Regioisomers in den Mono-HP-Monomeren niedrig (4,2 % **he** und 13,8 % **4** von  $c_1$ ). Der hohe Partial-DS an Position 3 ( $DS_{O-3} = s_3 + s_{23} + s_{36} + s_{236}$ ;  $s_i$  = Molfraktion;  $i$  substituierte Glucoseeinheit) wird durch die höhere 2,3-di- und 2,3,6-tri-*O*-Substitution verursacht. Reuben ermittelte für Methyl-<sup>130</sup>, Ethyl-<sup>131</sup> und Hydroxyalkylcellulosen<sup>132</sup> durch die Substitution von *O*-2 eine 3- bis 5-fach erhöhte Reaktivität des *O*-3. Die experimentell erhaltenen Daten korrelieren besser mit dem Reuben-Modell als mit dem Spurlin-Modell<sup>92b</sup> (siehe Abbildung 3.21).

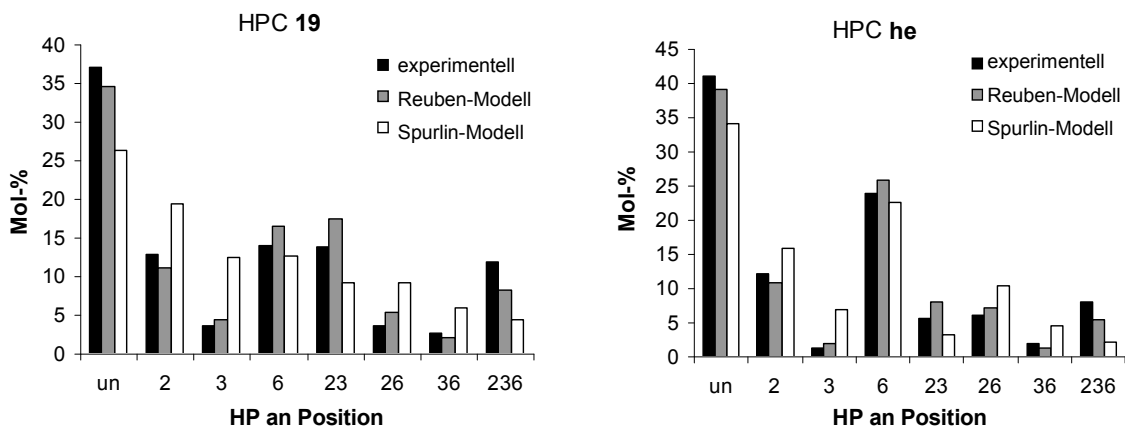


Abbildung 3.21. Statistische Bewertung von HPC **he** und **19** Monomerdaten und deren Vergleich mit den Spurlin- und Reuben-Modell

Die Ergebnisse zeigen, dass diese größere Übereinstimmung mit dem Reuben-Modell mehr für HPC **19** als für HPC **he** zutrifft. Die Heterogenitätsparameter<sup>133</sup>

$$H_1 = \sqrt{\sum_{i=0}^{236} \Delta s_i^2}, \quad \Delta s_i = s_i(\text{exp.}) - s_i(\text{Modell}) \quad \text{mit } s_i = \text{Molfraktion der an Position } i$$

substituierten Glucoseeinheit, sind für HPC **he** 12,7 und für HPC **19** 18,9 nach dem Spurlin-Modell. Wird das Reuben-Modell verwendet, reduziert sich der Heterogenitätsparameter auf 5,0 und 6,8. Ähnliche Ergebnisse werden auch für weitere in IF hergestellten HPC erhalten. Dieses Phänomen kann wie folgt begründet werden. Die acide 2-OH-Gruppe reagiert bevorzugt. Durch die Addition des Oxirans wird primär das entsprechende Alkoholat gebildet. Dieses ist die einzige starke Base im IF-System und deprotoniert den nächsten verfügbaren Protonendonator, die benachbarte Hydroxylgruppe an Position 3. Diese Position ist dann für die weitere Addition eines Oxiranmoleküls aktiviert. Dagegen konkurriert die bei der heterogenen Umsetzung verwendete NaOH mit dem Alkoholat und der beschriebene Effekt ist wesentlich geringer ausgeprägt. Zusätzlich schirmt vorhandenes Wasser das Alkoholat ab und bewirkt eine schnelle Protonierung. Obwohl das Reuben-Modell im Gegensatz zum Spurlin-Modell mit den experimentell erhaltenen Daten wesentlich besser übereinstimmt, ist eine erhebliche und charakteristische Abweichung zu erkennen. Die Menge an nicht substituierter AGE ist höher als vom Modell prognostiziert. Zur gleichen Zeit sind bereits schon mehr trisubstituierte AGE gebildet worden. Dieses deutet zusätzlich auf einen verstärkten Effekt primärer Substitution über der beinhalteten Aktivierung der Position 3 durch primäre Substitution an Position 2 hin. Ein weiteres wichtiges Merkmal von Hydroxyalkylierungsreaktionen ist die Tandemreaktion, die über das MS/DS Verhältnis bestimmt wird. Der direkte Vergleich von HPC **he** und HPC **19** zeigt ein leicht höheres MS/DS-Verhältnis von 1,08 für HPC **he** als für HPC **19** mit 1,05. Aufgrund der niedrigeren Acidität der OH-Gruppe des Hydroxyalkylrestes im Vergleich zur OH-Gruppe der Glucoseeinheit findet die Tandemreaktion normalerweise bei hoher Basenkonzentration statt. Diese Basenmengen sind für die erfolgreiche Aktivierung der Cellulose vor dem Start der Veretherung beim heterogenen Prozess notwendig. Entscheidend für die Ausprägung der Tandemreaktion ist die Dauer der Basenbehandlung bei der Aktivierung der Cellulose. Demzufolge kann für die homogene Reaktion, die ohne Zusatz von Base durchgeführt wird, ein niedrigeres MS/DS-Verhältnis erwartet werden.

Aber wie bereits oben erwähnt, wird aufgrund des Wassermangels das primär gebildete Alkoholat nicht so schnell protoniert. Folglich findet eine Tandemreaktion statt, da nicht schnell genug ein Proton von einer OH-Gruppe der AGE entfernt wird. Im Falle der sehr hoch substituierten HPC **27** ( $MS_{\text{Zeisel}} = 2,24$ ) werden ein MS von 2,79 und ein DS von 2,39 über die Monomierzusammensetzung berechnet. Das MS/DS-Verhältnis von 1,17 ist dagegen nicht so hoch wie für einen so hohen MS-Wert erwartet. 90 % der trisubstituierten Fraktion, der 2,3,6-tri-O-HP-Glucose-Moleküle, besteht aus 38,8 mol% der gesamten AGE. Der starke Anstieg des DS wird durch die Zunahme der Cellulosekonzentration von 4 % auf 8 % im Reaktionssystem (Vergleich von HPC **26** und **27**, Tabelle 3.4) begründet. Vermutlich agiert *in situ* das HP-Alkoholat als Base effizienter. In der Monomermischung von HPC **27** wird eine Glucose mit einem MS von bis zu 8 mittels ESI-MS detektiert. Das durch die Natriumionkomplexierung erhaltene Ion wird durch die EO- oder PO-Ketten bevorzugt und eine sensitivere Detektion von höher substituierten Einheiten wird möglich. Diese Resultate zeigen deutlich, dass die homogene Reaktionsführung ohne zusätzliche Base zu einer stärkeren Bevorzugung der Substitution an Position 2 führt und die Neigung zur Tandem-Reaktion, d.h. die Reaktion an den Seiten, geringer ist.

Erste Beweise für den Einfluss dieses neuartigen Substitutionsmusters auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der homogen hergestellten HPC wurden durch Viskositätsmessungen gefunden. Die Grenzviskosität einer wässrigen Lösung der homogen und heterogen hergestellten HPC wurde mittels Kapillarviskosimetrie bestimmt. HPC **he** besitzt eine höhere Grenzviskosität (Tabelle 3.6,  $[\eta]$  397 ml/g) als die homogen hergestellte HPC **19** (Tabelle 3.6,  $[\eta]$  307 ml/g). Um zu widerlegen, dass diese Unterschiede durch verschiedene Molmassen bedingt sind, wurden die HPC hinsichtlich ihrer Molmasse und Molmassenverteilung mittels GPC untersucht. Als Eluent wurde für beide HPC DMSO verwendet. HPC **19** weist eine Molmasse von 333.900 g/mol und HPC **he** von 322.070 g/mol auf (Tabelle 3.6). Damit besitzen beide Proben nahezu identische Molmassen. Die Molmassenverteilungen sind in Abbildung 3.22

dargestellt. Die heterogen hergestellte HPC enthält geringe Mengen an niedermolekularen Fraktionen. Dieses Ergebnis belegt, dass die unterschiedlichen Viskositäten der wässrigen Lösungen durch die Substitutionsmuster hervorgerufen werden.

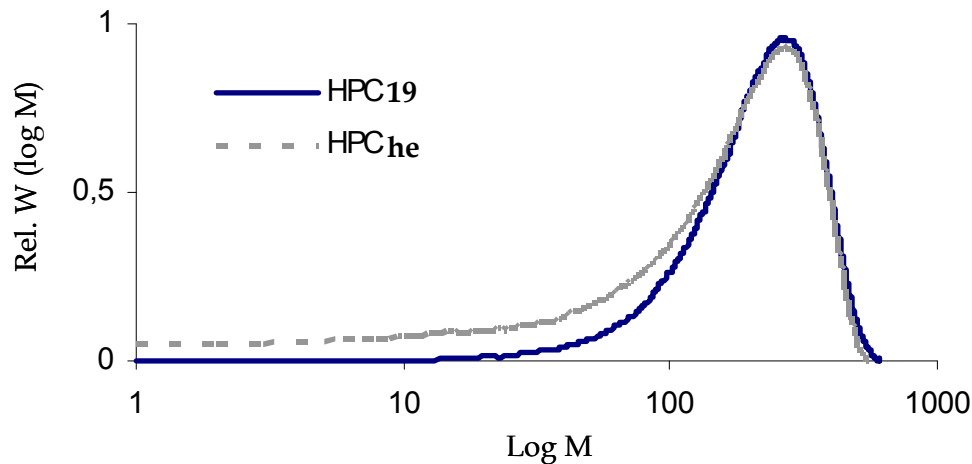


Abbildung 3.22. Gelpermeationschromatogramm von HPC he und 19

### 3.3.3. Anwendungen von Hydroxypropylcellulosen

Da HPC vor allem als Zuschlagstoffe in der Bauindustrie und als Schutzkolloid bei der Emulsionspolymerisation zur Anwendung kommen, wurde die Wechselwirkung der Polymere mit relevanten Materialien studiert. Untersuchungen mittels AFM zeigen, dass wässrige Lösungen (10 µg/ml) der verschiedenen hergestellten HPC ein differenziertes Adsorptionsverhalten an Glimmer-Oberflächen aufweisen. HPC 19 (Abbildung 3.23, links) liefert nach definierter Trocknung der Lösung (70 % Luftfeuchtigkeit, 23°C) auf Alumosilikatschichten Filme. Dagegen wird bei der HPC he eine netzartige Struktur ausgebildet (Abbildung 3.23, rechts). In Kooperation mit der Firma ShinEtsu/SE Tylose GmbH & Co. KG, Wiesbaden wurde die Eignung der HPC-Proben als Schutzkolloid bei der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat und einem Comonomer, z.B. Versaticsäurevinylester, studiert.

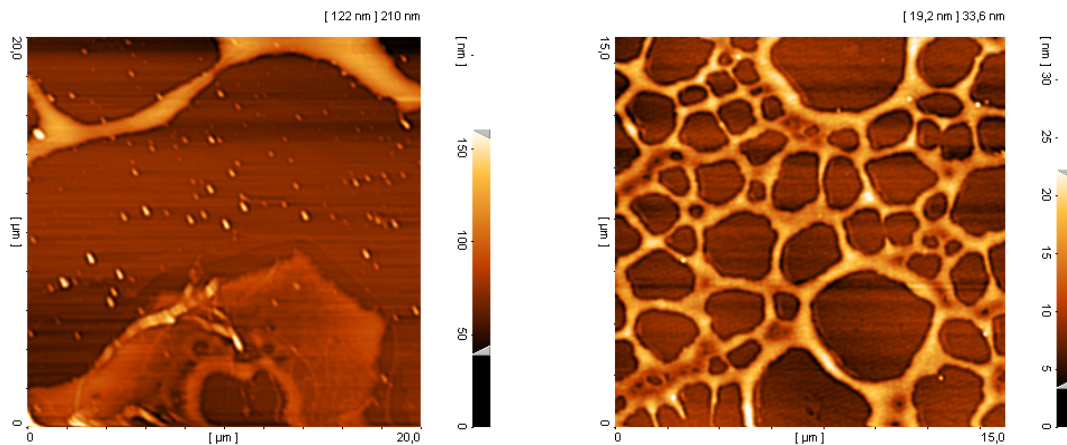


Abbildung 3.23. AFM-Aufnahmen von wässriger und anschließend getrockneter HPC 19-Lösung (links) und HPC he-Lösung (rechts)

Die Emulsionspolymerisation ist ein weit verbreitetes Verfahren zur Produktion wässriger Kunststoffdispersionen von Polyacrylaten, Polyvinylacetaten und einer Vielzahl an Copolymeren. In der wässrigen Phase wird der Initiator gelöst und dient zum Start der Radikalkettenreaktion. Die erhaltenen Partikelteilchen besitzen üblicherweise einen Durchmesser von etwa 0,05 bis 5  $\mu\text{m}$ .<sup>134</sup> Gewöhnlich werden Celluloseether als Schutzkolloide eingesetzt. Dieser Zusatz beeinflusst wichtige Qualitätsmerkmale der Kunststoffdispersion wie rheologisches Verhalten, Teilchengröße, Stabilitätserhöhung gegen äußere Einflüsse (Scherbeanspruchung) und Stabilität bei Temperaturschwankungen. Die Viskositäten der Emulsionslösungen können einen Einfluss auf die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung der Emulsion haben. Deshalb wurden die Viskositäten der Emulsionen in Abhängigkeit von der Scherrate geprüft (Abbildung 3.24). Die Ergebnisse der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat unter Verwendung von homogen und heterogen hergestellter HPC werden mit einer kommerziellen HEC (Tylose E807006) verglichen, die für diesen Prozess üblicherweise eingesetzt wird. Die Viskositäten der Emulsionen unter Verwendung der heterogen bzw. homogen hergestellten HPC weisen den oben beschriebenen geringen Unterschied auf (Vergleich von HPC hom. und HPC het.). Die Viskosität der Emulsion unter Verwendung der herkömmlich verwendeten HEC (Tylose E 807006) bewegt sich in einem vergleichbaren Bereich.

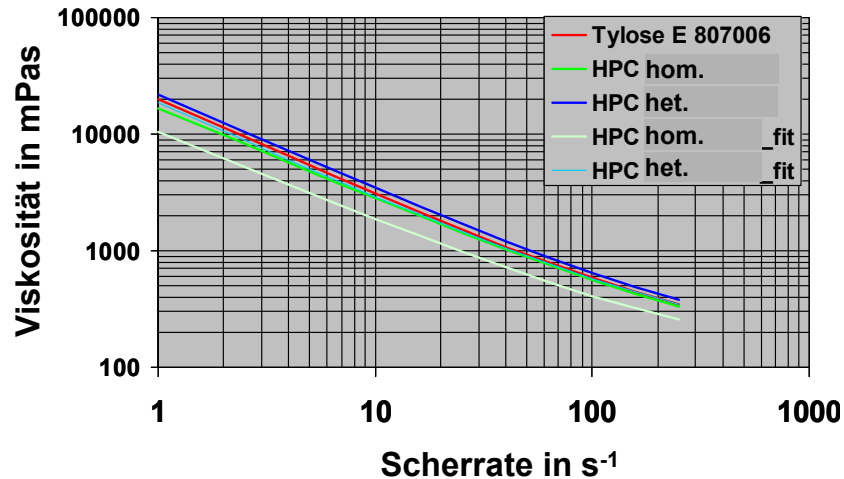


Abbildung 3.24. Viskosität der Emulsionslösungen bei der Herstellung von Polyvinylacetat unter Verwendung verschiedener Hydroxyalkylcellulosen (*HPC hom.* = Hydroxypropylcellulose in  $[C_2mim][OAc]$  hergestellt, *HPC het.* = heterogen mit NaOH hergestellt, *Tylose E807006* = industriell hergestellte Hydroxyethylcellulose, *HPC hom.\_fit* und *HPC het.\_fit* = Emulsionspolymerisation unter Verwendung einer geringeren Menge des nichtionischen Emulgators)

Wird eine geringere Menge an nichtionischem Emulgator bei der Emulsionspolymerisation verwendet, sinkt die Viskosität erwartungsgemäß (Vergleich von *HPC hom.* mit *HPC hom.\_fit* und *HPC het.* mit *HPC het.\_fit*). Die bei der Emulsionspolymerisation erhaltenen Partikel wurden hinsichtlich ihrer Größe und Größenverteilung geprüft. Die Ergebnisse zeigen, dass die Emulsionspartikel unter Verwendung von HPC Partikel mit geringerer Größe (228 und 229 nm) liefern als bei Verwendung von HEC als Schutzkolloid (266 nm, Tabelle 3.7). Wird weniger Emulgator bei der Emulsionspolymerisation mit homogen und heterogen hergestellter HPC eingesetzt, werden größere Partikel von 268 nm für *HPC hom.\_fit* und 249 nm für *HPC het.\_fit* erhalten. Diese Größen sind mit den Partikelgrößen, die unter Verwendung der Standardprozedur mit HEC hergestellt werden, vergleichbar. Es wird ein höherer Gehalt an Koagulum beim Einsatz von HPC anstatt HEC gefunden (0,455 mg/g für *HPC hom.* und 0,280 mg/g für *HPC het.*) Ein Grund kann die geringere Größe der Polyvinylacetatpartikel sein. Diese Gehalte erhöhen sich auf 0,478 mg/g für *HPC hom.\_fit* und 0,625 mg/g für *HPC het.\_fit*, wenn geringere Mengen des nichtionischen Emulgators bei der Emulsionspolymerisation verwendet werden.

Tabelle 3.7. Partikelgröße und Koagulumgehalt der Polyvinylacetatemulsion unter Verwendung verschiedener Schutzkolloide bei der Herstellung (HPC hom. = Hydroxypropylcellulose in  $[C_2mim][OAc]$  hergestellt, HPC het. = heterogen mit NaOH hergestellt, Tylose E807006 = industriell hergestellte Hydroxyethylcellulose)

Schutzkolloid		Emulsionspartikelgröße [nm]	Koagulum
Typ	MS <sup>a</sup>		40 $\mu\text{m}$ [mg/g]
Tylose E 807006	-	266	0,085
HPC hom.	1,0	228	0,455
HPC het.	1,16	229	0,280
HPC hom._fit <sup>b</sup>	1,0	268	0,478
HPC het._fit <sup>b</sup>	1,16	249	0,625

<sup>a</sup> molekularer Substitutionsgrad

<sup>b</sup> geringere Menge des nichtionischen Emulgators bei der Emulsionspolymerisation verwendet

Die Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung von heterogen und homogen hergestellten HPC vor allem zu unterschiedlichem Koagulumgehalt führen. So ruft die homogen hergestellte HPC bei geringeren Emulgatormengen einen kleineren Koagulumgehalt hervor. In Abbildung 3.25 sind die Partikelgrößenverteilungen der verschieden hergestellten Polyvinylacetatemulsionen gezeigt.

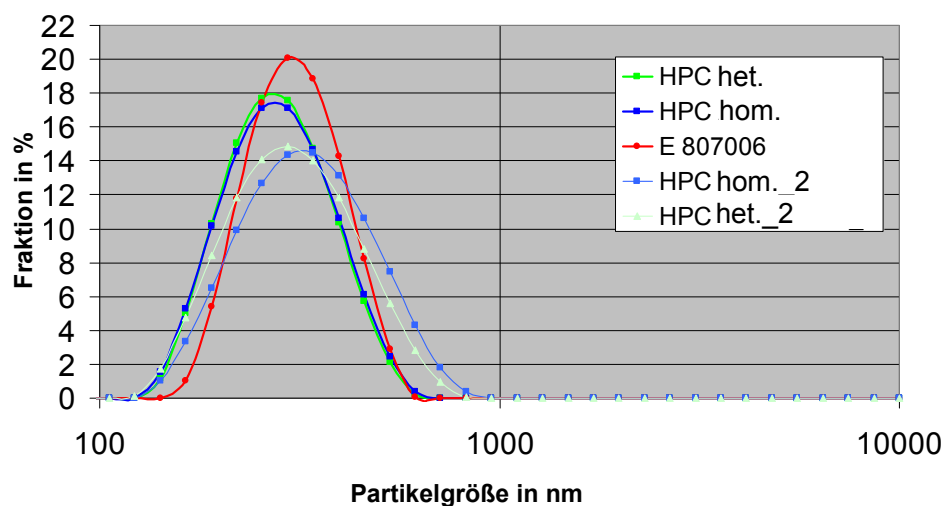


Abbildung 3.25. Partikelgrößenverteilung der Polyvinylacetatemulsion unter Verwendung verschiedener Schutzkolloide bei der Herstellung (HPC hom. = Hydroxypropylcellulose in  $[C_2mim][OAc]$  hergestellt, HPC het. = heterogen mit NaOH hergestellt, Tylose E807006 = industriell hergestellte Hydroxyethylcellulose, HPC hom.\_fit und HPC het.\_fit = Emulsionspolymerisation unter Verwendung einer geringeren Menge des nichtionischen Emulgators)



Der Einsatz von HPC anstelle von HEC führt zu keinem signifikanten Unterschied in der Partikelgrößenverteilung. Geringere Mengen an nichtionischem Emulgator verursachen dagegen eine breitere Verteilung der Partikelgröße. Die Resultate der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat mit dem Comonomer Versaticsäurevinylester unter Verwendung der verschieden hergestellten HPC zeigen, dass der homogen hergestellte Celluloseether tendenziell besser als Schutzkolloid geeignet ist, was die Partikelgröße und den Koagulumgehalt der Emulsion betrifft. Jedoch führt der Einsatz der HPC anstelle von HEC als Schutzkolloid nicht zu vergleichbaren Ergebnissen.

### 3.4. Trimethylsilylierung von Cellulose

#### 3.4.1. Synthese in Ionischen Flüssigkeiten

IF bieten die Möglichkeit die vollständig homogene Trimethylsilylierung von Cellulose effizient und kostengünstig durchzuführen, da die Wiederverwendung des Lösemittels realistisch ist. Dazu wurde die Umsetzung von Cellulose mit HMDS in  $[C_4mim]Cl$ ,  $[C_2mim]Cl$  und  $[C_2mim][OAc]$  untersucht.<sup>135</sup> HMDS als kostengünstiges Reagenz hat den Vorteil, dass bei der Reaktion als einziges Nebenprodukt Ammoniak entsteht, das leicht entfernt werden kann (Abbildung 3.26). HMDS ist ein relativ schwaches Silylierungsreagenz. Deshalb wird in der Literatur der Einsatz von polaren Lösemitteln<sup>136</sup> oder Katalysatoren wie z.B. Saccharin und Trimethylsilylchlorid beschrieben, die diese Reaktion beschleunigen.<sup>97a,137</sup> Da IF zu den polarsten Reaktionsmedien gehören, wurden alle Experimente ohne Zusatz von Katalysatoren durchgeführt, um die katalytische Wirkung der IF zu erforschen.

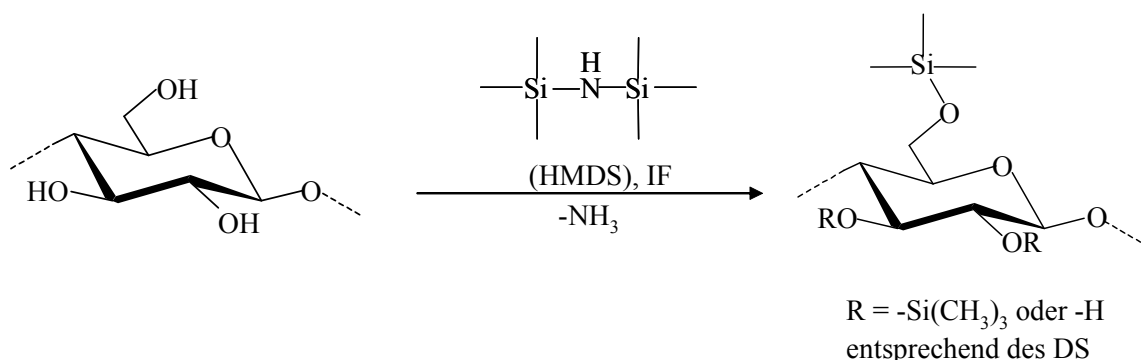


Abbildung 3.26. Schematische Darstellung der Synthese von Trimethylsilylcellulose

Die Ergebnisse zeigen (Tabelle 3.8.), dass TMSC mit DS-Werten bis zu 2,9 erhalten werden, obwohl das Reagenz in den verwendeten IF nicht vollständig löslich ist. Weiterhin zeigt sich, dass aufgrund der Zunahme des hydrophoben Charakters, das Derivat aus der Reaktionslösung ausfällt. Untersuchungen an isolierten Produkten belegen die Unlöslichkeit von TMSC mit einem  $DS \leq 2$  in den verwendeten IF. Aus den Resultaten ist weiterhin ersichtlich, dass die Reaktion in  $[C_2mim][OAc]$  am effizientesten verläuft. Innerhalb einer Stunde wird bei  $80^\circ C$  und einem Molverhältnis AGE/HMDS von 1/3 eine TMSC mit einem DS von 2,67 (**40**) synthetisiert. Im Gegensatz dazu sind bei der Synthese einer TMSC mit einem DS von 2,57 in flüssigem Ammoniak eine Reaktionszeit von 24 h und ein Molverhältnis AGE/HMDS von 1/5,7 nötig.<sup>101f</sup>

Tabelle 3.8. Bedingungen und Ergebnisse der Trimethylsilylierung von Cellulose in verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Molverhältnis (1 h,  $80^\circ C$ )

Reaktionsbedingungen		Produkt					
Molverhältnis	IF	Nr.	DS <sup>a</sup>	Löslichkeit <sup>b</sup>			DP
AGE/HMDS				DMAc	THF	CHCl <sub>3</sub>	
1/3	$[C_4mim]Cl$	<b>38</b>	0	-	-	-	-
1/3	$[C_2mim]Cl$	<b>39</b>	2,06	+	+	+	-
1/3	$[C_2mim][OAc]$	<b>40</b>	2,67	-	-	+	341
1/5	$[C_4mim]Cl$	<b>41</b>	0	-	-	-	-
1/5	$[C_2mim]Cl$	<b>42</b>	1,99	+	-	+	-
1/5	$[C_2mim][OAc]$	<b>43</b>	2,73	-	+	-	-
1/8	$[C_4mim]Cl$	<b>44</b>	1,85	+	+	+	349
1/8	$[C_2mim]Cl$	<b>45</b>	1,71	+	-	+	333
1/8	$[C_2mim][OAc]$	<b>46</b>	2,85	-	+	-	248

<sup>a</sup> durchschnittlicher Substitutionsgrad ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nach Peracetylierung

<sup>b</sup> + löslich, - nicht löslich

Detaillierte Untersuchungen zur Kinetik der Silylierung von Cellulose in  $[C_2mim][OAc]$  zeigen, dass innerhalb der ersten 15 Minuten kein HMDS mit den Hydroxylgruppen der Cellulose reagiert. Erst nach einer Reaktionszeit von 18 Minuten kommt es zur sehr schnellen Trimethylsilylierung und das Produkt mit einem DS von 2,41 fällt aus. Offensichtlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit,

angesichts der geringen Löslichkeit des Reagenzes, diffusionskontrolliert. Damit hat auch die Rührgeschwindigkeit einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionseffizienz und wurde im Folgenden bei 64 Upm eingestellt, um vergleichbare Ergebnisse zu liefern. Eine weitere signifikante Steigerung der DS-Werte durch eine Erhöhung der Reaktionszeit kann nicht realisiert werden.

In Abbildung 3.27 sind die DS-Werte in Abhängigkeit von der Reagenzmenge dargestellt. Bei einem Molverhältnis AGE/HMDS 1/1 und 1/1,5 wird lediglich reine Cellulose isoliert. Erst bei zweifachem Überschuss an Reagenz wird eine TMSC mit einem DS von 2,40 (73 % Ausbeute) erhalten. Dieser DS-Wert korrespondiert nicht mit der eingesetzten Reagenzmenge. Das während der Silylierung als Nebenprodukt gebildete Trimethylsilylamin scheint ebenfalls mit den Hydroxylgruppen der Cellulose zu reagieren.<sup>138</sup> Daher sind die DS-Werte höher als es die eingesetzten Reagenzmengen zunächst erwarten lassen würden. Die Erhöhung des Molverhältnisses auf bis zu 1/8 führt nur zu einem moderaten Anstieg der Funktionalisierung (DS 2,85, Tabelle 3.8, 46).

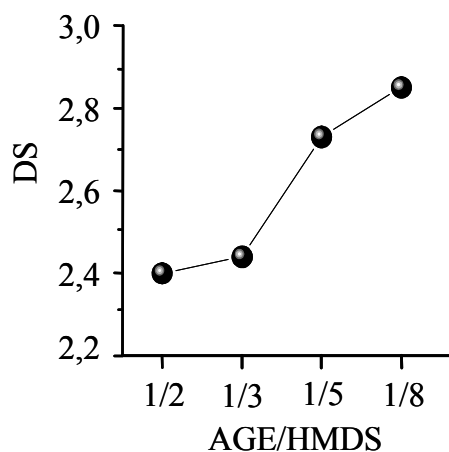


Abbildung 3.27. Einfluss der Reagenzmenge auf die Trimethylsilylierung von Cellulose in  $[C_2mim][OAc]$  (1 h, 80°C)

Darüber hinaus beeinflusst die Temperatur maßgeblich die Reaktionsausbeute (Abbildung 3.28). Die maximale Umsetzung wird bei einer Temperatur von 80°C erreicht. Silylierungen bei höheren oder niedrigeren Temperaturen führen zu Produkten mit wesentlich niedrigeren DS-Werten. Damit kann die

diffusionskontrollierte Reaktion zusätzlich mit Hilfe der Temperatur gesteuert werden.

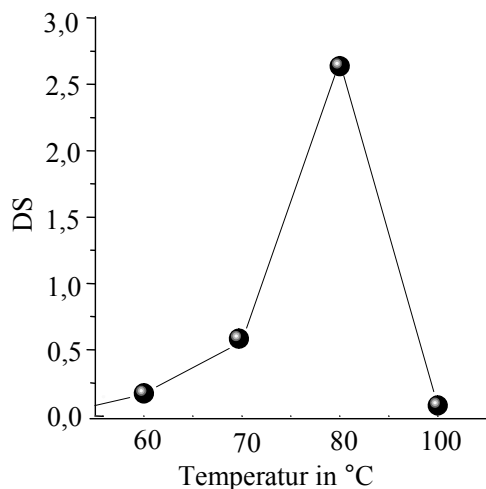


Abbildung 3.28. Trimethylsilylierung von Cellulose in  $[C_2mim][OAc]$  in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (AGE/HMDS 1/3, 1 h)

Wie bereits gezeigt wurde, ist HMDS in den verwendeten IF schwer löslich und die TMSC fällt während der Reaktion aus der Lösung aus. Co-Solventien können einerseits die Mischbarkeit des HMDS mit der Celluloselösung verbessern, andererseits können sie eine durchgehend homogene Umsetzung ermöglichen, da TMSC mit einem  $DS > 2,0$  in Chloroform löslich sind.<sup>139</sup> Deshalb wurde in weiteren Experimenten der Einfluss von Chloroform als Co-Solvenz auf die Reaktionseffizienz untersucht (Tabelle 3.9). In Gegenwart von Chloroform findet eine Umsetzung schon bei einem 3- bis 5-fachen Überschuss an Reagenz in  $[C_4mim]Cl$  (Vergleich von **38/47** und **41/49**) statt. Im Gegensatz dazu führt der Zusatz von Chloroform im System  $[C_2mim][OAc]/Cellulose$  zu einer DS-Erniedrigung (Vergleich von **40/48** und **43/50**). Bei einem Molverhältnis AGE/HMDS von 1/8 wird kein wesentlicher Einfluss auf die Reaktion beobachtet (**46/52**). Der Einsatz von DMAc als Co-Solvenz bewirkt eine vergleichbare Erhöhung der Funktionalisierung bei geringeren Molverhältnissen wie die Verwendung von Chloroform in  $[C_2mim][OAc]$  (1 h, 80°C, 1/3, DS 2,25). Zusätzlich wird die Synthese von TMSC mit Trimethylsilylchlorid als Reagenz in IF untersucht. Es kann in Gegenwart von Pyridin und bei moderaten Temperaturen (AGE/TMSCl/Pyridin 1/6/6, 6 h, 50°C) eine TMSC mit einem DS von 0,5 aus  $[C_4mim]Cl$  isoliert werden.

Tabelle 3.9. Einfluss von Chloroform auf die Effektivität der Trimethylsilylierung von Cellulose mit HMDS in Ionischen Flüssigkeiten (1 h, 80°C)

Reaktionsbedingungen		Produkt				
Molverhältnis	IF + CHCl <sub>3</sub>	Nr.	DS <sup>a</sup>	Löslichkeit <sup>c</sup>		DP
AGE/HMDS				DMAc	THF	
1/3	[C <sub>4</sub> mim]Cl	<b>47</b>	1,94 <sup>b</sup>	+	-	225
1/3	[C <sub>2</sub> mim][OAc]	<b>48</b>	2,19	-	+	332
1/5	[C <sub>4</sub> mim]Cl	<b>49</b>	1,71 <sup>b</sup>	-	+	341
1/5	[C <sub>2</sub> mim][OAc]	<b>50</b>	2,28	-	+	222
1/8	[C <sub>4</sub> mim]Cl	<b>51</b>	0,43	+	-	-
1/8	[C <sub>2</sub> mim][OAc]	<b>52</b>	2,89	-	+	338

<sup>a</sup> durchschnittlicher Substitutionsgrad ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nach Peracetylierung

<sup>b</sup> bestimmt über Siliciumanalyse

<sup>c</sup> + löslich, - nicht löslich

In Abwesenheit einer Base führt die Reaktion aufgrund der freiwerdenden Salzsäure jedoch zur Depolymerisation der Cellulose.

Einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz der Trimethylsilylierung des Biopolymers hat die Reinheit der verwendeten IF. Die hygroskopischen Eigenschaften der IF und demzufolge die Anwesenheit von Wasser im Medium verringern die Reaktionseffizienz.<sup>140</sup> Dies bedingt sowohl die Hydrolyse des Silylierungsmittels als auch der TMS-Substituenten am bereits gebildeten Derivat. Im Gegensatz dazu können kleine Gehalte an 1-Methyl-1*H*-imidazol (MI), ein Ausgangsprodukt zur Herstellung der IF, die Reaktion katalysieren.<sup>141</sup> Kommerziell erhältliches [C<sub>4</sub>mim]Cl (BASF Qualität, ≥ 95 %) enthält nach Herstellerangaben 0,2-0,4 wt.-% MI, 0,1-0,2 wt.-% *n*-Butylchlorid und 0,1 wt.-% Wasser. Kommerziell erhältliches [C<sub>2</sub>mim][OAc] (BASF Qualität, ≥ 90 %) beinhaltet 0,5 wt.-% MI, 1,0 wt.-% [C<sub>2</sub>mim]Cl, 1,0 wt.-% KOAc, 0,5 wt.-% Methanol und 0,5 wt.-% Wasser. Deshalb wurde die Synthese von TMSC in reinen IF untersucht.

Bei der Verwendung von wasserfreiem [C<sub>4</sub>mim]Cl mit einem Reinheitsgrad ≥ 99 % wird erstaunlicherweise ausschließlich reine Cellulose isoliert (Tabelle 3.10, **53**). Die Zugabe einer definierten Menge von MI in das Reaktionssystem führt zum Anstieg des DS auf 0,84 (**54**). Folglich sind katalytische Mengen an MI

erforderlich, um die Reaktion zu starten. Ein Überschuss an MI in [C<sub>2</sub>mim][OAc] (AGE/HMDS/MI von 1/3/3) verringert jedoch die Effizienz der Veretherung (55). Die genaue Kenntnis der Reinheit der verwendeten IF ist daher entscheidend für die Reproduzierbarkeit der Synthesen.

Tabelle 3.10. Einfluss von 1-Methyl-1H-imidazol (MI) auf den DS von Trimethylsilylcellulose (1 h, 80°C)

Reaktionsbedingungen		IF	Produkt	
Molverhältnis			Nr.	DS <sup>a</sup>
AGE/HMDS	AGE/MI			
1/8	1/0	[C <sub>4</sub> mim]Cl	<b>53</b>	0,02
1/8	1/0,07	[C <sub>4</sub> mim]Cl	<b>44</b>	1,85
1/8	1/0,2	[C <sub>4</sub> mim]Cl	<b>54</b>	0,84
1/3	1/0,01	[C <sub>2</sub> mim][OAc]	<b>40</b>	2,67
1/3	1/3	[C <sub>2</sub> mim][OAc]	<b>55</b>	2,11

<sup>a</sup> durchschnittlicher Substitutionsgrad ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nach Peracetylierung

### 3.4.2. Charakterisierung und Eigenschaften

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum für TMSC **51** belegt exemplarisch die Struktur des Produktes (Abbildung 3.29). Es werden ausschließlich die Signale der AGE zwischen 60 und 103 ppm sowie die Signale für die TMS-Einheit bei 0 ppm gefunden. Weitere Signale für eventuelle Nebenprodukte sind nicht detektierbar. Ebenso wird aus dem Spektrum ersichtlich, dass eine partielle Funktionalisierung der primären Hydroxylgruppen (Signale bei 60,8 ppm für C-6 und bei 62,0 ppm für die substituierte primäre Hydroxylgruppe) stattgefunden hat. Zwei weitere Signale bei 102,2 und 103,0 ppm können den Atomen C-1' und C-1 zugeordnet werden, die sich in Nachbarschaft zum C-2 Atom befinden, das entweder eine TMS-Gruppe (C-1') oder eine Hydroxylgruppe (C-1) trägt. Sie belegen eine partielle Silylierung an Position 2. Die DS-Werte der TMSC wurden mittels der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nach Peracetylierung<sup>142</sup> oder über die gravimetrische Bestimmung des Siliciumgehaltes nach dem Abbau des Derivates mit Schwefelsäure nach Mc Hard<sup>143</sup> bestimmt.

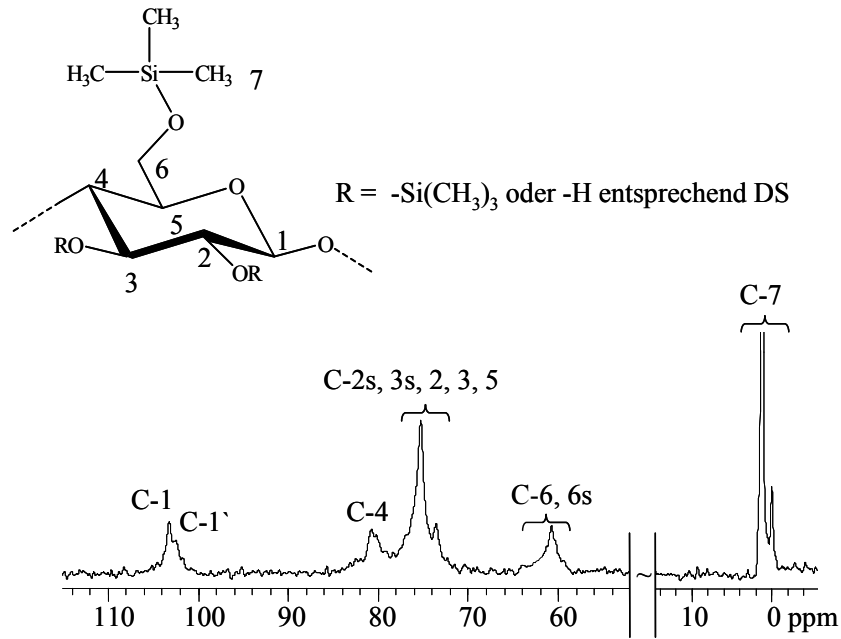


Abbildung 3.29.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von TMSC (**51**, DS 0,43) in  $\text{DMSO-}d_6$ , R stellt Trimethylsilyleinheit oder -H entsprechend des DS-Wertes dar

Die TMSC-Proben wurden innerhalb von 3 h bei  $45^\circ\text{C}$ , anschließend bei  $23^\circ\text{C}$  für weitere 16 h gerührt und nochmals für weitere 3 h bei  $45^\circ\text{C}$  ohne Verlust der TMS-Substituenten vollständig acetyliert, das durch gravimetrische Analyse des TMS-Gehaltes nachgewiesen werden konnte. In Abbildung 3.30 sind die IR-Spektren einer TMSC mit einem DS von 2,67 vor und nach der Peracetylierung dargestellt.

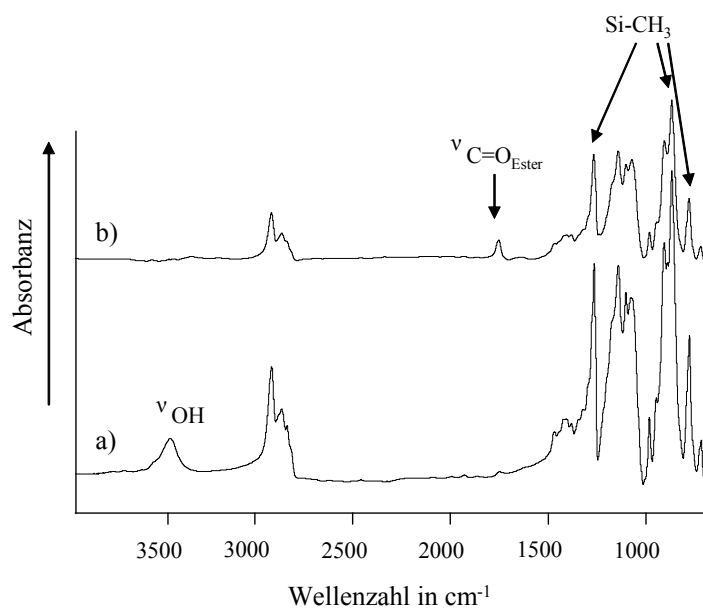


Abbildung 3.30. IR-Spektren von a) TMSC mit DS 2,67 (**40**) und b) peracetylierter TMSC ( $\text{DS}_{\text{TMS}}$  2,67 und  $\text{DS}_{\text{Acetyl}}$  0,33)

Typische Signale für die peracetylierte Probe werden bei  $1757\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{O}$  Acetyl),  $1243\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{Si}-\text{C})$ ,  $1036\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{Si}-\text{O})$ ,  $878$ ,  $839$  und  $752\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{Si}-\text{C})$  gefunden. Das Fehlen der OH-Bande belegt die vollständige Acetylierung der Hydroxylgruppen. Ein repräsentatives  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer peracetylierten TMSC (**51**, Abbildung 3.31) zeigt die charakteristischen Signale der Methyleinheiten der TMS-Gruppe bei  $0,0\text{ ppm}$ . Die Signale der Acetylgruppe werden bei  $2,0\text{ ppm}$  und diejenigen der AGE zwischen  $3,5$  und  $5,2\text{ ppm}$  gefunden.

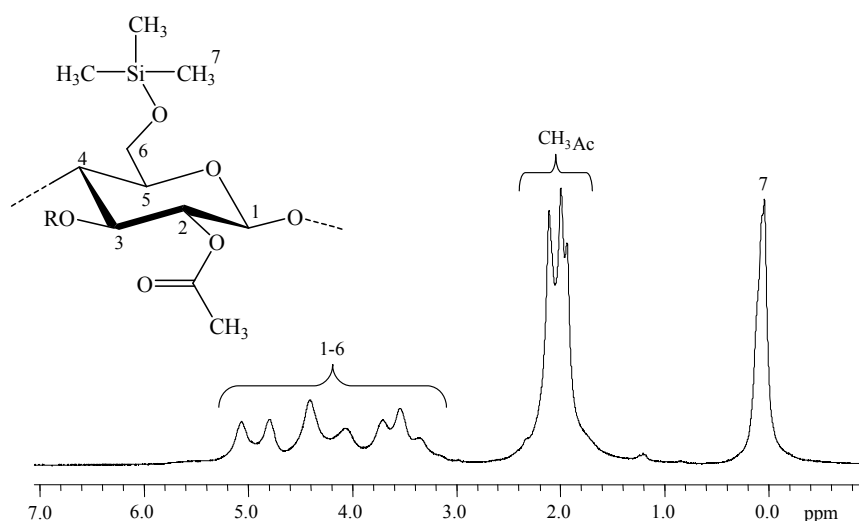


Abbildung 3.31.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von peracetylierter TMSC **14** ( $\text{DS}_{\text{TMS}} 0,43$ ,  $\text{DS}_{\text{Acetyl}} 2,57$ ) in  $\text{CDCl}_3$ , R stellt TMS- oder Acetyleinheit entsprechend der DS-Werte dar

Über die Integralverhältnisse können nach Gleichung 4 und 5 (siehe Abschnitt 5.3.2.3.) die DS-Werte sowie die partiellen DS-Werte berechnet werden.<sup>142</sup> Für in flüssigem Ammoniak hergestellte TMSC wird eine Verteilung entsprechend  $\text{C}-6 \geq \text{C}-2,3$  beschrieben.<sup>139</sup> Eine analoge Verteilung wird auch für die in IF synthetisierten TMSC gefunden. So werden beispielsweise für Probe **40**, dessen Gesamt-DS  $2,67$  beträgt, partielle DS-Werte an Position 6 von  $1,0$  und an Position 2 und 3 von  $1,67$  ermittelt.

Durch GPC-Messungen konnten die Molmassen und die Molmassenverteilung der Produkte erfasst werden. Wie in Tabelle 3.8 und 3.9 dargestellt, weisen die Cellulosederivate auf einen moderaten Abbau während der Reaktion hin. Hochsubstituierte TMSC (**46**, DS  $2,85$  Tabelle 3.8) zeigen aufgrund der Aggregation der hydrophoben TMS-Regionen des Cellulosederivates eine



bimodale Molmassenverteilung. Dies wird auch für hochfunktionalisierte TMSC aus flüssigem Ammoniak beschrieben.<sup>101c</sup>

Die meisten der in IF hergestellten TMSC sind, ähnlich wie konventionell synthetisierte Produkte, in DMAc und THF löslich (Tabelle 3.8 und 3.9). TMSC mit DS-Werten zwischen 0,43 und 2,06 ergeben klare Lösungen in DMAc.

Hochfunktionalisierte TMSC wurden hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens untersucht.<sup>101a</sup> Die in IF hergestellten Cellulosederivate zeigen im Gegensatz zu Cellulose Schmelzpunkte unterhalb der Zersetzungstemperatur. Eine TMSC mit einem DS von 2,89 bildet bei 273°C eine klare Schmelze (Abbildung 3.32). Die leichte Verfärbung während des Schmelzprozesses ist für hochsubstituierte TMSC bekannt.



Abbildung 3.32. Schmelzprozess einer hochsubstituierten TMSC (DS 2,89) bei 273°C

### 3.4.3. Recycling der ionischen Flüssigkeiten

Für das Recycling der IF, welche bei der Trimethylsilylierung als Medium dienen, wurde im Rahmen der Arbeit eine Methodik entwickelt, die hier am Beispiel von  $[C_2mim][OAc]$  näher erläutert wird. Nach der Reaktion von Cellulose mit HMDS in  $[C_2mim][OAc]$  wird die TMSC aus der Reaktionslösung durch Zugabe von Alkohol und anschließende Filtration isoliert. Durch eine Vakuumbehandlung innerhalb von 24 h bei 0,1 mbar werden alle leicht flüchtigen Stoffe, z.B. das als Nebenprodukt entstandene Disiloxan (Sdp. 101°C), entfernt. Auf diesem Weg kann die verwendete IF zu mehr als 90 % regeneriert werden.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3.33, b) liefert keine Hinweise auf Nebenprodukte, die von der Zersetzung des Reaktionsmediums oder vom

Reagenz stammen. Alle Signale können den Protonen der IF eindeutig zugeordnet werden.

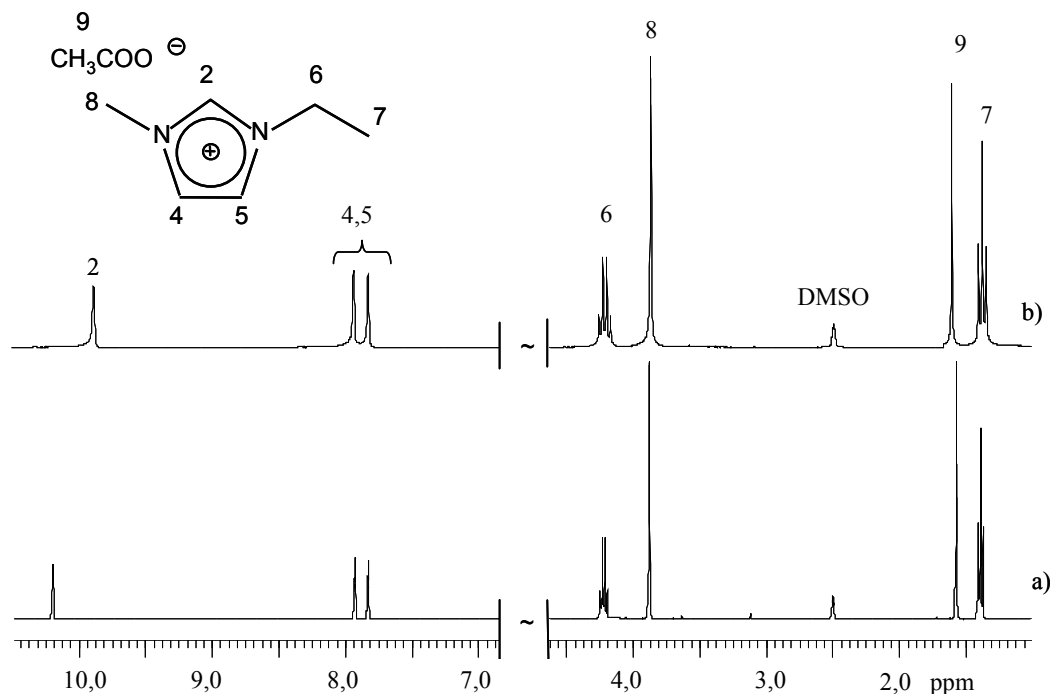


Abbildung 3.33. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von a) kommerziell erhältliches [C<sub>2</sub>mim][OAc] und b) nach der Silylierung wiedergewonnenes [C<sub>2</sub>mim][OAc]

Die Spektren belegen die hohe Reinheit der recycelten IF, da mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie selbst Verunreinigungsgrade bis zu 1 % in der IF noch detektiert werden.<sup>144</sup> Ein weiterer Beleg sind die Integralverhältnisse der entsprechenden Signale, die mit den berechneten Werten für [C<sub>2</sub>mim][OAc] korrelieren. Die wieder gewonnene IF ist in der Lage das Biopolymer erneut zu lösen. Eine anschließende Silylierung zeigt, dass unter gleichen Reaktionsbedingungen (AGE/HMDS 1/5, 1 h, 80°C) eine TMSC mit einem nur geringfügig niedrigeren DS-Wert von 2,22 erhalten wird (Vergleich mit Probe 40, DS 2,67). Damit sind Grundlagen für eine effiziente und kostengünstige Reaktionsführung gegeben.

### 3.4.4. Herstellung von Cellulosepartikeln aus Trimethylsilylcellulosen

Cellulosepartikel im Nanometer- bzw. Mikrometer-Bereich sind für biotechnologische und medizinische Applikationen von Interesse, da sie atoxisch und biokompatibel sind. Derartige Partikel können beispielsweise zur kontrollierten Wirkstofffreisetzung eingesetzt werden.<sup>145</sup>

TMSC eröffnen durch ihre Neigung zur Suprastrukturierung und die Möglichkeit der gezielten Abspaltung der TMS-Gruppen durch saure Hydrolyse den Weg zu solchen Cellulosepartikeln. In ähnlicher Art und Weise konnte die Bildung ultradünner Celluloseschichten über die Langmuir-Blodgett-Methode gezeigt werden.<sup>146</sup> Ein solcher Regenerierungsschritt sollte nach der Umformung der TMSC genutzt werden, um reine Cellulosepartikel zu generieren. Die Partikelbildung von Cellulosederivaten ist durch einen einfachen Dialyseprozess möglich.<sup>147</sup> Das Verfahren basiert auf dem langsamen Austausch eines organischen Lösemittels gegen ein Nichtlösemittel (Abbildung 3.34). Diese Methode sollte genutzt werden, um zunächst reine TMSC-Partikel im Nanometer- bzw. Mikrometerbereich zu erzeugen. Die Dialyse der TMSC erfolgt nach Auflösen der Derivate in DMAc oder THF gegen Wasser unter Verwendung eines Dialyseschlauches innerhalb von vier Tagen.

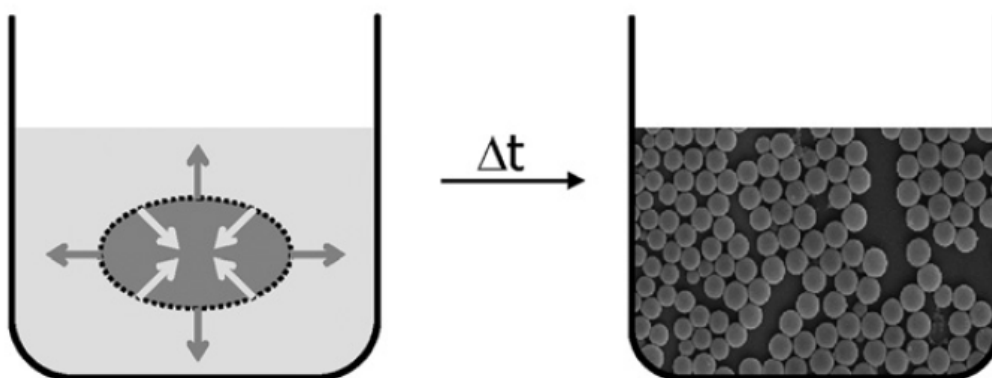


Abbildung 3.34. Schematische Darstellung zur Partikelherstellung mittels Dialyse<sup>148</sup>

Die als wässrige Suspensionen erhaltenen Partikel wurden bezüglich der chemischen Struktur, Größe und Form analysiert. Erstaunlicherweise findet

während der Dialyse bereits die Abspaltung der TMS-Substituenten statt, was aus dem Vergleich der IR-Spektren einer TMSC und der Cellulosepartikel ersichtlich wird (Abbildung 3.35). Die typischen Signale der TMSC werden im IR-Spektrum der Partikel nicht mehr detektiert und die charakteristischen Signale der Cellulose treten deutlich hervor.

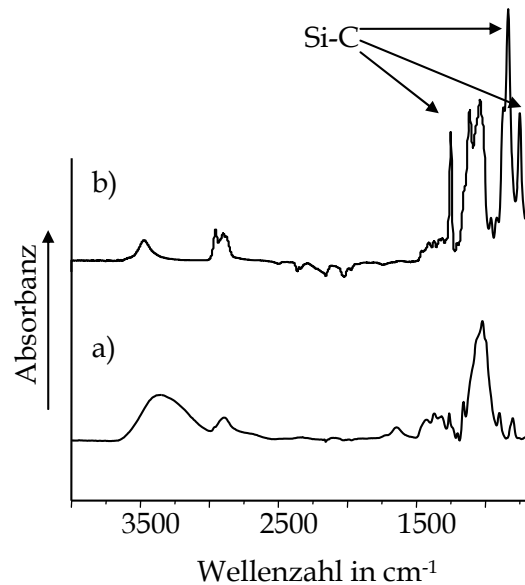


Abbildung 3.35. IR-Spektren a) von TMSC mit DS 1,94 und b) von Cellulosepartikeln hergestellt aus TMSC mittels Dialyse

Eine zusätzliche Abspaltung der Substituenten ist folglich nicht nötig. Damit können in einem Schritt Cellulosepartikel, die frei von hydrophoben und unpolaren TMS-Gruppen sind, hergestellt werden. Die Partikel weisen Größen im Bereich von 176-3165 nm auf (Tabelle 3.11), welche mittels dynamischer Lichtstreuung ermittelt wurden. Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass in einem bestimmten DS-Bereich die Bildung von nanometergroßen Cellulosepartikeln stattfindet. Hier scheint eine nötige Balance zwischen hydrophoben TMS-Substituenten und hydrophilen Hydroxylgruppen am Celluloserückgrat vorhanden zu sein, die zu Partikeln mit gewünschter Größe und Form führt.

Tabelle 3.11. Cellulosepartikelgrößen hergestellt aus unterschiedlich hoch substituierten TMSC

TMSC		Lösemittel	Partikel		
Nr.	DS		Bildung	Größe <sup>a</sup> (nm)	PDI
56	0,88	DMAc	-	-	-
44	1,85	DMAc	+	176	0,11
48	2,19	THF	-	-	-
57	1,94	DMAc	+	265	0,28
58	2,26	THF	+	1150	0,76
50	2,28	THF	-	-	-
46	2,85	THF	+	3165	0,46

<sup>a</sup> ermittelt über Lichtstreuung

Rasterelektronenmikroskopische (REM)-Aufnahmen (Abbildung 3.36) zeigen 176 nm und 265 nm große Cellulosepartikel mit kugelförmigen Strukturen, hergestellt aus TMSC **44** und **57** mit DS-Werten von 1,85 und 1,94. Atom-Kraft-Mikroskop (AFM)-Aufnahmen der Partikel der Probe **57** (DS 1,94) belegen neben Partikeln im Größenbereich von 150 - 250 nm auch die Existenz ca. 1000 nm großer Aggregate (Abbildung 3.37).

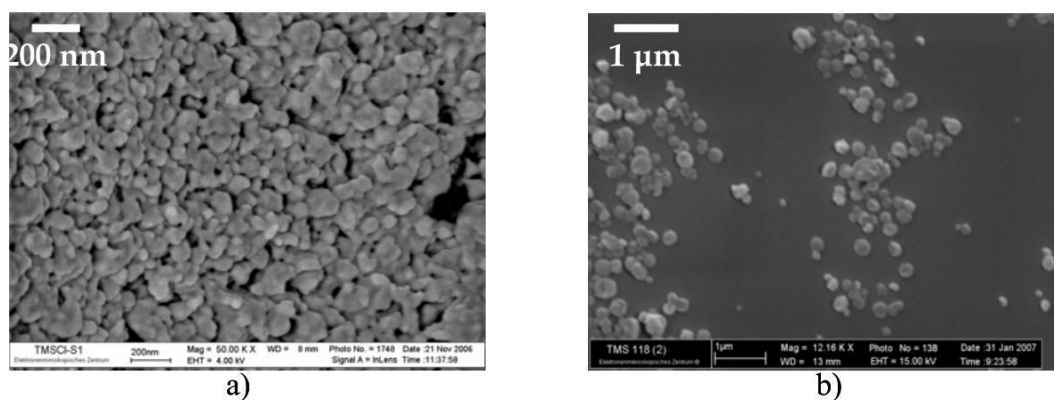


Abbildung 3.36. REM-Aufnahmen von Cellulosepartikeln, hergestellt aus a) TMSC mit DS 1,85 und b) TMSC mit DS 1,94 mittels Dialyse

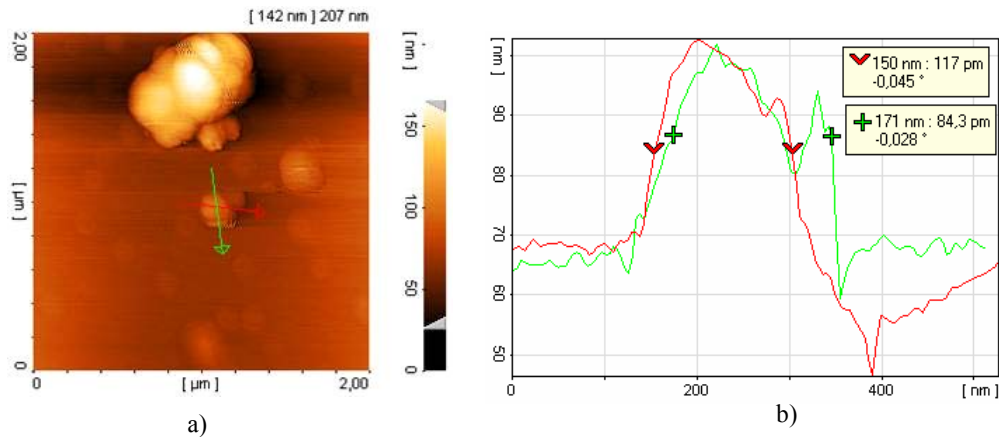


Abbildung 3.37. a) AFM-Aufnahme von Cellulosepartikeln, hergestellt aus TMSC mit DS 1,94 und b) deren Oberflächenprofil

Diese Neigung zur Aggregatbildung konnte mittels des PDI durch Lichtstreuung (Tabelle 3.11) und durch Untersuchungen mit einem Particle-Size-Distribution-Analyser (PSDA) bestätigt werden. Die Partikelgrößenverteilung einer wässrigen Suspension (1mg/ml) der Cellulosepartikel (hergestellt aus TMSC 57) ist in Abbildung 3.38 dargestellt.

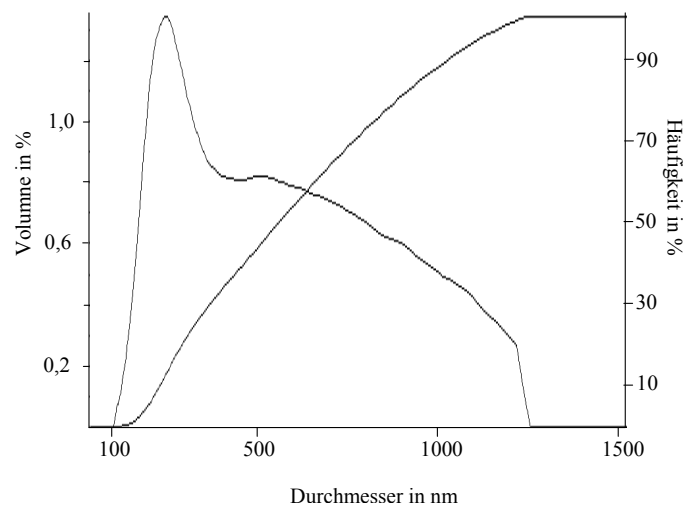


Abbildung 3.38. Größenverteilung von Cellulosepartikeln, hergestellt aus TMSC mit einem DS 1,94

Ein signifikanter Anteil an Partikeln mit einer durchschnittlichen Größe von 248 nm wird gefunden. Jedoch können auch größere Partikel mit einer breiten Größenverteilung mit bis zu 1250 nm beobachtet werden, was die Gegenwart der Aggregate bestätigt. Es wird angenommen, dass die Aggregation durch die

Wechselwirkung hydrophober Bereiche hochsubstituierter TMSC vor der Partikelbildung bedingt ist. Das bedeutet, dass TMSC mit höheren DS-Werten zur Bildung größerer Partikel neigen. Folglich kann eine optimale Partikelbildung im Nanometerbereich über TMSC mit einem DS von ungefähr 1,8 erhalten werden.

Eine Lagerung der Cellulosepartikel in den Suspensionen kann auch nach einigen Tagen zur Aggregation führen. Die Hydroxylgruppen der Cellulose treten über Wasserstoffbrückenbindungen in Wechselwirkung und agglomerieren. Der Zusatz von Stabilisatoren, z.B. Tenside wie das Polyoxyethylensorbitanmonooleat, welches unter dem Markennamen Tween® 80 bekannt ist, bietet die Möglichkeit diese Aggregation zu verhindern. Viskosimetrische Untersuchungen zeigen, dass die Cellulosepartikelsuspensionen Viskositäten im Bereich von Wasser aufweisen. Beispielsweise besitzt die Suspension ausgehend von Probe 57 (DS 1,94) eine Viskosität von 0,948 mPas bei 25°C.

Cellulosebasierte Materialien können als Separationsmittel für die Proteintrennung herangezogen werden. Daher ist es möglich, an deren Oberfläche in Abhängigkeit ihrer Eigenschaften und Struktur spezielle Proteine durch selektive Anlagerung zu isolieren.<sup>149</sup> Die hergestellten Cellulosepartikel besitzen eine extrem große Oberfläche, die eine effektive Abtrennung ermöglicht. Erste Untersuchungen zur selektiven Anlagerung des antibakteriellen Proteins Lysozym, welches eine den Cellulasen ähnliche Bindungsstelle<sup>150</sup> besitzt, wurden durchgeführt. Dazu wurden Cellulosepartikel mit einer wässrigen Lysozym-Lösung ( $c = 3,97 \text{ mg/ml}$ ) für 24 h bei 600 Upm und bei 22°C inkubiert. Nach erfolgreichem Entfernen des nicht gebundenen Lysozyms durch mehrfaches Waschen der Partikel konnte die Anbindung des Proteins mit Hilfe des Farbstoffes Coomassie (Abbildung 3.39, links) qualitativ durch eine intensive Blaufärbung nachgewiesen werden (Abbildung 3.39, rechts, a). Damit ist die prinzipielle Eignung der Partikel zur Isolierung dieses Proteins belegt.

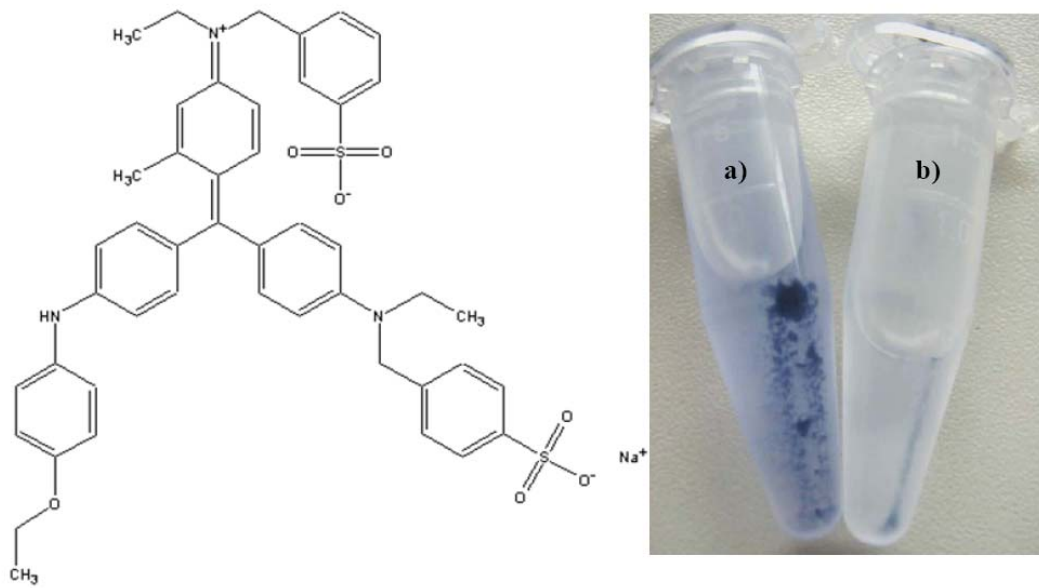


Abbildung 3.39. Nachweis zur spezifischen Anlagerung von Lysozym an Cellulosepartikeln.



## 4. Zusammenfassung

Die Herstellung von Celluloseether erfolgt industriell über einen heterogenen Reaktionsweg, bei dem die Cellulose suspendiert im Reaktionsmedium vorliegt. Durch entsprechende Zugabe von NaOH können die Wasserstoffbrückenbindungen gelockert werden und die Umsetzung mit dem Veretherungsreagenz an den zugänglichen Hydroxylgruppen tritt ein. Gleichzeitig dient der Einsatz dieser Base auch zur Aktivierung des Veretherungsreagenzes. Das Auflösen von Cellulose in einem geeigneten Lösemittel bietet die Möglichkeit Ether mit neuen Substitutionsmustern zu synthetisieren. IF stellen dafür ein ausgezeichnetes Reaktionsmedium dar und wurden in dieser Arbeit für verschiedene Veretherungsreaktionen eingesetzt. Neue ammoniumbasierende IF bzw. Salzschnmelzen, die alternativ zu den imidazoliumbasierenden IF verwendet werden können, wurden hergestellt und als Löse- und Reaktionsmedien studiert. Die Herstellung von celluloselösenden, ammoniumbasierenden Salzschnmelzen war erfolgreich.  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{Ameisensäure (AS)}$  konnte als derivatisierendes Celluloselösemittel sowie als Reaktionsmedium bei Veretherungen eingesetzt werden. Die Verwendung geringer Mengen an AS wurde genutzt, um den Schmelzpunkt des organischen Salzes einzustellen und die Lösefähigkeit von Cellulose zu erhöhen. Durch die Anwendung des Ammoniumsalzes anstelle von imidazoliumhaltigen IF konnte die typische Carbenbildung am Imidazoliumring der IF und die dadurch bedingte Neigung zu Nebenreaktionen in Anwesenheit von starken Basen vermieden werden. Daher wurde das neue Lösemittel  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$  als Medium für die homogene Veretherungsreaktion an Cellulose am Beispiel der Carboxymethylierung untersucht. Es wurden wasserlösliche CMC (DS von 1,55; HPLC) mit einer nicht-statistischen Substituentenverteilung erhalten. Damit bietet die Carboxymethylierung in  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/\text{AS}$  einen weiteren Weg blockartig substituierte CMC herzustellen. Das Recycling des Salzes durch Extraktion mit verschiedenen organischen Lösemitteln zeigte, dass das Kation während der Umsetzung stabil bleibt. Jedoch wurde das Anion der IF

partiell durch Chloridanionen ersetzt. Die komplette Regenerierung von  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$  durch Ionenaustauscher könnte eine Möglichkeit zur Wiederverwendung der IF sein.

Die homogene Veretherung von Cellulose mit den Epoxiden EO und PO in IF wurde ohne Zusatz von anorganischen Basen erfolgreich durchgeführt. Dabei konnten wasserlösliche Hydroxyalkylcellulosen mit  $\text{MS}_{\text{GC}}$ -Werten bis zu 2,79 erhalten werden. Durch die Zugabe von Co-Solventien, z.B. DMSO, wurde die Viskosität der Cellulose/IF-Lösung gesenkt und die Effizienz der Synthese gesteigert. Die IF  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  katalysierte über das Acetatanion die Ringöffnung des Epoxids und wurde aus diesem Grund als Reaktionsmedium bevorzugt eingesetzt. Dagegen konnte eine Umsetzung in anderen IF wie  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$  nicht beobachtet werden. Auch Salzschnmelzen mit Formiatanionen konnten die Reaktion nicht katalysieren. Jedoch war die Reaktion durch die Zugabe von katalytischen Mengen an Acetatanionen, z.B. KOAc oder  $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ , möglich und die Umsetzung des Epoxids mit Cellulose erfolgreich. Die homogene Veretherung in Abwesenheit anorganischer Basen führte z.B. zu Hydroxypropylcellulosen (HPC) mit einer vergleichsweise wenig regio-selektiven Substituentenverteilung an der AGE in der Reihenfolge  $\text{C-2} \geq \text{C-6}, \text{C-3}$ . Dabei war die Tandemreaktion weniger stark ausgeprägt als bei HPC, die in Anwesenheit von NaOH synthetisiert wurden. Diese neue Monomersubstitution und die Substitution entlang der Celluloseketten haben einen Einfluss auf die Eigenschaften des Produktes, z.B. die Viskosität. Die Resultate der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat mit dem Comonomer Versaticsäurevinylester unter Verwendung der homogen und heterogen hergestellten HPC zeigten, dass der homogen hergestellte Celluloseether tendenziell besser als Schutzkolloid geeignet ist. Weiterhin wurden erste Untersuchungen zur Wiederverwendung und Reinigung der verwendeten  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  durchgeführt. NMR-Experimente zeigten neben der katalytischen Aktivität der Acetationen von  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  auch Nebenreaktionen des Kations vorzugsweise an Position 2 der heterocyclischen Verbindung. Dadurch wird die Verwendung dieser IF als Reaktionsmedium zur Hydroxyalkylierung von

Cellulose unter technischen Bedingungen noch limitiert.

Unter Verwendung verschiedener IF konnten TMSC mittels HMDS einfach und effizient innerhalb kurzer Reaktionszeiten und ohne Zusatz von Basen oder Katalysatoren synthetisiert werden. Die auf diesem Weg hergestellten Produkte wiesen sowohl niedrige DS-Werte von 0,43 als auch hohe DS-Werte bis zu 2,89 auf. Die Viskosität der verwendeten IF und der Zusatz von Co-Solventien beeinflussen die Reaktionseffizienz. Die Untersuchungen ergaben, dass [C<sub>2</sub>mim][OAc] aufgrund der geringen Viskosität ein geeignetes Reaktionsmedium für die Trimethylsilylierung ist. Verunreinigungen der verwendeten IF spielen ebenfalls eine entscheidende Rolle für die Reaktionsausbeute. Katalytische Mengen von MI, das ein Ausgangsstoff bei der Herstellung von IF ist, waren nötig, um die Reaktion zu starten und deren Effizienz zu erhöhen. Nach entsprechender Aufreinigung konnten die bei den Experimenten verwendeten IF erfolgreich wiederverwendet werden. Die synthetisierten Celluloseether sind ein hervorragendes Ausgangsmaterial, um reine Cellulosepartikel mittels Dialyse herzustellen. Durch diesen einfachen Prozess wurden Partikel im Nanometerbereich von z.B. 180 nm erhalten. Die Form und Größe der Partikel wurden durch das Verhältnis zwischen den TMS-Gruppen und den nicht umgesetzten OH-Gruppen am Celluloserückgrat beeinflusst.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1. Chemikalien

#### 5.1.1. Cellulosen

Baumwoll-Linters,	<b>C1</b>	Fluka, $[\eta]$ 437
mikrokristalline Cellulose, Avicel,	<b>C2</b>	Fluka, $[\eta]$ 99
mikrokristalline Cellulose, Avicel,	<b>C3</b>	Fluka, $[\eta]$ 116
Fichtensulfitzellstoff, LVU-Zellstoff,	<b>C4</b>	Borregard, $[\eta]$ 350

Alle Cellulosen werden vor Verwendung für 8 h unter Vakuum bei 105°C getrocknet.

#### 5.1.2. Ionische Flüssigkeiten

[C <sub>2</sub> mim][OAc]	Fluka, BASF Qualität, $\geq 90$ %
[C <sub>2</sub> mim]Cl	Fluka, BASF Qualität, $\geq 95$ %
[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ]Cl · 2H <sub>2</sub> O	Aldrich, $\geq 98$ %
[C <sub>4</sub> dmim]Cl	Fluka, $\geq 97$ %
[C <sub>4</sub> mim]Cl	Merck, $\geq 98$ %

#### 5.1.3. Organische Lösemittel

Cuen	Merck
CDCl <sub>3</sub>	Deutero GmbH, $\geq 99,8$ %
D <sub>2</sub> O	Deutero GmbH, $\geq 99,95$ %
DMAc	Sigma-Aldrich, wasserfrei, $\geq 98,0$ % Merck, $\geq 99,0$ %
DMF	Sigma-Aldrich, wasserfrei, $\geq 98,0$ %
DMSO	Sigma-Aldrich, wasserfrei, $\geq 99,0$ %
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	Deutero GmbH, wasserfrei, $\geq 99,8$ %
Pyridin	Sigma-Aldrich, wasserfrei, $\geq 99,8$ %

THF Merck,  $\geq 99,5$  %

#### 5.1.4. Reagenzien

1-Butyl-3-methylimidazoliumhydrogencarbonatlösung

Fluka, 50 % in Methanol:Wasser 2:3

Coomassie-Brilliant Blue R 250:

Serva, Best-Nr.: 17525

0,1% Coomassie Brilliant Blue

5% Essigsäure

50% Ethanol

45% bidest. Wasser

DMAP

Aldrich,  $\geq 99,0$  %

1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogencarbonatlösung

Fluka, 50 % in Methanol:Wasser 2:3

EO

Clariant Vertrieb GmbH & Co. KG in  
Sulzbach, Germany

Lysozym

Fluka, aus Hühnereiweiß, MW=14.000-  
15.000 kDa, lyophilisiert

HMDS

Merck,  $\geq 98,0$  %

MI

Fluka,  $\geq 99,0$  %

Natriumsalz der Monochloressigsäure

Fluka,  $\geq 97,0$  %

PBS-Puffer:

GIBCO, Best.-Nr.: 14190

(-)MgCl<sub>2</sub> und (-)CaCl<sub>2</sub>

PO

Aldrich,  $\geq 99,5$  %

Triethylmethylammoniummethylcarbonatlösung

Fluka, 50 % in Methanol:Wasser 2:3

Tributylmethylammoniummethylcarbonatlösung

Fluka, 50 % in Methanol:Wasser 2:3

Alle weiteren Chemikalien wurden aus dem hauseigenen Chemikalienlager bezogen und ohne Reinigung und Trocknung eingesetzt.

## 5.2. Synthesemethoden

### 5.2.1. Synthese ammoniumbasierender Lösemittel am Beispiel von $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$

Die Triethylmethylammoniummethylcarbonatlösung [2,381 g (6,214 mmol)] wird mit 0,292 g (6,214 mmol) AS (98 wt.-%) gemischt und für 72 h bei 50°C in 5 ml Methanol gerührt. Nach Evaporierung des Alkohols wird das Produkt  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$  **1** erhalten.

Ausbeute: 0,99 g (99,9%)

Schmelzpunkt: 155°C

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, DMSO- $d_6$ , Me $_4\text{Si}$ )  $\delta$  = 8,5 (s, H-1), 3,2-3,4 (q, H-3), 2,9 (s, H-2), 1,1-1,2 (t, H-4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (63 MHz, DMSO- $d_6$ , Me $_4\text{Si}$ )  $\delta$  = 165,8 (C-1), 55,2 (C-3), 46,2 (C-2), 7,9 (C-4) ppm.

### 5.2.2. Lösen von Cellulose

Die Cellulose wird mit der zu verwendenden IF bzw. Salzschnmelzen vermischt und bei 80°C oder bei einer höher schmelzenden IF bei 10°C über dem Schmelzpunkt gerührt. Um eine komplette Auflösung zu garantieren, wird die Mischung für weitere 12 h unter Luftsauerstoff gerührt. Eine optisch klare Lösung wird erhalten.

#### 5.2.2.1. Lösen von Cellulose in $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]$

Mikrokristalline Cellulose **C2** (0,1 g, 0,617 mmol) wird mit 2,4 g  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{HCOO}]/8$  wt.-% AS (25 wt.-%) gemischt. Unter Rühren wird die Temperatur auf 80°C erhöht und für weitere 12 h unter Luftatmosphäre gerührt, um eine optisch klare Lösung zu erhalten.

### 5.2.3. Synthese von Hydroxyalkylcellulosen

Die Herstellung von HEC und HPC wird in einem bis 2 bar Überdruck stabilen Reaktor QVF, bestehend aus einem Tropftrichter, einem Sicherheitsventil mit einer Berstscheibe, einem Motor von der Firma Lenz (D-32699 Extertal, Germany, Disco-Verstellgetriebe, Typ 11.710.03.00) und einem doppelwandigen 2 l Borsilikatglasgefäß ( $p = +2$  bar Innenraum,  $p = +0,1$  bar Doppelmantel, max. Temperatur von  $180^{\circ}\text{C}$ ) durchgeführt. Alle anderen Synthesen werden in gängigen Laborgefäßen durchgeführt.



Abbildung 5.1. Verwendeter Reaktor für die Hydroxyalkylierung

#### 5.2.3.1. Homogene Synthese von 2-Hydroxypropylcellulose

Zu einer Celluloselösung (2,2 g (13 mmol)) Cellulose **C4** und 51,2 g  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  werden bei  $80^{\circ}\text{C}$  5-mal je 7,6 ml PO (gesamt 38 ml (0,543 mol)) langsam zugetropft und für insgesamt 19 h bei  $80^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 30 ml dest. Wasser verdünnt ist, kann das Produkt **19** durch Fällung in 1000 ml Isopropylalkohol erhalten werden. Nach anschließender Filtration und weiterem Waschen mit je 100 ml Isopropylalkohol wird der noch feuchte Celluloseether in 30 ml Wasser gelöst und in 1000 ml Isopropylalkohol gefällt. Dieser Umfällungsschritt wird

ein- bis zweimal wiederholt. Abschließend wird das Produkt zweimal mit je 100 ml Aceton gewaschen und luftgetrocknet.

Eine weitere Reinigungsmethode ist das Dialysieren des in Wasser oder DMSO gelösten Celluloseethers gegen Wasser (Spectra/Por® Membran, Molmassen-Cut-Off 3500 g/mol) für 4 d. Das Wasser wird 5-mal innerhalb von 3 d getauscht. Das Produkt kann dann mittels Gefriertrocknung erhalten werden.

Ausbeute: 1,05 g (32 %)

MS<sub>NMR</sub> (ermittelt mit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nach Peracetylierung): 1,35

MS<sub>Zeisel</sub> (nach der Analysenvorschrift der Firma ShinEtsu/SE Tylose GmbH & Co. KG): 1,34

MS<sub>GC</sub> (ermittelt über Monomerzusammensetzung): 1,12

M<sub>w</sub>: 322.070 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR nach Peracetylierung (400 MHz, 70°C, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 5,5-3,1 (Protonen der AGE, CH<sub>2</sub>- und CH-Protonen der HP-Einheit), 2,3-1,6 (CH<sub>3</sub>-Protonen des Acetatrestes), 1,5-0,8 (CH<sub>3</sub>-Protonen der HP-Restes) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, 70°C, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 102,2 (C-1'), 82,8-82,0 (C-2s,3s,4), 79,0 (C-7), 77,2 (C-10), 74,9 (C-5, 8'), 74,0-73,0 (C-2,3), 66,2-65,5 (C-2,8), 60,1 (C-6), 21,5-19,6 (C-9,12), 17,7-17,0 (C-9') ppm.

### 5.2.3.2. Heterogene Synthese von 2-Hydroxypropylcellulose

85,9 g (0,53 mol) Cellulose **C4** werden in 601,3 g 100 %igem Isopropylalkohol suspendiert und nach dreimaligem Inertisieren mit 52 g (0,65 mol) NaOH und 7,7 g Borax, beides gelöst in 101,4 g Wasser, versetzt und nach weiterem dreimaligem Inertisieren für 45 min bei 25°C gerührt. Danach werden 238,5 ml (197,9 g (3,4 mol)) PO vorsichtig über einen Tropftrichter zugetropft und für 90 min bei 40°C anverethert, dann innerhalb von 60 min auf 85°C aufgeheizt und für 60 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf 30°C wird mit 69,0 g (0,605 mol) einer 32 %igen Salzsäure und 2,7 g (0,046 mol) Essigsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert. Das Reaktionsprodukt HPC **he** wird abgesaugt, zweimal mit 1 l 80 %igem Isopropylalkohol, dem 5 g Essigsäure



zugesezt wurde, und danach mit 1 l Isopropylalkohol gewaschen. Anschließend wird mit 80,9 %igem Isopropylalkohol salzfrei gewaschen, mit Aceton entwässert und über Nacht bei 70°C getrocknet.

Ausbeute: 112 g (88 %)

MS<sub>NMR</sub> (ermittelt mit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nach Peracetylierung): 1,32

MS<sub>Zeisel</sub> (nach der Analysenvorschrift der Firma ShinEtsu/SE Tylose GmbH & Co. KG): 1,37

MS<sub>GC</sub> (ermittelt über Monomierzusammensetzung): 0,95

M<sub>w</sub>: 333.990 g/mol

<sup>1</sup>H-NMR nach Peracetylierung (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 5,2-2,9 (Protonen der AGE, CH<sub>2</sub>- und CH-Protonen der HP-Einheit), 2,1-1,8 (CH<sub>3</sub>-Protonen des Acetatrestes), 1,3-0,9 ppm (CH<sub>3</sub>-Protonen der HP-Restes).

<sup>13</sup>C-NMR nach Peracetylierung (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 170,2-169,2 (C=O Acetat), 104,1 (C-1), 102,1 (C-1'), 75,9, 74,3, 73,5 (C-2s, 3s, 3-5, 7, 8', 10, 11), 71,8 (C-2,8), 65,1 (C-6s), 23,5-22,7 (C-9,12, CH<sub>3</sub> Acetat), 19,7-19,1 ppm (C-9').

### 5.2.3.3. Homogene Synthese von 2-Hydroxyethylcellulose

Zu einer Celluloselösung (6,48 g (40 mmol) Cellulose **C2** und 49 g [C<sub>2</sub>mim][OAc]) werden 5,0 ml EO alle 20 min (Gesamtvolumen EO 20,0 ml (0,4 mol)) vorsichtig unter Rühren bei 80°C zu gegeben. Nach insgesamt 19 h Reaktionszeit wird die wasserlösliche HEC **22** durch Ausfällen in 2,5 l Isopropylalkohol erhalten, in Wasser gelöst und wieder in Isopropylalkohol ausgefällt. Nach mehrfachem Waschen wird das Produkt luftgetrocknet.

Ausbeute: 5,2 g (61 %)

MS<sub>NMR</sub> (ermittelt mit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nach Peracetylierung): 1,15

MS<sub>Zeisel</sub> (nach der Analysenvorschrift der Firma ShinEtsu/SE Tylose GmbH & Co. KG): 1,07

IR (KBr) : 3419 ν(OH), 2921, 2885 ν(CH), 1642 ν(C-O), 1419, 1373, 1064, 895 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR nach Peracetylierung (250 MHz, 27°C, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 5,6-2,7 (Protonen der AGE, CH<sub>2</sub>- und CH-Protonen der HE-Einheit), 2,7-1,6 (CH<sub>3</sub>-Protonen Acetyl)

ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (63 MHz; DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 103 (C-1), 82 (C-2-s, C-3 s), 80,5 (C-4), 76,5 (C-5), 74,5 (C-2; C-3), 70,5 (C-1 in 2-HE), 61, 60,5.

#### 5.2.4. Synthese von Carboxymethylcellulose

Zu einer Celluloselösung (0,11 g (0,68 mmol)) Cellulose **C2** und 1,0 g [ $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ][HCOO]/AS) werden 0,5 g (12,5 mmol) feinpudrige NaOH und anschließend 0,72 g (6,2 mmol) Chloressigsäurenatriumsalz zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 3 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt **9** durch Ausfällen in einer Methanol/Wasser-Mischung (4:1), anschließendem Waschen und Trocknen im Vakuum bei 40°C erhalten.

Ausbeute: 0,12g (57 %)

DS: 1,55

IR (KBr): 3480  $\nu(\text{OH})$ , 2905, 2086  $\nu(\text{CH}, \text{CH}_2)$ , 1620  $\nu(\text{CO})$ , 1410  $\nu(\text{CO})$ , 1177, 1054  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2,9-4,9 (H1-H6, H-CM) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (63 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 177,5 - 179,8 (C-8, C=O der CM-Einheit), 102,3 - 59,8 (C-1-6, AGE, C-7,  $\text{CH}_2$  der CM-Einheit) ppm.

Die Aufarbeitung der verwendeten IF erfolgt durch Einengen des bei der Isolation des Produktes erhaltenen Filtrates. Das entstandene Konzentrat wird in wenig Wasser aufgenommen und diese Lösung mit Ethylacetat und anschließend mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Die wässrige Phase wird eingengt und die IF im Vakuum bei 50°C für 48 h getrocknet.

#### 5.2.5. Synthese von Trimethylsilylcellulose

Zu einer Celluloselösung (0,5 g (3,1 mmol)) Cellulose **C2** und 4,5 g [ $\text{C}_2\text{mim}$ ][OAc]) werden 1,92 ml (9,3 mmol) HMDS zugetropft und für 1 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die TMSC (**40**) durch Ausfällen in 200 ml Isopropylalkohol isoliert, gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet.

Ausbeute: 1,1 g (93 %)

DS<sub>TMS</sub> (ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nach Peracetylierung): 2,67

Elementaranalyse: gefunden: C: 48,6 %, H: 9,3 %, N: 0,0 %

IR (KBr): 3500  $\nu$ (OH), 2957, 2904  $\nu$ (CH), 1243  $\nu$ (Si-C) , 1036  $\nu$ (Si-O), 878, 839, 752  $\text{cm}^{-1}$   $\nu$ (Si-C).

<sup>13</sup>C-NMR (250 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 56,8 - 103,6 (C-1-6) ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (63MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0,0 (CH<sub>3</sub>-7), 3,4 - 5,2 (H-1-6) ppm.

Zur Wiederverwendung der verwendeten IF werden alle flüchtige Substanzen wie Alkohol und Disiloxan (Sdp. 101°C) vom erhaltenen Filtrat destillativ abgetrennt und die IF im Vakuum bei 50°C getrocknet.

### 5.2.6. Peracetylierung von Trimethylsilylcellulose

Eine Mischung aus 1 ml Pyridin, 1 ml Essigsäureanhydrid und 50 mg TMSC (**40**) werden für 3 h bei 45°C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur gekühlt und für weitere 16 h gerührt. Nach weiteren 3 h bei 45°C wird nach nochmaligem Abkühlen der Celluloseether durch Fällen in 50 ml Isopropylalkohol isoliert. Das Produkt wird durch Umfällen aus Chloroform in 50 ml Isopropylalkohol und anschließendes Waschen gereinigt. Durch weiteres Trocknen im Vakuum bei 50°C wird das Produkt erhalten.

Ausbeute: 0,52 mg (98 %)

DS<sub>TMS</sub> (ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie): 2,67

DS<sub>Ac</sub> (ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie): 0,33

IR (KBr): keine  $\nu$ (OH), 2957, 2904  $\nu$ (CH), 1757  $\nu$ (C=O Acetyl), 1243  $\nu$ (Si-C), 1035  $\nu$ (Si-O), 878, 839, 752  $\text{cm}^{-1}$   $\nu$ (Si-C).

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5,15 (H-3), 4,80 (H-2), 4,42 (H-1,6), 4,08 (H-6), 3,68 (H-4), 3,51 (H-5), 2,04 (CH<sub>3</sub>-Acetyl), 0,0 ppm (CH<sub>3</sub>-TMS).

### 5.2.7. Peracetylierung von Hydroxypropylcellulose

Für eine typische Umsetzung werden 0,1 g HPC (**19**) mit 2,5 ml Pyridin, 2,5 ml Essigsäureanhydrid and 0,02 mg DMAP für 24 h bei 80°C gerührt. Der

peracetylierte Celluloseether wird durch Ausfällen in 150 ml Isopropylalkohol isoliert und durch mehrmaliges Waschen mit dem Fällungsmittel gereinigt. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 40°C kann Produkt erhalten werden.

Ausbeute: 0,15 g (84 %)

MS<sub>NMR</sub> (ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie): 1,35

IR (KBr): keine  $\nu(\text{OH})$ , 1739 (C=O Acetyl), 1627, 1435, 1374, 1247, 1057 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si)  $\delta$  = 1,2 (H-9,9',12), 2,0 (CH<sub>3</sub>-Acetyl), 3,4-5,2 (H-1-6), 3,6 (H-7,7',10), 4,9 ppm (H-8,8',11).

### 5.2.8. Permethylierung von Hydroxypropylcellulose

Die HPC wird mit NaOH/Methyliodid in DMSO nach Ciucanu und Kerek alkyliert.<sup>151</sup> Die Aufreinigung des Produktes erfolgt mittels Dialyse der Reaktionslösung gegen Wasser für mehrere Tage (Dialyseschlauch, Molmassen-Cut-Off 14.000 g/mol).

Ausbeuten: 91 % (HPC **31**), 87 % (HPC **26**), 95 % (HPC **27**), 70 % (HPC **he**), 81 % (HPC **19**).

Die Vollständigkeit der Reaktion wird mittels ATR-IR-Spektroskopie durch das Fehlen der OH-Valenzschwingung überprüft.

### 5.2.9. Probenvorbehandlung zur Monomernanalyse von Hydroxypropylcellulosen

Die methylierte HPC (ca. 1-2 mg) wird in einem beheizbaren 1 ml V-Vial mit Rühr- und Evaporierungsfunktion von Barkey, GmbH & Co. KG, Germany, mit 0,9 ml einer 2 M Trifluoressigsäure für 120 min bei 120 °C hydrolysiert.<sup>152</sup> Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel unter Stickstoffatmosphäre destillativ abgetrennt und die restliche Säure durch Destillation mit Aceton entfernt. Das hydrolysierte Produkt wird mittels einer Lösung aus 0,5 ml 0,2 M NaBD<sub>4</sub> in 2 M NH<sub>3</sub> bei 60 °C für 120 min reduziert. Nach Abkühlen der Lösung wird Borat in Form seines Methylesters durch 5-fache Evaporierung der Lösung bei 40°C mit 15 %iger methanolischer Essigsäure

in Stickstoffatmosphäre entfernt. Nach Reduzierung werden zum Rückstand 50 µl Pyridin und 200 µl Essigsäureanhydrid zugetropft, um das Produkt bei 90°C für 2 h zu acetylieren. Anschließend wird gesättigte NaHCO<sub>3</sub>-Lösung zur Mischung zugegeben und bis zur Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung gerührt. Das Produkt wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die gesammelten organischen Fraktionen werden einmal mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, danach mit kalter 0,1 M HCl und zweimal mit Wasser extrahiert. Danach wird die organische Phase über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Nach Dekantierung wird die Lösung direkt für die GLC/FID und GLC/MS Analyse eingesetzt. Für die quantitative Auswertung wird das "effective-carbon response concept" angewendet.<sup>153</sup>

#### 4.2.10. Emulsionspolymerisation von Vinylacetat

Die Emulsionspolymerisation von Vinylacetat mit Comonomer Versaticsäurevinylester erfolgt nach Vorschrift von ShinEtsu/SE Tylose GmbH & Co. KG:

Tabelle 4.1. Verwendete Chemikalien zur Herstellung von Polyvinylacetat nach Vorschrift von ShinEtsu/SE Tylose GmbH & Co. KG

Zusätze	Menge	
	[g]	[%]
Wasser	572,0 <sup>a</sup>	43,30
Initiator	1,7	0,13
Monomer(e)	700,0	52,99
<i>Tylose</i>	8,4	0,64
Borax	3,5	0,26
anionischer Emulgator	12,0	0,91
nichtionischer Emulgator	20,0 <sup>a</sup>	1,51
Essigsäure	1,4	0,11
Schutzkolloid	2,0	0,15
Summe	1321	100

<sup>a</sup> angepasstes Rezept: ausschließlich 15 g nichtionischer Emulgator werden verwendet und die fehlende Menge wird durch Wasser ersetzt.

Nach dem Vorlegen des Wassers im Reaktionsgefäß werden die Tyloselösung,

Borax, Emulgatoren und Essigsäure unter Aufrührung zugegeben. Nach weiterer Zugabe von 4,5 % Initiatorlösung und 5,3 % Monomermischung wird die Temperatur unter Rühren auf 80°C erhöht. Kontinuierlich werden die restlichen 47,7 % der Monomermischung innerhalb von 160 min und anschließend die restlichen 6,48 % der Initiatorlösung innerhalb von 170 min zur Reaktionsmischung zugetropft. Die Mischung wird für weitere 2 h bei 80°C gerührt und danach auf 40°C gekühlt. Daraufhin erfolgt die Zugabe des Schutzkolloids unter Aufrühren. Das Verhältnis von Vinylacetat und Comonomer Versaticsäurevinylester ist 3/1. Die minimale Filmbildungstemperatur beträgt ca. 11°C und der Feststoffgehalt der Emulsionslösung ist 55 wt.-%.

#### 5.2.11. Lysozymanbindung an TMSC-Partikeln

200 µl TMSC-Partikel werden mit 1000 µl Lysozym ( $c = 3,97 \text{ mg/ml}$  in bidest. Wasser) in einem Eppendorf-Reaktionsgefäß für 24 h bei 600 Upm bei 23°C inkubiert. Anschließend werden die TMSC-Partikel 3-fach wie folgt gewaschen: Zentrifugation der TMSC-Partikel bei 5.000 Upm für 5 min, Resuspendieren des TMSC-Partikel in 1.000 µl PBS-Puffer und erneute Zentrifugation. Um das Herauswaschen des nicht-gebundenen Lysozyms zu kontrollieren, wird nach jedem Waschschrift die Proteinkonzentration im Überstand mittels BRADFORD bestimmt. Die Endkonzentration beträgt 0,8 mg Lysozym pro ml.

Das gebundene Lysozym wird mittels Coomassie-Färbung nachgewiesen. Als Negativkontrolle werden TMSC-Partikel ohne gebundenes Lysozym verwendet. 1.000 µl der 0,1 %igen Coomassie-Färbelösung werden mit 200 µl TMSC-Partikeln für 10 min bei 23°C im Eppendorf-Reaktionsgefäß gemischt. Anschließend wird bei 5.000 Upm für 5 min zentrifugiert und der Überstand verworfen. Die TMSC-Partikel werden danach in 1.000 µl Entfärbe-Lösung, bestehend aus 10 % Essigsäure, 20 % Isopropylalkohol und 70 % bidest. Wasser, resuspendiert und erneut zentrifugiert. Diese Prozedur wird so lange wiederholt bis der Überstand klar ist.

### 5.3. Messmethoden

#### 5.3.1. Atomkraftmikroskopie (AFM)

AFM-Messungen werden mit einem DualScope C-21 (DME) im "non-contact mode" mit Siliziumnitridspitzen (60,0 N/m, 0,20 nN) bei einer Frequenz von 280 kHz durchgeführt. Für die Probenpräparation wird eine Stammlösung mit einer Konzentration von 1 mg/ml hergestellt, auf 2 µg/ml verdünnt und abschließend geringe Mengen auf eine frisch abgezogenen Glimmer-Oberfläche getropft. Anschließend wird das Präparat luft- oder gefriergetrocknet.

#### 5.3.2. Bestimmung des Durchschnittlichen Substitutionsgrades (DS) bzw. des Molaren Substitutionsgrades (MS) mittels NMR-Spektroskopie

Nach der vollständigen Peracetylierung des Cellulosederivates werden die Produkte in CDCl<sub>3</sub> oder DMSO-*d*<sub>6</sub> aufgelöst und ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen. Nach der allgemeinen Prozedur kann über die Integralverhältnisse<sup>154</sup> im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der DS/MS ermittelt werden.

##### 5.3.2.1. DS-Bestimmung von Hydroxyethylcellulosen

Die Ermittlung des MS-Wertes von peracetylierten HEC erfolgt über folgende Gleichung<sup>123</sup>:

$$MS_{HE} = \frac{1}{4} \left( \frac{9 \cdot I_{H,AGE}}{I_{H,Ac}} - 7 \right). \quad (1)$$

##### 5.3.2.2. DS-Bestimmung von Hydroxypropylcellulosen

Die MS-Werte der peracetylierten HPC werden mittels der Gleichungen<sup>123</sup>

$$MS_{HP} = \frac{1}{3} \left( \frac{9 \cdot I_{H,AGE}}{I_{H,Ac}} - 7 \right) \quad \text{und} \quad (2)$$

$$MS_{HP} = 3 \cdot \frac{I_{H,HP}}{I_{H,Ac}} \quad \text{bestimmt.} \quad (3)$$

### 5.3.2.3. DS-Bestimmung von Trimethylsilylcellulosen

Die Berechnung der DS-Werte von peracetylierten TMSC erfolgt mit den Gleichungen

$$DS_{Si} = 3 - \frac{7 \cdot I_{H,Ac}}{3 \cdot I_{H,AGE}} \quad \text{und} \quad (4)$$

$$DS_{Si} = \frac{7 \cdot I_{H,Ac}}{9 \cdot I_{H,Si}}. \quad (5)$$

### 5.3.3. Bestimmung des Durchschnittlichen Substitutionsgrades (DS) bzw. des Molaren Substitutionsgrades (MS) mittels weiterer Methoden

#### 5.3.3.1. Gravimetrische DS-Bestimmung von Trimethylsilylcellulosen

Die gravimetrische DS-Bestimmung von TMSC erfolgt über den Silicium-Gehalt nach dem Abbau des Derivates mit Schwefelsäure nach Mc Hard.<sup>155</sup>

#### 5.3.3.2. MS-Bestimmung von Hydroxyalkylcellulosen nach Zeisel

Nach der Analysenvorschrift<sup>156</sup> der SE Tylose GmbH & Co. KG auf der Grundlage der Zeiselprozedur wird die zu analysierende Hydroxyalkylcellulose in Gegenwart von Adipinsäure, Toluol (interner Standard) und Xylol (Lösemittel) mit Jodwasserstoffsäure bei 150°C versetzt<sup>157</sup>. Das durch die Abspaltung der Ethergruppen gebildete Alkyliodid wird in der Xylol-Phase gelöst. Zur Gehaltsbestimmung wird ein adiquoter Teil der Xylol-Phase gaschromatographisch analysiert. Durch die Auftrennung der Komponenten kann über die Peakflächen nach der Methode des internen Standards der MS ermittelt werden.



#### 5.3.4. Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) von Carboxymethylcellulosen

Die Hydrolyse für die HPLC erfolgt durch Zugabe von 2 ml  $\text{HClO}_4$  (70 %) zu 100 mg der zu analysierenden CMC und einer anschließenden Ruhephase von 10 min bei Raumtemperatur. Nach weiterer Zugabe von 18 ml Wasser wird die Probe für 16 h bei  $100^\circ\text{C}$  geschüttelt. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt und mit 2 M KOH vorsichtig neutralisiert. Die Lösung wird für eine weitere Stunde bei  $4^\circ\text{C}$  aufbewahrt, um das Ausfällen von sämtlichem  $\text{KClO}_4$  zu ermöglichen, das daraufhin abfiltriert wird. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer auf 5 ml eingengt. Von dieser konzentrierten Lösung werden 20  $\mu\text{l}$  in das HPLC System (KNAUER), bestehend aus einer PHENOMENEX Rezex ROA Säule, einer Bio-Rad Aminex HPX-87H Säule, einer Pumpe (KNAUER HPLC pump 64) und einem Differentialrefraktometer (KNAUER), gesteuert über BOR-WIN software package, initiiert und analysiert. Die Flussrate beträgt 0,5 ml/min und der Eluent ist 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### 5.3.5. Gaschromatographie (GC) zur Bestimmung der Monomierzusammensetzung von Hydroxypropylcellulosen

Die GC besteht aus einem GC-FID Instrument Shimadzu GC 2010 mit einer PHENOMENEX Zebron ZB-5HT Inferno Säule (30 m), einer 1,5 m Vorsäule (retention gap, methyl-deaktiviert) und arbeitet mit  $\text{H}_2$  als Trägergas (Modus: konstante Flussrate). Für die Applizierung der Probe wird ein gesplitteter Injektionsanschluss bei  $250^\circ\text{C}$  genutzt und das Splittverhältnis wird auf 0 gesetzt. Das Temperaturprogramm startet bei  $60^\circ\text{C}$  für 1 min, danach wird mit einer Temperaturerhöhung von  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $200^\circ\text{C}$  geheizt, anschließend mit  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $250^\circ\text{C}$  und mit  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $310^\circ\text{C}$  erhöht. Diese Temperatur wird dann für 10 min konstant gehalten. Die Daten werden mittels Shimadzu GC solution Chromatography Data System Version 2.3 aufgezeichnet. Für die Signalidentifikation wird ein GC-MS mit einem Agilent 6890 GC und einem „JEOL GC mate II bench top double-focusing magnetic sector“ Massenspektrometer verwendet. Die GC ist mit einer HP-5 Säule (30 m)

ausgestattet. Für die Applizierung der Probe wird ein gesplitteter Injektionsanschluss bei 250°C genutzt und das Splittverhältnis wird auf 5:1 gesetzt. Helium als Trägergas wird mit einer Flussrate von 1,5 ml/min eingesetzt (Modus: konstante Flussrate). Die Temperatur der Überleitung wird auf 250 °C gehalten.

### 5.3.6. Elementaranalyse

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanalysen werden mit einem LECO CHNS-932 durchgeführt. Die berechneten und gefundenen Werte werden in Masseprozent angegeben.

### 5.3.7. Gelpermeationchromatographie (GPC)

#### 5.3.7.1. GPC-Untersuchung von Trimethylsilylcellulosen

Für die GPC wird das JASCO-Equipment mit einem Entgaser (DG-980-50), einer Pumpe (PU-980), einem RI-Detektor (RI-930) und einem UV-Detektor (UV-975) bei 254 nm eingesetzt. Chloroform oder Tetrahydrofuran werden als Eluent mit einer Flussrate von 1 ml/min bei 30°C verwendet. Die Separation erfolgt mit Säulen von PHENOMENEX, gepackt mit Styroldivinylbenzol für Chloroform als Eluent und von „Polymer Standard Service GmbH“, gepackt mit Styroldivinylbenzol für Tetrahydrofuran als Eluent. Polystyrenstandards werden für die Kalibrierung eingesetzt.

#### 5.3.7.2. GPC-Untersuchung von Hydroxyalkylcellulosen

Unter Verwendung eines JASCO-Equipment werden die in der Arbeit aufgeführten Hydroxyalkylcellulosen hinsichtlich Molmasse und Molmassenverteilung untersucht. Die Trennung erfolgt durch Benutzung von NOVEMA 3000 und NOVEMA 300 Säulen und DMSO/0,5 wt.-% LiBr als Eluent. Pullulanstandards werden zur Kalibrierung verwendet. Weiterhin werden die Proben mittels einer Agilent Technologies 1200 Series Anlage von „Polymer Standard Service GmbH“, ausgestattet mit einem Zweikanal-Entgaser, einer Pumpe (G1310A), einem RI-Detektor (G1362A) und einem Multi-

Lichtstreuungsdetektor (SLD 7000), vermessen. Als Eluent wird DMAc/0,21 wt.-% LiCl verwendet. Bei einer Flussrate von 1 ml/min, 40°C und GRAM 1000 Å sowie GRAM 30 Å Säulen, gepackt mit Polyester-Copolymer, wird die Trennung durchgeführt. Die Bestimmung der Molmasse basiert auf Lichtstreuung.

### 5.3.8. Infrarotspektroskopie

Mit Hilfe des Spektrometers NICOLET AVATAR 370 DTGS werden die FTIR-Spektren der synthetisierten Cellulosederivate unter Verwendung der KBr-Prestechnik angefertigt.

### 5.3.9. Kapillarviskosimterie

Zur Bestimmung der Grenzviskosität  $[\eta]$  der in Cuen gelösten Proben wird das Viskosimeter PVS von LAUDA genutzt.<sup>158</sup> Es wird eine Mikro-Ostwald-Kapillare der Firma Schott (Typ: 51710/I K=0,01) verwendet. Die Messung erfolgt bei 20°C. Aus der ermittelten relativen Viskosität lässt sich die Grenzviskosität wie folgt berechnen:

$$[\eta] = \frac{(\eta_{rel} - 1) / c}{1 + K_n \cdot (\eta_{rel} - 1)} \quad (6)$$

Um den durchschnittlichen Polymerisationsgrad zu bestimmen, werden folgende zwei Formeln verwendet:

$$M_w = ([\eta] / 0,016)^{1/0,83} (g / mol) \quad (7)$$

$$\text{und } DP = M_w / 162. \quad (8)$$

$[\eta]$  ...Grenzviskosität in ml/g

$\eta_{rel}$  ...Relative Viskosität,  $\eta_{rel} = t/t_0$

t ...Durchflusszeit der Lösung in s

$t_0$  ...Durchflusszeit des Lösungsmittels in s

c ...Konzentration der Lösung in g/ml

$K_n$  ...Gerätekonstante  $K_n = 0,29$

$M_w$  ...mittlere Molmasse

### 5.3.10. Nuklearmagnetresonanzspektroskopie (NMR)

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden mit einem BRUKER AVANCE 250 oder AVANCE 400 Spektrometer mit 16 bzw. 10.000 Scans bei 250 und 400 MHz bzw. 63 und 101 MHz in  $\text{DMSO-d}_6$  oder  $\text{CHCl}_3$  (100 mg/mL) bei 27 oder bei 75°C (für die Proben HPC **he** und HPC **19**) mit 10.000-16.000 Scans aufgenommen.

### 5.3.11. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die für 6 h gefriergetrocknete Probe (von einer 1mg/ml Lösung) auf einer Glimmer-Oberfläche wird mit Gold besprüht. Die erhaltenen REM-Aufnahmen werden mit einem LEO-1 530 VP Gemini (LEO, Oberkochen, Germany)-Mikroskop (bei 10 kV) aufgenommen.

### 5.3.12. Partikelgrößenbestimmung

#### 5.3.12.1. Lichtstreuungsmessung

Die Partikelgröße der Cellulosepartikel wird über dynamische Lichtstreuung mit einem Laserstrahl bei 650 nm sowie einer Winkelstreuung von 177° (HORIBA LB-550) gemessen.

#### 5.3.12.2. Particle Size Distribution Analyzer (PSDA)

Mit Hilfe eines PSDA (PL-PSDA, Polymer Laboratories Ltd., Shropshire, UK) mit einer Flussrate von 2,1 ml/min und einem Injektionsvolumen von 20  $\mu\text{l}$  bei pH 7 werden die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung ermittelt.

### 5.3.13. Polarisationsmikroskopie

Die Aufnahmen zur Celluloseauflösung in IF werden mit dem Axioskop 40 von ZEISS durchgeführt. Es wird das Objektiv CP-Achromat mit 10-facher

Vergrößerung und dem Öffnungswinkel 0,25 verwendet.

Die Untersuchungen zur Baumwollfaserauflösung in IF werden mit einem Carl Zeiss AMPLIVAL interfak (Linse, 16-fache Vergrößerung) mit einer Heizplatte THMS 600 Linkham durchgeführt.

## **6. Literatur**

- <sup>1</sup> <http://www.immergruen-aschersleben.de/img2/immergruen-pflanze-b.jpg> (31.03.2010), <http://www.oekosystem-erde.de/assets/images/zellen.gif> (31.03.2010), <http://www.zum.de/Faecher/Materialien/beck/bilder/03.jpg> (31.03.2010), <http://www.waechtershaeuser.de/baum/botanik/image/fibrillen1.gif> (31.03.2010),
- <sup>2</sup> S. C. Chu, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.*, **1968**, 24, 830-838.
- <sup>3</sup> *Organische Chemie* (Eds.: K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore), dritte Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2000**, , p. p. 1212.
- <sup>4</sup> R. H. Marchessault, C. Y. Liang, *J. Polymer Sci.*, **1960**, 43, 71-81.
- <sup>5</sup> J. A. Howson, W. A. Sisson, in *Cellulose and Cellulose Derivatives* (Eds.: E. Ott, H. M. Spurlin, M. W. Grafflin), Wiley-Interscience, New York, **1954**, Part 1, p. p. 231.
- <sup>6</sup> H. Leipner, *Dissertation*, Technische Universität Bergakademie Freiberg, **2002**.
- <sup>7</sup> D. L. VanderHart, R. H. Atalla, *Macromolecules*, **1984**, 17, 1465-1472.
- <sup>8</sup> a) J. Sugijama, R. Voong, H. Chanzy, *Macromolecules*, **1991**, 24, 4168-4175, b) H. Yamamoto, F. Horii, *Macromolecules*, **1993**, 26, 1313-1317.
- <sup>9</sup> H. A. Krässig, „Cellulose - Structure, Accessibility and Reactivity“, in *Polymer Monographs* (Ed.: M.B. Huglin), Gordon and Breach Science Publishers, **1993**, Vol. 11.
- <sup>10</sup> H. P. Fink, B. Philipp, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1985**, 30, 3779-3790.
- <sup>11</sup> J. Schurz, *Lenz. Ber.*, **1980**, 49, 15-24.
- <sup>12</sup> J. W. S. Hearle, *J. Polym. Sci.*, **1958**, 28, 432-435.
- <sup>13</sup> E. Schweizer, *J. Prakt. Chem.*, **1957**, 72, 109-111.
- <sup>14</sup> C. Greanacher (Zedent der Gesellschaft der chemischen Industrie in Basel, Schweiz), WO 1934176, 09. Januar **1934**.
- <sup>15</sup> W. Berger, B. Phillip, H. Schleicher, M. Keck, *Lenz. Ber.*, **1985**, 59, 88-95.
- <sup>16</sup> B. Philipp, *J Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **1993**, 30, 703-714.
- <sup>17</sup> Th. Heinze, A. Koschella, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2005**, 15, 84-90.
- <sup>18</sup> a) J. Burger, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Macromol. Symp.*, **1995**, 99, 113-126, b) G. Kettenbach, P. Klüfers, P. Mayer, *Macromol. Symp.*, **1997**, 120, 291-301.
- <sup>19</sup> O. Hanemann, M. Ballauff, *Macromolecules*, **1997**, 30, 7638-7640.

- <sup>20</sup> B. Morgenstern, H. W. Kammer, W. Berger, P. Skrabal, *Acta Polym.*, **1992**, *43*, 356-367.
- <sup>21</sup> El-Kafrawy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1981**, *27*, 2435-2443.
- <sup>22</sup> Th. Heinze, R. Dicke, A. Koschella, A. H. Kull, E.-A. Klohr, W. Koch, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 627-631.
- <sup>23</sup> B. A. P. Ass, E. Frollini, Th. Heinze, *Macromol. Biosci.*, **2004**, *4*, 1008-1113.
- <sup>24</sup> R. K. Sharma, J. L. Fry, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 2112-2114.
- <sup>25</sup> a) S. Köhler, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2005**, b) Th. Heinze, S. Köhler, „Dimethyl Sulfoxide and Ammonium Fluorides – Novel Cellulose Solvents“, in *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification* (Eds.: T. Liebert, Th. Heinze, K. J. Edgar), ACS Symposium Series, Washington D.C., **2010**, *1033*, 103-118.
- <sup>26</sup> S. Köhler, Th. Heinze, *Macromol. Biosci.*, **2007**, *7*, 307-314.
- <sup>27</sup> A. F. Turbak, R. B. Hammer, R. E. Daviies, H. L. Hergert, *Chemtech.*, **1980**, *10*, 51-57.
- <sup>28</sup> B. Philipp, H. Schleicher, W. Wagenknecht, *Chem. Technol.*, **1977**, *7*, 702-709.
- <sup>29</sup> B. Philipp, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **1993**, *30*, 703-714.
- <sup>30</sup> G. Nagler, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, **1994**.
- <sup>31</sup> W. Burchard, *Tagungsband*, Workshop zum Schwerpunktprogramm der DFG „Cellulose und Cellulosederivate- molekulares und makromolekulares Strukturdesign“, Breisach, **1997**.
- <sup>32</sup> K. Übereiter, „The solution process“, in *Diffusion in Polymers* (Eds.: J. Crank, G. S. Park), Academic Press Publisher, New York, **1968**, p. p. 219.
- <sup>33</sup> C. Cuissinat, P. Navard, *Cellulose*, **2006**, *244*, 1-18.
- <sup>34</sup> A. Stark, K. R. Seddon, „Ionic Liquids“, in *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology* (Ed.: A. Seidel), 5<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2007**, *26*, 836-920.
- <sup>35</sup> P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 3926-3945.
- <sup>36</sup> S. Sudgen, H. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1291-1298.
- <sup>37</sup> J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 480-483.
- <sup>38</sup> Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1715-

1716.

<sup>39</sup> A. J. Carmichael, M. Deetlefs, M. J. Earle, U. Fröhlich, K. R. Seddon, „*Ionic Liquids: Improved Syntheses and New Products*“, in *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects* (Eds.: R. D. Rogers, K. R. Seddon), ACS Symposium Series, Washington D.C., **2003**, 856, 14–31.

<sup>40</sup> M. J. Earle, K. R. Seddon (Queen’s Universität Belfast), WO 002001077081, 05. April **2001**.

<sup>41</sup> V. Gallo, P. Mastrorilli, C. F. Nobile, G. Romanazzi, G. P. Suranna, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4339-4342.

<sup>42</sup> C. D. Tran, S. H. D. Lacerda, D. Oliveira, *Appl. Spectrosc.*, **2003**, 57, 152-157.

<sup>43</sup> a) K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **1997**, 68, 351-357, b) A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y.-M. Tan, T. Welton, J. A. Zora, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3467-3472, c) H. Stegemann, A. Rhode, A. Reiche, A. Schnittke, H. Füllbier, *Electrochim. Acta*, **1992**, 37, 379-383, d) T. Erdmenger, J. Vitz, W. Wiesbrock, U. S. Schubert, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 5267-5273.

<sup>44</sup> A. Chowdhury, S. T. Thynell, *Thermochim. Acta*, **2006**, 443, 159-172.

<sup>45</sup> K. Dong, S. J. Zhang, D. X. Wang, X. Q. Yao, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 9775-9782.

<sup>46</sup> a) H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta*, **2000**, 357-358, 97-102, b) D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding, G. B. Deacon, *Green Chem.*, **2002**, 4, 444-448.

<sup>47</sup> a) A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5530-5534, b) L. Zhao, C. Zhang, L. Zhuo, Y. Zhang, J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12586-12587.

<sup>48</sup> a) B. C. Ranu, S. Banerjee, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 4517-4519, b) V. K. Aggarwal, I. Emme A. Mereu, *Chem. Commun.*, **2002**, 1612-1613, c) S. Köhler, T. Liebert, M. Schöbitz, J. Schaller, F. Meister, W. Günther, Th. Heinze, *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, 2311-2317.

<sup>49</sup> P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalayanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168-1178.

<sup>50</sup> J. Fuller, R. T. Carlin, R. A. Osteryoung, *Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, 3881-3886.



- <sup>51</sup> R. L. Perry, K. M. Jones, W. D. Scott, Q. Liao, C. L. Hussey, *Chem. Eng. Data*, **1995**, *40*, 615-619.
- <sup>52</sup> P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 3926-3945, zit. Lit.: Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *Chemtech*, **1995**, *25*, 26-30.
- <sup>53</sup> a) R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4974-4975, b) R. P. Swatloski, R. D. Rogers, J. D. Holbrey, (University Alabama (US), Pg Res Foundation Inc (US)), WO 03029329, 10. April **2003**.
- <sup>54</sup> E. Husemann, E. Siefert, *Makromol. Chem.*, **1969**, *128*, 288-291.
- <sup>55</sup> a) H. Leipner, S. Fischer, E. Brendler, W. Voigt, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 2041-2049, b) S. Fischer, K. Thümmel, T. Liebert, Th. Heinze, *Cellulose*, **2002**, *9*, 283-288.
- <sup>56</sup> K. Schlufte, H.-P. Schmauder, S. Dorn, Th. Heinze, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, *27*, 1670-1676.
- <sup>57</sup> S. Barthel, K. Schwikal, Th. Heinze, *Macromol. Biosci.*, **2005**, *5*, 520-525.
- <sup>58</sup> J. Vitz, T. Erdmenger, C. Hänsch, U. S. Schubert, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 417-421.
- <sup>59</sup> J. S. Moulthrop, R. P. Swatloski, G. Moyna, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **2005**, 1557-1559.
- <sup>60</sup> B. Kosan, C. Michels, F. Meister, *Cellulose*, **2008**, *15*, 59-66.
- <sup>61</sup> Y. Fukaya, A. Sugimoto, H. Ohno, *Biomacromolecules*, **2006**, *7*, 3295-3297.
- <sup>62</sup> a) C. Michels, B. Kosan, *Lenz. Ber.*, **2005**, *84*, 62-70, b) L. Feng, Z.-l. Chen, *J. Mol. Liq.*, **2008**, *142*, 1-5.
- <sup>63</sup> R. C. Remsing, R. P. Swatloski, R. D. Rogers, G. Moyna, *Chem. Commun.*, **2006**, 1271-1273.
- <sup>64</sup> N. P. Novoselov, E. S. Sashina, V. E. Petrenko, M. Zaborsky, *Fibre Chem.*, **2007**, *39*, 153-158.
- <sup>65</sup> M. Mazza, D.-A. Catana, C. Vaca-Garcia, C. Cecutti, *Cellulose*, **2009**, *16*, 207-215.
- <sup>66</sup> C. Michels, B. Kosan, F. Meister (Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoffforschung e.V.), DE 102004 031025.4, 29. Dezember **2005**.
- <sup>67</sup> S. Barthel, Th. Heinze, *Green Chem.*, **2006**, *8*, 301-306.

- <sup>68</sup> a) S. Köhler, Th. Heinze, *Cellulose*, **2007**, *14*, 489-495, b) C.-F. Liu, R.-C. Sun, A.-P. Zhang, M.-H. Qin, J.-L. Ren, X.-A. Wang, *J. Agric. Food Chem.*, **2007**, *55*, 2399-2406.
- <sup>69</sup> W. Suida, *Monatshefte für Chemie*, **1905**, *26*, 413-427.
- <sup>70</sup> W.-M. Kulicke, C. Clasen, C. Lohmann, *Macromol. Symp.*, **2005**, *223*, 151-174.
- <sup>71</sup> K. Schumann, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2008**.
- <sup>72</sup> *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis* (Eds.: L. C. Nielson, E. N. Jacobsen, A. K. Yudin), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- <sup>73</sup> a) S. K. Taylor, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 1149-1163, b) D. M. Hodgson, A. R. Gibbs, G. P. Lee, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 14361-14384.
- <sup>74</sup> O. Y. Mansour, A. H. Basta, A. I. Atwa, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **1993**, *32*, 415-430.
- <sup>75</sup> M. G. Wirick, *J. Polym. Sci.*, **1968**, *6*, 1705-1718.
- <sup>76</sup> P. W. Arisz, H. T. T. Thai, J. J. Boon, W. G. Salomons, *Cellulose*, **1996**, *3*, 45-61.
- <sup>77</sup> a) T. R. Dawsey, C. L. McCormick, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1990**, *C30*, 405-440, b) A. Isogai, A. Ishizu, J. Nakano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, *29*, 3873-3882, c) E.-A. Klohr, J. Neubauer, W. Koch, K. Szablikowski, D. Redeker, W. Wagenknecht, F. Loth (Wolffs Walsrode AG), DE 19730090, 17. Juli **1999**.
- <sup>78</sup> B. Volkert, W. Wagenknecht, *Macromol. Symp.*, **2008**, *262*, 97-118.
- <sup>79</sup> J. P. Zhou, Y. Qin, S. Liu L. Zhang, *Macromol. Biosci.*, **2006**, *6*, 84-89.
- <sup>80</sup> J. Zhou, L. Zhang, Q. Deng, X. Wu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, *42*, 5911-5920.
- <sup>81</sup> E. Jansen (Deutsche Celluloid Fabrik in Eilenburg), DE 332203, 10. Januar **1918**.
- <sup>82</sup> Th. Heinze, A. Koschella, *Macromol. Symp.*, **2005**, *223*, 13-39.
- <sup>83</sup> R. L. Feddersen, S. N. Thorp, "Sodium carboxymethyl-cellulose", in *Industrial gums, polysaccharide and their derivatives* (Eds.: R. L. Whistler, J. N. BeMiller), Academic Press, San Diego, New York, Boston, USA, **1993**, p. p. 537.
- <sup>84</sup> Th. Heinze, *Habilitationsschrift*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **1997**.
- <sup>85</sup> T. Liebert, D. Klemm, Th. Heinze, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **1996**, *33*, 613-626.
- <sup>86</sup> T. Liebert, Th. Heinze, *Biomacromolecules*, **2001**, *2*, 1124-1132.

- <sup>87</sup> T. Liebert, *Vortrag*, 235<sup>th</sup> ACS National Meeting, New Orleans, LA, 06.-10. April **2008**.
- <sup>88</sup> H. Kessler, *Stärke*, **1985**, 37, 334-346.
- <sup>89</sup> A. Baar, W.-M. Kulicke, K. Szablikowski, R. Kiesewetter, *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, 195, 1483-1492.
- <sup>90</sup> F. Cheng, G. Li, J. Feng, J. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 61, 1831-1838.
- <sup>91</sup> Th. Heinze, U. Erler, I. Nehls, D. Klemm, *Angew. Makromol. Chem.*, **1994**, 215, 93-106.
- <sup>92</sup> a) T. Liebert, Th. Heinze, „Included phase separation – a new synthesis concept in cellulose chemistry“, in *Cellulose Derivatives: Modification, and Nanostructures* (Eds.: Th. Heinze, W.G. Glasser, ACS Symposium Series, Washington D.C., **1998**, 688, 61-72, b) H. M. Spurlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, 61, 2222-2227.
- <sup>93</sup> J. Kötz, I. Bogen, U. Heinze, Th. Heinze, D. Klemm, S. Lange, W.-M. Kulicke, *Das Papier (Darmstadt)*, **1998**, 52, 704-712.
- <sup>94</sup> a) A. Stein, D. Klemm, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **1988**, 9, 569-573, b) W. Mormann, J. Demeter, T. Wagner, *Acta Polym.*, **1999**, 50, 20-27, c) W. Mormann, T. Wagner, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, 197, 3463-3471.
- <sup>95</sup> G. Greber, O. Paschinger, I. Marini, H. Kraessig (CHEMIEFASER Lenzing AG), FR 2477185, 24. Februar **1981**.
- <sup>96</sup> a) T. Tammelin, T. Saarinen, M. Österberg, J. Laine, *Cellulose*, **2006**, 13, 519-535, b) M. Schaub, G. Wenz, G. Wegner, A. Stein, D. Klemm, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 919-922.
- <sup>97</sup> a) H. A. Shuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid, J. F. Jurgens, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 1919-1920, b) G. Keilich, K. Tihlarik, E. Husemann, *Macromol. Chem.*, **1968**, 120, 87-95, c) G. Greber, O. Paschinger, *Das Papier*, **1981**, 35, 547-554.
- <sup>98</sup> a) J. F. Klebe, H. L. Finkbeiner, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1969**, 7, 1947-1958, b) J. F. Klebe, H. Finkbeiner, D. M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 3390-3395.
- <sup>99</sup> a) W. Mormann, J. Demeter, T. Wagner, *Das Papier*, **1998**, 52, 725-730, b) Th. Heinze, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, 2341-2364, c) W. Schempp, T. Krause, U. Seifried, A. Koura, *Das Papier*, **1984**, 38, 607-610.

- <sup>100</sup> N. Shiraishi, Y. Miyagi, S. Yamashita, T. Hayashi, *Sen'i Gakkaishi*, **1979**, *35*, 466-478.
- <sup>101</sup> a) W. Mormann, J. Demeter, T. Wagner, *Macromol. Symp.*, **2001**, *163*, 49-57, b) W. Mormann, J. Demeter, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1706-1710, c) W. Mormann, *Cellulose*, **2003**, *10*, 271-281, d) W. Mormann, T. Wagner, *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, *18*, 515-522, e) W. Mormann, T. Wagner, *Carbohydr. Polym.*, **2000**, *43*, 257-262, f) W. Mormann, J. Demeter, T. Wagner, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 693-697.
- <sup>102</sup> O. A. El Seoud, Th. Heinze, „Organic Esters of Cellulose: New Perspectives for Old Polymers“, in *Polysaccharides I, Structure, Characterization and Use, Advances in Polymer Science* (Ed.: Th. Heinze), Springer Verlag Berlin, Heidelberg, **2005**, *186*, 103-149.
- <sup>103</sup> V. Myllymäki, R. Alsela (KEMIRA OYJ), WO 2005054298, 6. Juni **2005**.
- <sup>104</sup> J.-P. Mikkola, A. Kirilin, J.-C. Tuuf, A. Pranovich, B. Holmbom, L. M. Kustov, D. Y. Murzina, T. Salmir, *Green Chem.*, **2007**, *9*, 1229-1327.
- <sup>105</sup> T. Erdmenger, C. Hänsch, R. Hoogenboom, U. Schubert, *Macromol. Biosci.*, **2007**, *7*, 440-445.
- <sup>106</sup> a) V. K. Aggarwal, I. Emme A. Mereu, *Chem. Commun.*, **2002**, 1612-1613, b) T. Liebert, *Macromol. Symp.*, **2008**, *262*, 28-38.
- <sup>107</sup> T. Fujimoto, S. Takahashi, M. Tsuji, M. Miyamoto, H. Inagaki, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **1986**, *24*, 495-501.
- <sup>108</sup> a) D.E. Hawkinson, E. Kohout, R.E. Fornes, R.D. Gilbert, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1991**, *29*, 1599-1605, b) T. Liebert, M. Schnabelrauch, D. Klemm, U. Erler, *Cellulose*, **1994**, *1*, 249-258, c) T. Liebert, D. Klemm, *Acta Polym.*, **1998**, *49*, 124-128.
- <sup>109</sup> M. Cemeris, N.P. Musko, N. Cemeris, *Khim. Drev.*, **1986**, *2*, 29-33.
- <sup>110</sup> sigma-aldrich, *ChemFiles*, **2006**, *6*, 8.
- <sup>111</sup> Y. Fukaya, A. Sugimoto, H. Ohno, *Biomacromolecules*, **2006**, *7*, 3295-3297.
- <sup>112</sup> DIN 54270
- <sup>113</sup> M. Terbojevich, A. Cosani, M. Camilot, B. Focher, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, *55*, 1663-1671.

- <sup>114</sup> *Membranen und Membranprozesse* (Ed.: E. Staude), Wiley-VCH, New York, Weinheim, **1992**.
- <sup>115</sup> Th. Heinze, T. Liebert, P. Klüfers, F. Meister, *Cellulose*, **1999**, 6, 153-165.
- <sup>116</sup> F. Grössmann, W. Klaus, E. Mergenthaler, S. W. Souci, *Z. Lebensmitt. Untersuch.*, **1964**, 125, 413-427.
- <sup>117</sup> C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118, 273-278.
- <sup>118</sup> S. Köhler, T. Liebert, Th. Heinze, A. Vollmer, P. Mischnick, E. Möllmann, W. Becker, *Cellulose*, **2010**, 17, 437-448.
- <sup>119</sup> T. Liebert, Th. Heinze, *Bioresources*, **2008**, 3, 576-601.
- <sup>120</sup> G. Bartelmus, R. Ketterer, *Z. Anal. Chem.*, **1977**, 286, 161-190.
- <sup>121</sup> M. Gericke, K. Schlufter T. Liebert, Th. Heinze, T. Budtova, *Biomacromolecules*, **2009**, 10, 1188-1194.
- <sup>122</sup> M. Gericke, T. Liebert, Th. Heinze, *Macromol. Biosci.*, **2009**, 9, 343-353.
- <sup>123</sup> J. Schaller, Th. Heinze, *Macromol. Biosci.*, **2005**, 5, 58-63.
- <sup>124</sup> F. Ricciardi, W. A. Romanchick, M. M. Joullié, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1983**, 21, 1475-1490.
- <sup>125</sup> M.-H. Yang, G.-B. Yan, Y.-F. Zheng, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 6471-6474.
- <sup>126</sup> F. Schoenebeck, J. A. Murphy, S. Zhou, Y. Uenoyama, Y. Miclo, T. Tuttle, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 13368-13369.
- <sup>127</sup> S. Köhler, T. Liebert, Th. Heinze, *Macromol. Biosci.*, **2009**, 9, 836-841.
- <sup>128</sup> K. Soga, K. Uenishi, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1979**, 17, 415-423.
- <sup>129</sup> a) A. D. Jorgensen, K. C. Picel, *Anal. Chem.*, **1990**, 62, 683-689, b) J. T. Scanlon, D. E. Willis, *J. Chromatogr. Sci.*, **1985**, 23, 333-340, c) D. P. Sweet, R. H. Shapiro, P. Albersheim, *Carbohydr. Res.*, **1975**, 40, 217-225.
- <sup>130</sup> J. Reuben, *Carbohydr. Res.*, **1986**, 157, 201-213.
- <sup>131</sup> J. Reuben, *Carbohydr. Res.*, **1987**, 161, 23-30.
- <sup>132</sup> J. Reuben, T. E. Casti, *Carbohydr. Res.*, **1987**, 163, 91-98.
- <sup>133</sup> R. Adden, R. Müller, P. Mischnick, *Cellulose*, **2006**, 13, 459-476.
- <sup>134</sup> [http://www.setylose.de/wDeutsch/anwendungen/Polymerisation/Technische\\_Grundlagen/Emulsionspolymerisation\\_popup.php](http://www.setylose.de/wDeutsch/anwendungen/Polymerisation/Technische_Grundlagen/Emulsionspolymerisation_popup.php) (25.01.2010)

- <sup>135</sup> S. Köhler, T. Liebert, Th. Heinze, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2008**, *46*, 4070-4080.
- <sup>136</sup> J. Nagy, A. Borbély-Kuszmán, K. Becker-Pálossy, E. Zimony-Hegedüs, *Makromol. Chem.*, **1973**, *165*, 335-338.
- <sup>137</sup> C. A. Bruynes, T. K. Jurrines, *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 3966-3969.
- <sup>138</sup> C. Nouvel, P. Dubois, E. Dellacherie, J.-L. Six, *Biomacromolecules*, **2003**, *4*, 1443-1450.
- <sup>139</sup> A. Stein, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **1991**.
- <sup>140</sup> W. Mormann, J. Demeter, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 1963-1968.
- <sup>141</sup> R. J. P. Corriu, G. Datosi, M. Martineau, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *150*, 27-38.
- <sup>142</sup> T. Liebert, M. A. Hussain, Th. Heinze, *Macromol. Symp.*, **2005**, *223*, 79-91.
- <sup>143</sup> J. A. McHard, P.C. Servais, H.A. Clark, *Anal. Chem.*, **1948**, *20*, 325-328.
- <sup>144</sup> A. K. Burrell, R. E. Del Sesto, S. N. Baker, T. M. McClesley, G. A. Baker, *Green Chem.*, **2007**, *9*, 449-454.
- <sup>145</sup> K. E. Uhrich, S. M. Cannizzaro, R. S. Langer, K. M. Shakesheff, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 3181-3198.
- <sup>146</sup> M. Schaub, G. Wenz, G. Wegner, A. Stein, D. Klemm, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 919-922.
- <sup>147</sup> St. Hornig, Th. Heinze, *Biomacromolecules*, **2008**, *9*, 1487-1492.
- <sup>148</sup> S. Hornig, Th. Heinze, C. Becer, U. S. Schubert, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 3838-3840.
- <sup>149</sup> I. Lynch, K. A. Dawson, *Nanotoday*, **2008**, *3*, 40-47.
- <sup>150</sup> G. J. Davies, G. G. Dodson, R. E. Hubbard, S. P. Tolley, Z. Dauter, K. S. Wilson, C. Hjort, J. M. Mikkelsen, G. Rasmussen, M. Schulein, *Nature*, **1993**, *365*, 362-364.
- <sup>151</sup> I. Ciucanu, F. Kerek, *Carbohydr. Res.*, **1984**, *131*, 209-217.
- <sup>152</sup> R. Adden, R. Müller, P. Mischnick, *Cellulose*, **2006**, *13*, 459-476.
- <sup>153</sup> a) A. D. Jorgensen, K. C. Picel, V. C. Stamoudis, *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 683-689, b) J. T. Scanlon, D. E. Willis, *J. Chromatogr. Sci.*, **1985**, *23*, 333-340, c) D. P. Sweet, R. H. Shapiro, P. Albersheim, *Carbohydr. Res.*, **1975**, *40*, 217-225.
- <sup>154</sup> T. Liebert, M. A. Hussain, Th. Heinze, *Macromol. Symp.*, **2005**, *223*, 79-91.
- <sup>155</sup> J. A. McHard, P.C. Servais, H.A. Clark, *Anal. Chem.*, **1948**, *20*, 325-328.

<sup>156</sup> Analysenvorschrift TPD-10-AA-1049, Version 02, *ShinEtsu, SE Tylose GmbH & Co. KG, Produkt & Verfahrensentwicklung.*

<sup>157</sup> a) S. Zeisel, *Monatsh.*, **1885**, 6, 989-996, *ibid.* **1886**, 7, 406-409, b) P.W. Morgan, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **1946**, 18, 500-504.

<sup>158</sup> DIN 54270

## **7. Anhang**

### **7.1. Publikationsliste**

#### 7.1.1. Publikationen

(12) S. Köhler, T. Liebert, Th. Heinze, A. Vollmer, P. Mischnick, E. Möllmann, W. Becker "INTERACTIONS OF IONIC LIQUIDS WITH POLYSACCHARIDES 9. HYDROXYALKYLATION OF CELLULOSE", *Cellulose*, **2010**, 17, 437-448.

(11) S. Köhler, Th. Heinze "DIMETHYL SULFOXIDE AND AMMONIUM-FLUORIDES - NOVEL CELLULOSE SOLVENTS", *ACS Symposium Series* **2010**, 1033, 103-118.

(10) S. Köhler, T. Liebert, Th. Heinze "AMMONIUM-BASED CELLULOSE SOLVENTS SUITABLE FOR HOMOGENEOUS ETHERIFICATION", *Macromol. Biosci.* **2009**, 9, 836-841.

(9) T. Liebert, J. Wotschadlo, M. Gericke, S. Köhler, P. Laudely, Th. Heinze "MODIFICATION OF CELLULOSE IN IONIC LIQUIDS TOWARDS BIOMEDICAL APPLICATIONS", *ACS Symposium Series*, **2009**, 1017, 115-132.

(8) S. Köhler, T. Liebert, Th. Heinze "INTERACTIONS OF IONIC LIQUIDS WITH POLYSACCHARIDES: 6. PURE CELLULOSE NANOPARTICLES FROM TRIMETHYLSILYL CELLULOSE PREPARED IN IONIC LIQUIDS", *J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 4070-4080.

(7) Th. Heinze, S. Dorn, M. Schöbitz, T. Liebert, S. Köhler, F. Meister "INTERACTIONS OF IONIC LIQUIDS WITH POLYSACCHARIDES - 2: CELLULOSE", *Macromol. Symp.* **2008**, 262, 8-22.

(6) S. Köhler, T. Liebert, Th. Heinze, (Friedrich Schiller University of Jena), E. Möllmann (SE Tylose GmbH & Co. KG), "HOMOGENOUS SYNTHESIS OF CELLULOSE ETHERS IN IONIC LIQUIDS, EP 2098539A1, 03.03.2008.

(5) S. Köhler, T. Liebert, M. Schöbitz, J. Schaller, F. Meister, W. Günther, Th. Heinze "INTERACTIONS OF IONIC LIQUIDS WITH POLYSACCHARIDES - 1: UNEXPECTED



ACETYLATION OF CELLULOSE WITH 1-N-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM ACETATE“, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2311-2317.

(4) S. Köhler, Th. Heinze “EFFICIENT SYNTHESIS OF CELLULOSE FUROATES IN 1-N-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE“, *Cellulose* **2007**, *14*, 489-495.

(3) S. Köhler, Th. Heinze “NEW SOLVENTS FOR CELLULOSE: DIMETHYL SULFOXIDE/AMMONIUM FLUORIDES“, *Macromol. Biosci.* **2007**, *7*, 307-314.

(2) L. C. Fidale, S. Köhler, M. H. G. Pechtl, Th. Heinze, O. A. El Seoud “SIMPLE, EXPEDIENT METHODS FOR THE DETERMINATION OF WATER AND ELECTROLYTE CONTENTS OF CELLULOSE SOLVENT SYSTEMS“, *Cellulose*, **2006**, *13*, 581-592.

(1) S. Köhler “NEUE LÖSEMittel FÜR CELLULOSE: DIMETHYLSULFOXID/AMMONIUM-FLUORIDE“, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität Jena 2005.

### 7.1.2. Posterbeiträge

(3) S. Köhler, M. Gericke, J. Wotschadlo, M. Seifert, M. Meiland, T. Liebert „INNOVATIVE KONZEPTE ZUR UMFORMUNG UND MODIFIZIERUNG VON CELLULOSE“, *Zellcheming Hauptversammlung, Cellulose Symposium, Wiesbaden, 25.06.2007.*

(2) S. Köhler, M. Seifert, M. Gericke, J. Wotschadlo, M. Meiland, Th. Heinze, T. Liebert “INNOVATIVE CONCEPTS FOR SHAPING AND MODIFICATION OF CELLULOSE USING IONIC LIQUIDS“, *10. Symposium Nachwachsende Rohstoffe für die Chemische Industrie, Oldenburg, 27.-28.03.2007.*

(1) S. Köhler, Th. Heinze “NEW SOLVENTS FOR CELLULOSE: DIMETHYL SULFOXIDE/AMMONIUM FLUORIDES“, *W3 Workshop Working conditions and gender equality*, Lodz, Polen, 05.-08.04.2006.

## 7.2. Danksagung

Meinen großen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. Thomas Heinze für die interessante Themenstellung auf dem Gebiet der Celluloseforschung, die stets gewährte freundliche Unterstützung und die ausgezeichnete Betreuung aussprechen.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Bernd Ondruschka für die Übernahme des Zweitgutachtens meiner Dissertation.

Der gesamten Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Thomas Heinze im Zeitraum von 2006-2009 danke ich für die hervorragende Teamarbeit. Dabei gilt mein ganz besonderer Dank Herrn Dr. Tim Liebert. Danke für die Zeit, die Hilfestellungen, die kreativen und anregenden Diskussionen, die zusätzliche Motivation und das Vertrauen bei der Projektbearbeitung. Ein weiterer Dank gilt meinen Kollegen und Kolleginnen Martin Gericke, Peggy Laudely, Marcel Meiland und Karin Muchina für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ferner möchte ich mich ausdrücklich bei Herrn Dr. Becker und Kollegen für den interessanten Einblick in die Forschungs- und Entwicklungsabteilung der SE Tylose GmbH & Co. KG/Wiesbaden sowie für die ausgezeichnete Unterstützung bedanken, z.B. durch die Bereitstellung von Geräten für die Hydroxyalkylcelluloseherstellung.

Frau Prof. Dr. Petra Mischnick und Frau Antje Vollmer der Technischen Universität Braunschweig danke ich für die hervorragende und effiziente Kooperation bei der Charakterisierung der synthetisierten Hydroxyalkylcellulosen.

Danken möchte ich auch dem technischen Personal des Instituts für Organische und Makromolekulare Chemie, insbesondere Frau Sentis (IR), Frau Friedrich (NMR), Frau Schönfeld und Frau Lentvogt (EA) sowie Frau Arnold und Frau Festag (GPC). Recht herzlich möchte ich mich bei Herrn Dr. Günther für die angenehme und interessante Zusammenarbeit bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen bedanken.

Zu guter Letzt gilt mein größter Dank:

Meinem Lebenspartner Alexander Wohlgefahr, der mich auf meinem Weg bis hierhin begleitet und tatkräftig unterstützt hat. Danke für die Hilfe, die Geduld und die stetige Motivation!

Meinen Eltern, die mir all das ermöglicht und immer an mich geglaubt haben.

Meinen Freunden, ganz besonders Denise Ott, möchte ich ebenso danken, dass sie mir mit Rat und Tat in dieser Zeit stets zur Seite standen.

## 7.3. Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Geburtsdatum: 05.02.1982  
Geburtsort: Erfurt  
Nationalität: Deutsch  
Familienstand: ledig

### Berufliche Ausbildung

---

- seit Februar 2009** Projektleiterin in der Forschungs- und Entwicklungsabteilung der Firma Pall Filtersystems GmbH, Bad Kreuznach
- Juli 2007** Forschungsaufenthalt in Wiesbaden, Deutschland, SE Tylose GmbH & Co. KG, TRD - Product & Process Development zum Thema „Synthese von Celluloseethern in Ionischen Flüssigkeiten“
- Juli 2006** Forschungsaufenthalt in Sophia Antipolis, Frankreich, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. P. Navard am „Centre de Mise en Forme des Materiaux (CEMEF), ARMINES-Ecole des Mines de Paris/CNRS“ zum Thema „Lösen von Cellulosefasern in Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit des Wassergehaltes“
- 01.07.-12.08.2005** Forschungsaufenthalt in São Paulo, Brasilien, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. O. El Seoud an der „Universidade de São Paulo, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química“ zum Thema „Einfach anzuwendende Methoden zur Bestimmung des Wasser- und Elektrolytgehaltes von Celluloselösemitteln“
- 01.12.2005 -31.01.2009** Anstellung im Rahmen meiner Promotion als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. Th. Heinze, Institut für Organische

Chemie und Makromolekulare Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena (Kompetenzzentrum Polysaccharidforschung)

- 17.11.2005** Diplomarbeit zum Thema „Neue Lösemittel für Cellulose: Dimethylsulfoxid/ Ammoniumfluoride“ in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. Th. Heinze, Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena (Kompetenzzentrum Polysaccharidzentrum)
- 2000-2005** Chemie-Studium an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena, Abschluss: Chemie-Diplom

### Schulische Ausbildung

---

- 1992-2000** Johann-Gutenberg-Gymnasium in Erfurt, Abschluss: Abitur
- 1989-1992** Polytechnische Oberschule 50/später umbenannt in Grundschule am Steigerwald in Erfurt
- 1988-1989** Polytechnische Oberschule 58 in Erfurt

Jena, den 07. April 2010

---

(Sarah Köhler)

## 7.4 Eidesstattliche Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

---

(Sarah Köhler)

Jena, den 07. April 2010