

Thermoplastische Stärkeester: Synthesemethoden und Struktur- Eigenschafts-Beziehungen

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 Sascha Blohm, M. Sc.

geboren am 18.08.1988 in Gera



- Gutachter:
1. Prof. Dr. Thomas Heinze (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
 2. PD Dr. habil. Dieter Weiß (Friedrich-Schiller-Universität Jena)

Tag der öffentlichen Verteidigung: 24.02.2021

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
1. Einleitung.....	1
2. Allgemeiner Teil	3
2.1. Stärke – Vorkommen, Gewinnung, Struktur und Eigenschaften	3
2.2. Modifizierte Stärken – Darstellung, Eigenschaften und Verwendung	7
2.3. Spezielle Aspekte der Veresterung von Stärke	12
3. Spezieller Teil	19
3.1. Charakterisierung der verwendeten Ausgangsstärke	19
3.2. Homogene Darstellung von Stärkeestern in DMSO.....	22
3.2.1. Synthese und Charakterisierung von Stärkelaurat durch Umesterung	22
3.2.2. Synthese und Charakterisierung von Stärkemischestern durch Umesterung ..	25
3.3. Homogene Darstellung von Stärkelaurat in DMAc/LiCl.....	31
3.3.1. Verwendung von Säurechloriden.....	31
3.3.2. Verwendung von <i>in situ</i> -aktivierten Carbonsäuren	36
3.4. Heterogene Darstellung von Stärkelaurat in DMAc	46
3.4.1. Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Stärkelaurate	46
3.4.2. Untersuchungen zum Reaktionsverlauf.....	51
3.5. Homogene Darstellung von Stärkeestern in geschmolzenem Imidazol.....	61
3.5.1. Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Stärkelaurat-propionate.	61
3.5.2. Mechanistische Untersuchungen	66
3.6. Darstellung von Stärkeformiatlaurat.....	75
3.6.1. Synthese und Charakterisierung von Stärkeformiat.....	75
3.6.2. Funktionalisierung von Stärkeformiat durch Reaktion mit Lauroylchlorid.....	79
4. Zusammenfassung.....	83
5. Experimenteller Teil	85
5.1. Materialien	85
5.2. Synthesevorschriften.....	85
5.2.1. Lösen von Stärke in Dimethylsulfoxid	85
5.2.2. Lösen von Stärke in <i>N,N</i> -Dimethylacetamid und Lithiumchlorid.....	85
5.2.3. Lösen von Stärke in Imidazol.....	86
5.2.4. Umsetzung von Stärke mit Methyllaurat in Anwesenheit eines Katalysators in Dimethylsulfoxid (SL2 , typisches Beispiel).....	86
5.2.5. Umsetzung von Stärke mit Vinylaurat in Anwesenheit von Kaliumcarbonat in Dimethylsulfoxid (SL18 , typisches Beispiel).....	86

5.2.6. Umsetzung von Stärke mit Lauroylchlorid in <i>N,N</i> -Dimethyl-acetamid/LiCl (SL28 , typisches Beispiel)	87
5.2.7. Umsetzung von Stärke mit Laurinsäure und <i>p</i> -Toluolsulfonylchlorid in <i>N,N</i> -Dimethylacetamid/LiCl (SL33 , typisches Beispiel).....	87
5.2.8. Umsetzung von Stärke mit Laurinsäure, <i>N,N'</i> -Dicyclohexyl-carbodiimid und 4-(1-Pyrrolidinyl)pyridin in <i>N,N</i> -Dimethylacetamid/LiCl (SL36 , typisches Beispiel)	87
5.2.9. Umsetzung von Stärke mit Laurinsäure und 1,1'-Carbonyldiimidazol in <i>N,N</i> -Dimethylacetamid/LiCl (SL40 , typisches Beispiel).....	88
5.2.10. Umsetzung von Stärke mit Laurinsäure und Oxalylchlorid/ <i>N,N</i> -Dimethylformamid in <i>N,N</i> -Dimethylacetamid/LiCl (SL44 , typisches Beispiel).....	88
5.2.11. Umsetzung von Stärke mit Lauroylchlorid in <i>N,N</i> -Dimethylacetamid (SL88 , typisches Beispiel).....	89
5.2.12. Umsetzung von Stärke mit Lauroylchlorid in <i>N,N</i> -Dimethyl-formamid/LiCl (SL94 , typisches Beispiel)	89
5.2.13. Lösung von Stärke in <i>N,N</i> -Dimethylacetamid durch Einleiten von Chlorwasserstoff	90
5.2.14. Umsetzung von 1-Pentanol mit Lauroylchlorid in <i>N,N</i> -Dimethyl-acetamid	90
5.2.15. Umsetzung von Lauroylchlorid mit <i>N,N</i> -Dimethylacetamid	90
5.2.16. Umsetzung von Lauroylchlorid mit <i>N,N</i> -Dimethylacetamid- <i>d</i> 9	91
5.2.17. Umsetzung von Stärke mit Laurinsäure und Propionsäureanhydrid in geschmolzenem Imidazol (SLP12 , typisches Beispiel).....	91
5.2.18. NMR-Experimente zur Mechanismusuntersuchung der Reaktionen von Laurinsäure, Propionsäureanhydrid und Imidazol	91
5.2.19. Umsetzung von Stärke mit Ameisensäure und 1,1'-Carbonyl-diimidazol in Dimethylsulfoxid (SF4 , typisches Beispiel).....	92
5.2.20. Umsetzung von Stärkeformiat mit Lauroylchlorid in <i>N,N</i> -Dimethyl-acetamid (SFL1 , typisches Beispiel).....	92
5.3. Charakterisierung und Eigenschaften	93
5.3.1. Messmethoden.....	93
5.3.2. Gleichungen.....	94
Literaturverzeichnis	vii
Danksagung	xvi
Selbstständigkeitserklärung	xvii
Lebenslauf	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Publikationsliste	xviii
Anhang	xix

Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
°C	Grad Celsius
ADMACl	Acyldimethylacetiminiumchlorid
AGE	Anhydroglukoseeinheit
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (<i>Attenuated Total Reflection</i>)
CDI	1,1'-Carbonyldiimidazol
Đ	Dispersität
δ	Chemische Verschiebung (NMR), Deformationsschwingung in der Molekülebene (IR)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMTMMBF ₄	(4-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium-tetrafluoroborat
DOSY	Diffusionsaufgelöste Spektroskopie (<i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i>)
DP _n	Durchschnittlicher zahlenmittlerer Polymerisationsgrad (<i>Degree of Polymerisation</i>)
DPPCl	Diphenylphosphorylchlorid
DS	Durchschnittlicher Substitutionsgrad (<i>Degree of Substitution</i>)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
eq.	Äquivalente (<i>Equivalents</i>)
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
g	Gramm
h	Stunde(n) (<i>Hours</i>)
HBTU	(2-(1 <i>H</i> -Benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluronium-hexafluorophosphat)

HMBC	Zweidimensionales Fremdkernkorrelationsspektrum über mehrere Bindungen (<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>)
HSQC	Zweidimensionales Fremdkernkorrelationsspektrum über eine Bindung, (<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>)
IBCF	Isobutylchloroformiat
ImCl	Iminiumchlorid
K	Kelvin
<i>m</i>	Masse
<i>M</i>	Molare Masse
min	Minuten
mL	Milliliter
mmol	Millimol
\bar{M}_n	Zahlenmittlere Molmasse
\bar{M}_w	Gewichtsmittlere Molmasse
<i>n</i>	Stoffmenge
ν	Valenzschwingung (as – antisymmetrisch, s – symmetrisch; IR)
NMR	Kernmagnetresonanz (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
OxCl ₂	Oxalychlorid
PP	4-(1-Pyrrolidinyl)pyridin
ppm	<i>Parts per Million</i> (Einheit der chemischen Verschiebung in der NMR-Spektroskopie)
RT	Raumtemperatur
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
TosCl	<i>p</i> -Toluolsulfonylchlorid (Tosylchlorid)
TSTU	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- <i>O</i> -(<i>N</i> -succinimidyl)uronium-tetrafluorborat

1. Einleitung

Thermoplastische Kunststoffe bestehen meist aus petrochemisch gewonnenen synthetischen Polymeren. Sie sind mechanisch und chemisch stabil, besitzen eine geringe Dichte, eine lange Lebensdauer und lassen sich nach dem Aufschmelzen einfach in die gewünschte Form bringen. Daher sind sie aus vielen Bereichen des täglichen Lebens, z. B. als Verpackungsmaterial oder Klebstoff, nicht mehr wegzudenken. Pro Jahr werden weltweit etwa $100 \cdot 10^6$ t petrochemisch basierte Polymere als Verpackungsmaterial verwendet.^[1] Weiterhin beträgt die jährliche Produktionskapazität von Klebstoffen allein in Deutschland etwa $1,5 \cdot 10^6$ t zuzüglich einer Milliarde Quadratmeter trägergebundener Klebstoffe, d. h. Klebebänder und -folien. Das entspricht einem jährlichen Umsatz von ca. 3,7 Milliarden Euro im Bereich der Klebstoffe.^[2]

Die Herstellung synthetischer Polymere bedarf fossiler Rohstoffe wie Erdöl und Erdgas. Deren Gewinnung ist mit erheblichen Umweltbelastungen verbunden. Darüber hinaus ist die Verfügbarkeit dieser Ressourcen in absehbarer Zeit nicht mehr gegeben. Auch ihre chemische Stabilität wird zum Problem, wenn Kunststoffe nicht fachgerecht entsorgt werden. Sie können nicht von Mikroorganismen assimiliert werden und entwickeln sich stattdessen zu einer persistenten Umweltbelastung. Jedes Jahr werden $380 \cdot 10^6$ t Kunststoffe neu in Umlauf gebracht.^[3] Davon werden nur ca. 20 % wiederverwertet oder verbrannt. Der weitaus größere Teil wird auf Deponien gelagert oder gelangt in die Umwelt. Das Europäische Parlament hat bereits ein ab 2021 wirksames Verbot für Plastikgegenstände zum einmaligen Gebrauch ausgesprochen.^[4] Diese Kunststoffartikel haben einen Anteil von mehr als 70 % an persistenten Abfällen im Meer.

Polysaccharide zählen zu den nachwachsenden Rohstoffen und stehen in erheblichen Mengen zur Verfügung. Gerade Cellulose und Stärke machen einen großen Anteil am Pflanzenmaterial aus und sind daher sehr interessant. Stärke ist verhältnismäßig einfach aus den Speicherteilen von Pflanzen zu extrahieren und daher kommerziell verfügbar und erschwinglich. Stärke stellt in Deutschland neben Rapsöl mit einer jährlichen Anbaufläche von je 130.000 Hektar das wichtigste stofflich genutzte Produkt aus erneuerbaren Ressourcen dar.^[5] Sie ist nicht nur biobasiert, sondern auch bioabbaubar, was auch für viele der aus ihr gewonnenen Derivate gilt. Als Biopolymer könnte sie durch biologische Prozesse (Kompostierung als aerober Prozess bzw. Fermentation als anaerober Prozess) dem Stoffkreislauf wieder zugeführt werden. Dadurch ist Stärke in der Lage, beide Probleme der synthetischen Polymere zu adressieren: Ihre Verfügbarkeit ist auch langfristig gewährleistet und ihre Wiederverwertung bzw. Entsorgung ist unproblematisch. Das macht sie zu einer interessanten Alternative zu fossilen Rohstoffen. Große Polymerhersteller wie Dow Chemicals, BASF, Bayer, Bredem, Solvay, DSM, Evonik Degussa GmbH, und Cereplast sind bereits an der Entwicklung biobasierter und –abbaubarer Polymere beteiligt.^[1]

Stärke selbst weist keine thermoplastischen Eigenschaften auf, sondern zersetzt sich bei Temperaturen über $200 \text{ }^\circ\text{C}$.^[6] Mischungen von Stärke mit einem hohen Massenanteil (bis zu

40 %) an bestimmten Weichmachern wie z. B. Glycerin werden als „Thermoplastische Stärken“ bezeichnet und lassen sich unter Erwärmen in Formkörper überführen.^[7] Da es sich hierbei aber lediglich um eine Mischung mit flüssigem Anteil handelt, separieren sich die Komponenten, was zum Verlust der Thermoplastizität führt. Als Ansatz mit größerem Potenzial kommt daher die chemische Umwandlung von Stärke in schmelzbare Stärkederivate in Betracht. In der Literatur sind verschiedene Stärkeester kurzkettiger Carbonsäuren und langkettiger Fettsäuren beschrieben, welche thermoplastische Eigenschaften aufweisen. Im Vergleich zu den kurzkettigen Carbonsäuren ermöglicht die Verwendung von Fettsäuren die Einstellung von niedrigeren Schmelztemperaturen. Das ist von Vorteil, da der Temperaturbereich beim thermischen Verarbeiten in diesen Fällen weiter von der Zersetzungstemperatur des Stärkeesters entfernt ist. Insbesondere für Stärkefettsäureester fehlt es jedoch an einer systematischen Untersuchung, um ein umfassendes Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzubauen.

Ziel dieser Arbeit ist es, verschiedene Syntheseansätze für die Gewinnung von Stärkefettsäureestern zu erarbeiten und diese systematisch zu untersuchen. Vorrangig soll dabei untersucht werden, wie die molekulare Struktur der Derivate durch Variation der Reaktionsparameter gezielt gesteuert werden kann. Ausgehend davon sollen mit Blick auf die thermoplastischen Eigenschaften der Stärkefettsäureester und deren potenzielle Anwendbarkeit insbesondere im Bereich der Schmelzklebstoffe Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abgeleitet werden.

2. Allgemeiner Teil

Polysaccharide gehören zu den nachwachsenden Rohstoffen und kommen überall in der Natur vor. Sie werden von Pflanzen, Algen, Pilzen und Mikroorganismen gebildet und dienen aufgrund ihrer Fähigkeit zur Bildung supramolekularer Strukturen meist als Energiespeicher-substanzen oder Strukturbildner. Dabei handelt es sich um Polymere, die durch die Reaktion der aktivierten monomeren Zucker unter Bildung von Acetalbindungen entstehen. Die Aktivierung erfolgt durch die Veresterung der anomeren Hydroxylgruppe mit Adenosindiphosphat.^[8] Technisch wichtige Polysaccharidderivate werden ausschließlich über heterogene Reaktionen gewonnen und finden Verwendung als Emulgatoren, Verdickungsmittel, Kunststoffe und als Bestandteile von Backwaren und Papier.^[9-11]

2.1. Stärke – Vorkommen, Gewinnung, Struktur und Eigenschaften

Stärke ist ein ubiquitärer organischer Naturstoff und gilt als das für die menschliche Ernährung wichtigste Kohlenhydrat.^[12] Es handelt sich dabei um einen in großem Maßstab nachwachsenden Rohstoff.^[13] Mit einer Jahresproduktion von $170\text{-}180 \cdot 10^9$ t stellt Stärke eine der am häufigsten vorkommenden organischen Verbindungen dar und wird vorwiegend in Wurzeln, Früchten oder Knollen als schlecht wasserlöslicher Energiespeicher eingelagert^[13-15] und ist vollständig bioabbaubar.^[16] Jedes Jahr werden in der Europäischen Union $23 \cdot 10^6$ t landwirtschaftlicher Rohstoffe, hauptsächlich Kartoffeln, Mais und Weizen, zu Stärke verarbeitet. So erzeugten die 15 in Deutschland ansässigen Produzenten im Jahr 2017 aus $4,2 \cdot 10^6$ t Rohstoff $1,6 \cdot 10^6$ t Stärke. Das Polysaccharid wird aus den Rohstoffen gewonnen, indem das zuvor zerkleinerte Material im Prozess der sogenannten „Nassmüllerei“ mehrstufig gesiebt und mit Wasser extrahiert wird.^[5] Dabei wird nicht nur reine Stärke erhalten, sondern auch Proteine, Ballaststoffe und Fette als Koppelprodukte, was den Prozess der Stärkegewinnung hocheffizient und nachhaltig macht.^[17] Der Stärkepreis lag im Jahr 2012 bei $0,55 \text{ \$} \cdot \text{kg}^{-1}$ und damit unterhalb der Preise für Polymilchsäure, Polyhydroxyalkanoate oder einige Polyester.^[18] Die Stärkeanteile der Nutzpflanzen unterscheiden sich erheblich. Mais bietet mit ca. 71 % den höchsten Stärkeanteil. Getreidesorten wie z. B. Weizen haben mit ca. 59 % ebenfalls einen hohen Stärkegehalt, wohingegen Kartoffeln nur ca. 18 % Stärke enthalten.^[5]

Stärke besteht aus einer Mischung zweier Biopolymere. Beide Komponenten sind in **Abbildung 1** gezeigt. Die erste Komponente, Amylose, besteht aus Glucoseeinheiten, die linear $\alpha\text{-}(1\rightarrow4)$ verknüpft sind, und hat einen durchschnittlichen Massenanteil von 16-30 % an der Stärke. Sie besitzt eine Molmasse von $10^3\text{-}10^6$ g/mol und bildet Einzel- oder Doppelhelices mit sechs Glucoseeinheiten pro Umlauf.^[19] Die innere Oberfläche der Helices ist durch die äquatoriale Ausrichtung der sekundären Hydroxylgruppen am Tetrahydropyranring hydrophob. Daher werden dort oft lipophile Substanzen eingelagert.^[20-25]

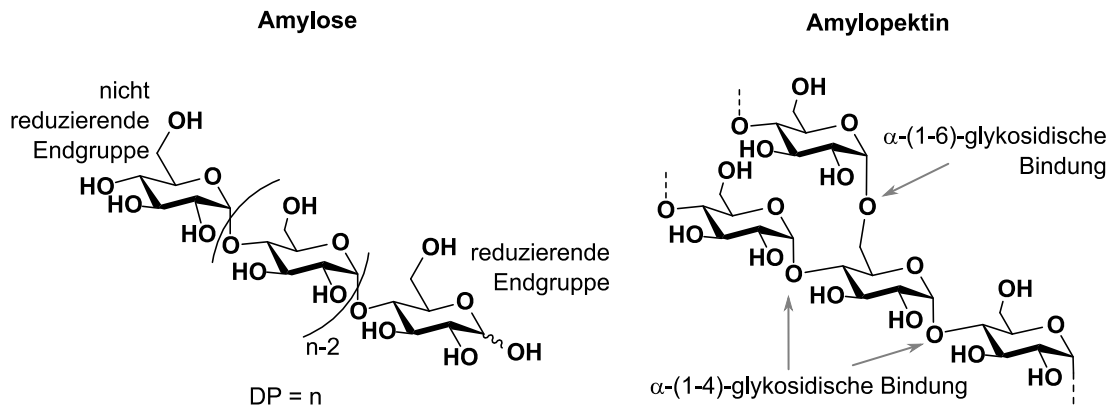


Abbildung 1: Molekulare Struktur der beiden Stärkekomponten Amylose und Amylopektin.

Der Hauptteil von Stärke besteht mit durchschnittlich 70 bis 84 Massenprozent aus Amylopektin, einem ebenfalls linear α -(1 \rightarrow 4) verknüpften Polymer mit ca. 5 % α -(1 \rightarrow 6) Verzweigungsstellen.^[26] Das entspricht etwa einer Verzweigungsstelle alle 22-70 Wiederholungseinheiten.^[27] Die Struktur von Amylopektin ist schematisch in **Abbildung 2** gezeigt. Amylopektin weist mit 10^7 - 10^9 g/mol eine sehr viel höhere Molmasse als Amylose auf und besitzt pro Molekül nur eine reduzierende Endgruppe. Von dort aus bilden sich verzweigte Ketten aus, an denen wiederum unverzweigte Ketten gebunden sind. Das führt dazu, dass sehr viele nicht reduzierende Endgruppen im Molekül vorhanden sind.^[28] Die reduzierenden Endgruppen unterliegen sowohl in Amylose als auch in Amylopektin einer Gleichgewichtsreaktion zwischen der Acetalform und der Aldehydform. Das chemische Gleichgewicht zwischen diesen beiden Formen ist in **Abbildung 3** gezeigt. Die reduzierende Wirkung, z. B. bei Einwirkung von Zuckern auf Kupfersalzlösungen, ist ausschließlich auf die Aldehydform zurückzuführen.

Zur Darstellung der Wiederholungseinheit von Stärke wird die Anhydroglucoseeinheit (AGE) der Amylose verwendet. Das dient der Vereinfachung und scheint gerechtfertigt, da die Verzweigungsstellen nur zu etwa 5 % im Amylopektin vorkommen und nur wenig Einfluss auf das chemische Verhalten der Stärke ausüben. Abgesehen von den Endgruppen des Makromoleküls besitzt Stärke pro Wiederholungseinheit drei reaktive Hydroxylgruppen. Dabei handelt es sich um zwei sekundäre Hydroxylgruppen an den Kohlenstoffen 2 und 3 und eine primäre an Position 6 der AGE.

Die Quelle, aus der Stärke gewonnen wird, bedingt die Zusammensetzung der Stärke aus ihren beiden Polymerkomponenten (siehe **Tabelle 1**).^[29] Die Zusammensetzung beeinflusst wiederum die mechanischen Eigenschaften sowie das rheologische Verhalten und die Löslichkeit des Biopolymers.^[30-33]

Stärke liegt in Pflanzen in Form von Körnern mit durchschnittlich 5-100 μ m Durchmesser vor.^[5] Die makroskopische Struktur der Stärkekörner ist schematisch in **Abbildung 4** dargestellt und

wird maßgeblich von der Hauptkomponente Amylopektin bestimmt. Die unverzweigten Ketten formen geordnete Helices, welche kristalline Bereiche ausbilden.

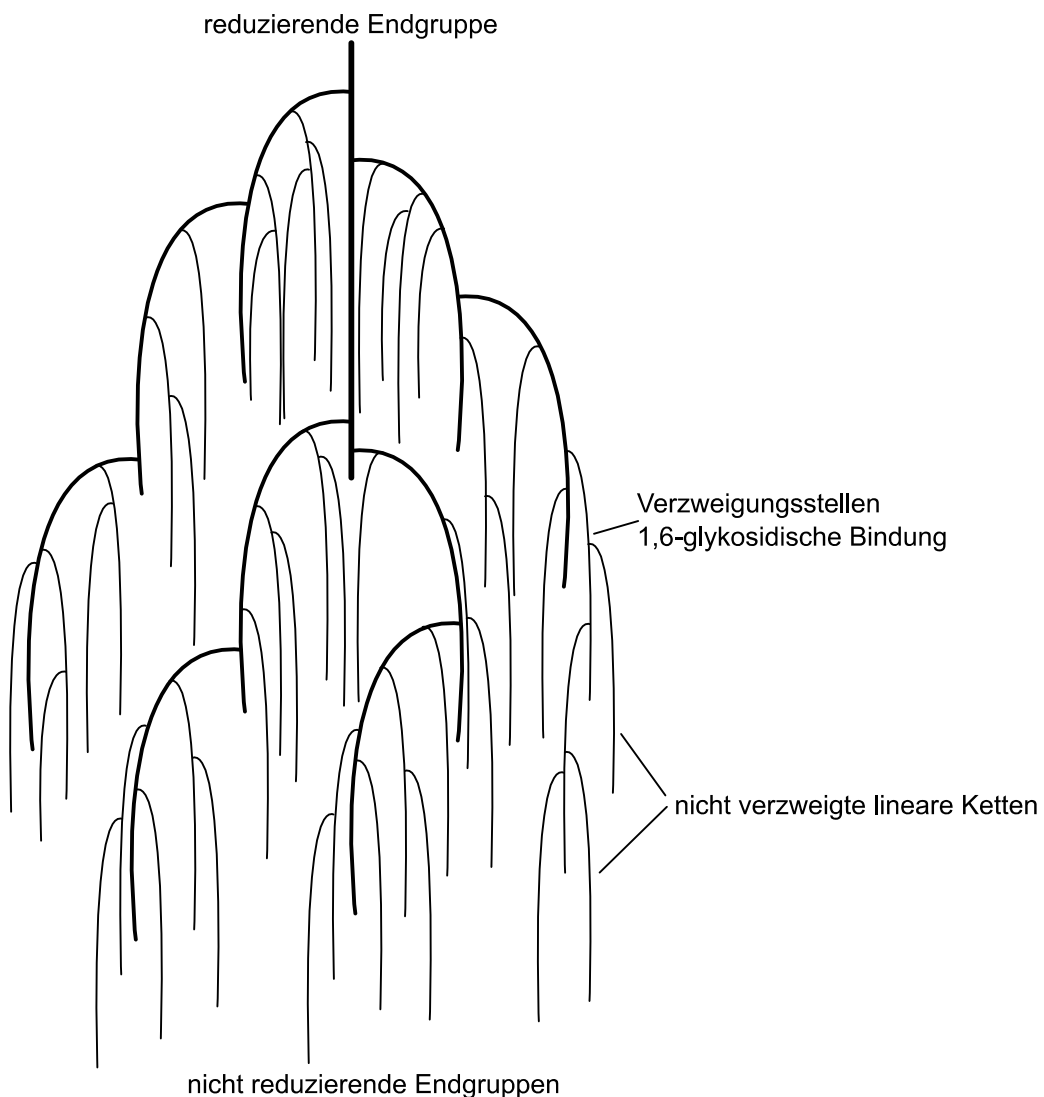


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Amylopektinmoleküls.

Im Gegensatz dazu stellen die Verzweigungsstellen weniger geordnete amorphe Domänen dar, die mit den kristallinen Bereichen beim Aufbau der Stärkekörner alternierend auftreten und unter dem Mikroskop erkennbare Wachstumsringe bilden. Diese bauen sich um einen amorphen Kern des Kornes auf, der als Hilum bezeichnet wird.^[34] Die Form der Stärkekörner hängt von der jeweiligen Stärkequelle ab.

Die kristallinen Domänen der Körner müssen aufgebrochen werden, um Lösungen von Stärke in einem Lösungsmittel zu erhalten. Dabei wird die Reaktivität der Hydroxylgruppen erhöht, weil diese besser für Reagenzien zugänglich werden.^[35] Nach einiger Zeit bilden sich diese

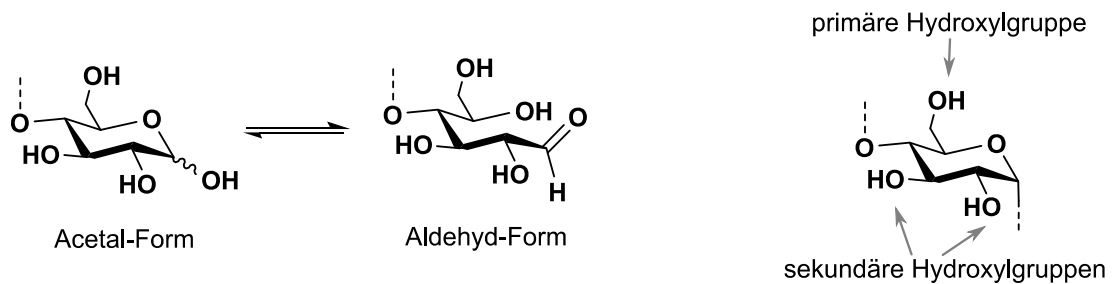


Abbildung 3: Darstellung des Acetal-Aldehyd-Gleichgewichtes für die reduzierende Endgruppe (links) und der drei reaktiven Hydroxylgruppen in der Anhydroglucoseeinheit (rechts).

Tabelle 1: Abhängigkeit der Stärkezusammensetzung von der Pflanzenquelle.^[36, 37]

Stärkequelle	Zusammensetzung der Trockenmasse	
	Amylose	Amylopektin
Mais	27-28	72
Wachsmais	<1	99-100
Weizen	27-30	70-72
Kartoffel	20-25	74-80
Tapioka	16-17	82-84

kristallinen Bereiche jedoch wieder aus, was als Retrogradation der Suspension oder Synärese bezeichnet wird. Dabei separieren sich die Stärkekörner wieder aus der Lösung.^[27] Eine Stärkesuspension in kaltem Wasser ist milchig, thixotrop und besitzt auch schon bei geringen Feststoffanteilen eine hohe Viskosität sowie eine starke Neigung zur Retrogradation. Wachsstärken mit hohem Amylopektinanteil bilden stabilere Suspensionen.^[1] Eine 3-5 %-ige Stärkesuspension zeigt beim Erwärmen oberhalb 60 °C eine signifikante Viskositätszunahme, da dabei die Stärkekörner geöffnet werden und die Stärke teilweise in Lösung geht.^[38] Dieser Vorgang wird als Stärkeverkleisterung bezeichnet. Wird zu der heißen Lösung/Suspension eine Brønsted-Säure gegeben, nimmt die Viskosität rapide ab, da die glykosidischen Bindungen der Stärke hydrolysiert werden und somit die Molmasse des Polymers abnimmt.^[39] Stärke weist mit ca. 35 % einen vergleichsweise niedrigen Grad an Kristallinität auf und ist daher leichter unter enzymatischer Katalyse hydrolysierbar als Cellulose.^[26] Stärke wurde als Lösung in DMSO mit statischer und dynamischer Lichtstreuung sowie SEC-MALLS untersucht, um den Lösungszustand zu bestimmen. Dabei wurde gefunden, dass Amylose sich wie eine flexible Kette verhält, während Stärke eher eine kugelhähnliche Gestalt aufweist.^[40]

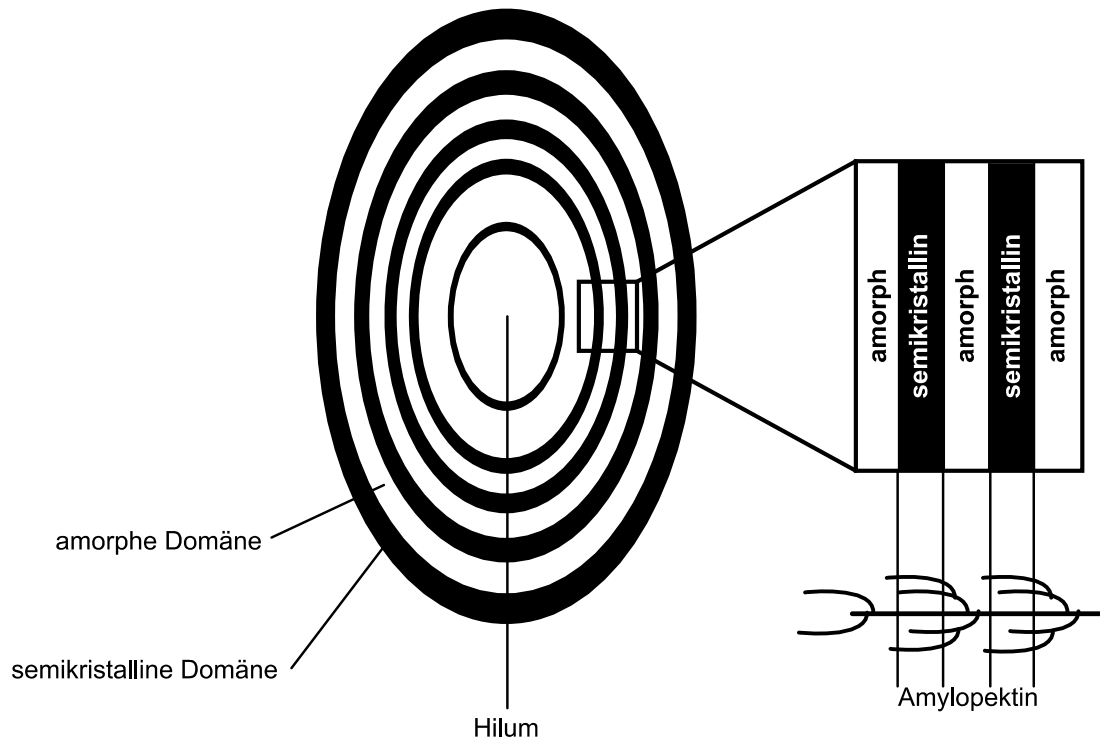


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Stärkekornstruktur.

Der Amylosegehalt einer Stärkelösung kann mittels Konzentrationsverfolgung einer zugegebenen Jod-Kaliumiodidlösung oder durch kolorimetrische Bestimmung der Reaktion der Stärkekomponenten mit Jod untersucht werden. In beiden Fällen wird der Umstand genutzt, dass die hierbei gebildeten Polyiodidionen^[41] in den hydrophoben Innenraum der Helices eingelagert werden und eine sehr viel höhere Affinität zu Amylose zeigen als zu Amylopektin. Der kolorimetrischen Bestimmung gereicht es zusätzlich zum Vorteil, dass der blaue Amylose-Polyiodid-Komplex signifikant stärker gefärbt ist als der violette Amylopektin-Polyiodid-Komplex.^[42] Dabei wird, anders als lange in der Literatur angenommen, statt Iodid-Oligomeren im Inneren der Amylosehelix ein Polyiodidanion I_n^- gebildet.^[41] Zur Bestimmung des Amyloseanteils wurde ein einfaches kolorimetrisches Verfahren mit hoher Genauigkeit entwickelt. Es wurde verglichen mit den üblichen Verfahren (DSC, HPSEC, potentiometrische oder amperometrische Titration) und stützt sich auf den Vergleich der Absorbanzen bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen im UV-Vis.^[43]

2.2. Modifizierte Stärken – Verwendung, Darstellung und Eigenschaften

Aufgrund ihrer Verträglichkeit gegenüber dem menschlichen Verdauungsapparat und des niedrigen Preises^[44, 45] wird native Stärke in der Nahrungsmittelindustrie verwendet. Vorteilhaft sind hier auch Farb-, Geruch- und Geschmacklosigkeit.^[46] Vordergründig sind die Anwendungen als Gelierungs- und Verdickungsmittel sowie die Fähigkeiten zur Filmbildung

und Fettnachahmung.^[47] Etwa 55 % der in Deutschland bzw. Europa gewonnen Stärke wird zu Verzuckerungsprodukten wie Maltodextrinen oder Glucose(-sirup) weiterverarbeitet, die als Getränkezusatzstoffe oder Süßwaren in den Markt münden.^[5, 17] Auch werden daraus Polyole (Sorbit, Maltit, Mannit, Erythrit) mit niedrigem Energiegehalt und ohne schädlichen Effekt für Zähne erhalten und in Kaugummis und Bonbons eingesetzt. Wird Stärke mit Wasserdampf aufgeschäumt, kann sie in Formen gepresst werden und findet in dieser Form Anwendung als bioabbaubares Geschirr zum einmaligen Gebrauch oder als Polster-/Isolationsmaterial.^[48, 49] Darüber hinaus wird Stärke in der Textilindustrie, Kosmetik, Medizin und Pharmazie sowie als Futtermittel genutzt. Weiterhin findet sie Anwendung in Farben, Baustoff-, Lack-, Möbel-, Brennstoff- und chemischen Industrie sowie in der Abfall- und Recyclingwirtschaft.^[5, 13, 29, 50, 51] Sie kommt in diesen Bereichen zur Herstellung von Biokunststoffen und Klebstoffen zum Einsatz. Darunter fällt auch die Wellpappen- und Papierherstellung, bei der native oder modifizierte Stärken bei der Leimung oder zur mechanischen Stärkung des Papiers verwendet werden. Jährlich werden ca. $1,9 \cdot 10^6$ t Stärke und Derivate in der Papierherstellung verarbeitet. $1,0 \cdot 10^6$ t werden zu Basischemikalien umgesetzt oder fermentiert. Weitere $5 \cdot 10^5$ t finden Anwendung in Klebstoffverwendungen.^[52] Im Jahre 2011 wurden 56 % der in Deutschland verbrauchten $1,87 \cdot 10^6$ t im Bereich der Nahrungsmittelindustrie, 28 % zur Herstellung von Papier, 6 % zur Wellpappenherstellung und 10 % in der technischen/chemischen Industrie und bei Fermentationsprozessen genutzt.^[5] Interessant ist auch die Anwendung von mit Harnstoff und Formaldehyd vernetzter Stärke als Matrix für Pestizide und Düngemittel in der Agrarwirtschaft. Diese führen zur kontrollierten Freisetzung der Zusatzstoffe, was einer zu schnellen Abgabe der Pestizide bzw. einer Eutrophierung vorbeugen soll.^[53, 54] Zudem besitzen Stärke-basierte Polymere Eigenschaften wie Biokompatibilität, Metabolismus zu nicht toxischen Abbauprodukten, Hydrophilie und ausreichende mechanische Stabilität von Gewebemimetika, was sie für die Anwendung im medizinischen Bereich qualifiziert. So wurden Stärke-Ethylcellulose-Mischungen als Wirkstofftransportsysteme mit spezifischer Wirkstoffabgabe im Darm getestet.^[55-57] Die enzymatische Abbaubarkeit von Mischungen aus Stärke und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren bzw. Celluloseacetat, deren mechanische Eigenschaften jedoch für die Anwendung als Knochenplatten, -schrauben und -zement geeignet sind, wurde gezeigt.^[58-61]

Die Eigenschaften von Stärkederivaten werden durch verschiedene Parameter bestimmt. Darunter fallen die Stärkequelle, noch vorhandene oder gestörte Kornstrukturen, Verzweigungsgrad, Molmasse und Molmassenverteilung, durchschnittlicher Substitutionsgrad (DS)^[1] sowie Art der Substituenten und Verteilung der Substituenten innerhalb der (AGE) und entlang der Polymerkette.^[5, 62] Ausgewählte technisch wichtige Stärkederivate sind in **Tabelle 2** zusammengefasst.

Die Modifizierung von Stärke kann nach **Abbildung 5** in zwei verschiedene Prozesstypen eingeteilt werden. Ziel aller physikalischer Modifizierungen ist die Zerstörung oder Veränderung der semikristallinen Struktur der Stärkekörner, wodurch die Löslichkeit des Biopolymers verbessert wird und die Hydroxylgruppen für einen nachfolgenden Angriff durch

Reagenzien besser zugänglich werden.

Die teilkristallinen Stärkekörner sind bei Raumtemperatur in Wasser nicht löslich oder quellfähig. Erst oberhalb der vom Stärketyr abhängigen „Verkleisterungstemperatur“ wird die Struktur der Stärkekörner irreversibel gestört und bei anschließender Trocknung wird quellbare und teilweise lösliche Stärke erhalten.^[63] Die so vorbehandelten und als „Quellstärken“ bezeichneten Stärken zählen zu den bedeutendsten modifizierten Stärken.^[64] Das sogenannte Tempern und die Hitze-Feuchtigkeits-Behandlung beinhalten das Erhitzen der Stärke in wässriger Suspension.^[65-75] Weiterhin existieren Behandlungen von Stärke unter hohem Druck,^[76-78] mit Ultraschall^[79-82] oder Mikrowellen.^[83]

Native Stärke wird auch genutzt, um Mischungen mit anderen Polymeren wie Polyolefinen, aliphatischen Polyestern, Polyvinylalkohol, Poly- β -hydroxyalkanoaten, Polymilchsäure oder Poly- ϵ -caprolacton zu generieren, die biologisch abbaubar sein sollen.^[84] Die Mischbarkeit ist jedoch nicht mit allen erdölbasierten Polymeren gegeben, was in schlechten mechanischen Eigenschaften der Mischungen resultiert. Daher ist die chemische Modifizierung hier vorzuziehen. Gleiches gilt für die sogenannten „Thermoplastischen Stärken“, Mischungen aus nativer Stärke mit niedermolekularen Weichmachern. Dazu eignen sich z. B. Wasser oder Glycerin. Diese Mischungen lassen sich thermisch prozessieren, sind jedoch spröde und nehmen Wasser auf, was ihre mechanischen Eigenschaften weiter verschlechtert.^[85] Außerdem besteht die Möglichkeit, dass der Weichmacher aus dem Material migriert und in umliegende Materialien oder Gewebe eindringt.

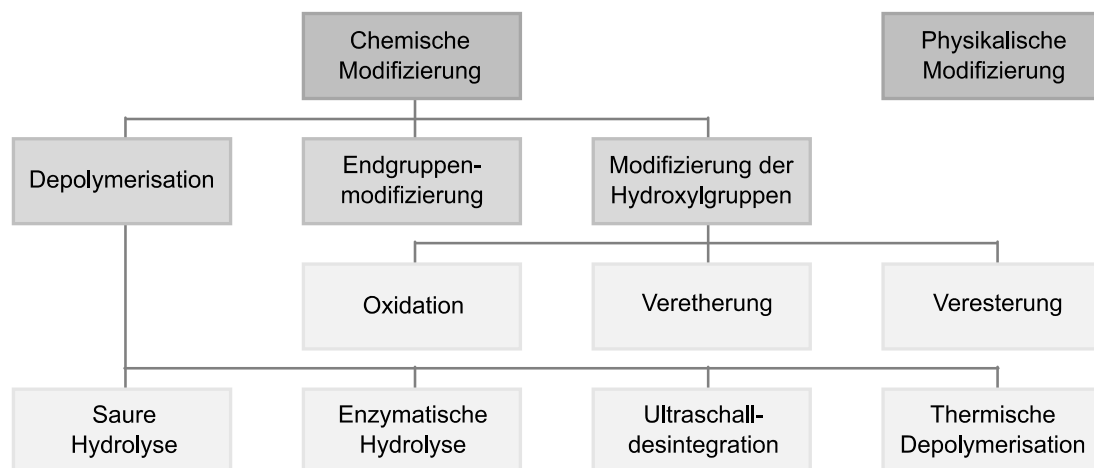


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Möglichkeiten zur physikalischen und chemischen Modifizierung von Stärke.

Die chemische Modifizierung lässt sich in Depolymerisation, Endgruppenmodifizierung und polymeranaloge Reaktionen einteilen. Die Eigenschaften chemisch modifizierter Stärken unterscheiden sich signifikant von denen der Ausgangsverbindung, jedoch behalten die Derivate die Bioabbaubarkeit bei.^[84] Die amorphen Domänen sind für Reagenzien besser

zugänglich als die kristallinen, weswegen diese bevorzugt reagieren.^[86] Aus diesem Grund erreichen homogen durchgeführte Reaktionen auch höhere Substitutionsgrade als heterogene.

Tabelle 2: Technisch wichtige Anwendungen von Stärkederivaten.

Modifizierung	Produkt	Anwendungen	Referenz
physikalische Modifizierung	„Quellstärke“	Verdickungsmittel in Säuglingsnahrung und Fertiggerichten	[64]
saure Hydrolyse	„Verdünnte Stärke“	Nahrungsmittel, Papier, Textilien, Pharmazeutika	[87, 88]
enzymatische Hydrolyse	Maltodextrine, Glucosesirup	Süßwaren	[89]
Oxidation	oxidierte Stärke	Leimung oder Beschichtung in Nahrungsmitteln	[90, 91]
Veretherung	Hydroxyethylstärke	Blutplasmaexpander	[89]
	Carboxymethylstärke	Arzneimittelträger zur schnellen Freisetzung	[92, 93]
	kationische Stärke	Flockungsmittel, glatte Papierbeschichtung	[94, 95]
Veresterung	Stärkephosphat	Klebstoffe, Verdickungsmittel	[96, 97]
	Stärkesulfat	Erdölrückgewinnung	[96]
	Stärkenitrat	Explosivstoff	[96]
	Stärkeacetat	Verdickungsmittel in Nahrungsmitteln (z. B. E1420), bioabbaubare Verpackungsmaterialien, Pharmazie, Klebstoffe, Tablettenbindemittel	[98-102]
	Stärkeoctenylsuccinat	Emulgator in Nahrungsmitteln, Pharmazeutika	[103, 104]
Vernetzung	vernetzte Stärke	Nahrungsmittel, Papier, Textilien, Klebstoffe	[96]
Grafting	Stärke-g-PLA	Mischungsvermittler mit synthetischen Polymeren	[105-107]

Die Behandlung von Stärke mit Mineralsäuren wie Salzsäure oder Schwefelsäure führt zur Spaltung der glykosidischen Bindungen und damit zum Polymerabbau.^[108, 109] Amorphe Regionen werden schneller hydrolysiert als kristalline.^[110] Daher weisen „Verdünnte Stärken“

einen höheren Kristallinitätsgrad auf als native. Unter saurer Katalyse hydrolysierte Stärken zeigen eine verminderte Quellung und niedrigere Viskosität in wässriger Umgebung als die nativen Pendants und werden in Nahrungsmitteln und Pharmazeutika eingesetzt.

Die Hydrolyse kann auch mit Enzymen katalysiert werden. Dabei spalten Amylasen die 1-4-glykosidischen Bindungen der Polymerkette, während Isoamylasen bevorzugt die 1-6-glykosidischen Bindungen angreifen.^[86] Durch enzymatische Hydrolyse können z. B. Klebstoffe, Maltodextrine oder Glucosesirup hergestellt werden.^[89] Die Ultraschall-desintegration und die Thermische Depolymerisierung bedienen sich zwar physikalischer Methoden, jedoch wird die chemische Struktur der Polymere verändert, weswegen die Zuordnung zur chemischen Modifizierung gerechtfertigt erscheint.

Amylopektinmoleküle machen den Hauptteil der Stärkemasse aus und besitzen nur sehr wenige reduzierende Endgruppen. Daher ist die Endgruppenmodifizierung für Stärke nur von geringer Bedeutung und soll hier nicht behandelt werden. Als chemische Modifizierungen kommen Oxidationen, Veretherungen und Veresterungen in Frage.^[111, 112] Die Oxidation der Hydroxylgruppen kann durch verschiedene Reagenzien erreicht werden. Verwendet werden hauptsächlich Natriumhypochlorit und Natriumperodat.^[113-115] Durch die Auswahl eines geeigneten Reagens stehen alle Hydroxylgruppen der AGE zur Oxidation zur Verfügung. Es können sowohl Aldehydgruppen und Ketogruppen als auch Carboxylgruppen generiert werden. Oxidierte Stärken sind weißer als native und weisen eine geringere Neigung zur Retrogradation auf.^[90, 91]

Veretherungen werden im alkalisch wässrigen Medium durchgeführt. Die Ringöffnung von Ethylenoxid oder Propylenoxid führt hierbei zu den am häufigsten genutzten Vertretern der Stärkeether.^[116, 117] Hydroxyethylstärke und Hydroxypropylstärke mit DS-Werten, die typischerweise kleiner als 0,5 sind, weisen eine bessere Löslichkeit in Wasser und eine verringerte Retrogradationsneigung auf und werden in Nahrungsmitteln, Textilien, Baumaterialien, Kosmetika und Pharmazeutika eingesetzt.^[96, 116, 118-128] Weiterhin können über die Reaktion von Stärke mit 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid oder 3-Chloro-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid sogenannte kationische Stärken erhalten werden. Diese sind vor allem in der Papierherstellung von Bedeutung, da die positiven Ladungen stark mit den partiell negativ geladenen Oberflächen von Cellulose wechselwirken und die kationischen Stärken dadurch gut darauf adsorbieren können.^[94, 123, 125, 129-135] Die Reaktion von Stärke mit Natriummonochloracetat führt zur anionischen Carboxymethylstärke.^[136, 137]

Als anorganische Ester der Stärke werden in erster Linie Stärkemono-, -di- und -triphosphate hergestellt.^[96] Diese anionischen Stärkederivate bilden stabile viskose Lösungen und sind als Emulgatoren geeignet. Außerdem besitzen sie eine ausgezeichnete Gefrier-Tau-Stabilität. Stärkesulfate werden neben Anwendungen in der Nahrungsmittel- oder Pharmaindustrie auch zur Erdölrückgewinnung genutzt,^[96] während Stärkenitrate Verwendung als Explosivstoffe finden.^[96]

Organische Ester mit niedrigen DS-Werten werden hauptsächlich durch Reaktion der Stärke mit Anhydriden in wässrig basischen Medien erhalten. In der Kategorie der organischen Ester

sind die niedrig substituierten Acetate der Stärke ($DS < 0,3$) wohl die wichtigsten Vertreter. Diese werden vorwiegend als Verdickungsmittel und zur Herstellung gelartiger Produkte eingesetzt.^[98, 138] Hoch substituierte Stärkeacetate ($2 < DS < 3$) sind löslich in organischen Medien, thermoplastisch und bioabbaubar bis zur vollständigen Substitution der Hydroxylgruppen.^[139, 140] Sie sind jedoch technisch nur von geringer Bedeutung, da die entsprechenden Cellulosederivate bessere mechanische Eigenschaften aufweisen. Durch Reaktion mit zyklischen Anhydriden wie Maleinsäureanhydrid können anionische Stärke-derivate erhalten werden, welche Selbstanordnung mit Polykationen wie Chitosan zeigen.^[141, 142] Wichtige Derivate aus dieser Kategorie werden durch Reaktion mit 2-Octen-1-ylbernsteinsäureanhydrid (OSA) gewonnen. Bei den OSA-substituierten Stärken sind neben den hydrophilen Hydroxylgruppen auch hydrophobe Seitenketten vorhanden. Die so erhaltenen niedrig substituierten ($< 3\%$ m/m) Amphiphile werden als Emulgatoren und Einschlussmaterialien eingesetzt.^[104] Durch die Reaktion von Stärke mit Isocyanaten können Stärkecarbamate erhalten werden.^[143] Wird ein Diisocyanat zur Reaktion genutzt, werden vernetzte Stärkecarbamate generiert.^[144]

Die chemische Vernetzung von Stärke führt zur Erhöhung der mechanischen Stabilität und verändertem Quellverhalten.^[94] Als Reagenzien werden hier auch mit Essigsäureanhydrid aktivierte Adipinsäure, Phosphorylchlorid, Natriumtrimetaphosphat oder Epichlorhydrin genutzt.^[145-149] Häufig werden so modifizierte Stärken zur Erhöhung der Viskosität oder Scherstabilität von Lösungen/Suspensionen in Nahrungsmitteln, Papier, Textilien und Klebstoffen eingesetzt.^[96] Vernetzte Carboxymethylstärke kann aber auch als Superabsorber fungieren.^[1]

Ausgehend von Stärke können verschiedene Pfropfcopolymere mit Ethylenoxid, Butadien, Styrol, Acrylamiden oder Acrylnitril erhalten werden.^[150, 151] Diese können z. B. als Mischungsvermittler zwischen Stärke und synthetischen Polymeren genutzt werden. Weitere Möglichkeiten für Copolymerisationen sind mit den durch Lewis-Säuren oder Brønsted-Basen katalysierten Ringöffnungspolymerisationen von Lactonen (z. B. ϵ -Caprolacton oder Lactid) gegeben.^[152-158] Die Homopolymerisation limitiert den Erfolg des Graftings an Stärke.

2.3. Spezielle Aspekte der Veresterung von Stärke

Stärkeester werden häufig infolge drastischer Bedingungen während der Vorbehandlung oder der Reaktion abgebaut.^[159] Die Vorbehandlung, z. B. Umfällen aus verdünnter Lösung oder Behandlung mit flüssigem Ammoniak, hat sowohl für die Löslichkeit als auch für die Reaktivität der Stärke einen signifikanten Einfluss. Dabei geht es vor allem darum, dass die Stärkekornstruktur aufgebrochen wird.^[159]

Die Synthese von Stärkeestern kann in drei Prozesstypen gegliedert werden. Die erste und wichtigste Kategorie ist die Synthese in wässrig basischen Medien und ergibt Stärkeester mit geringem DS ($< 0,2$). Obwohl die Lösung von Amylose in heißem Wasser anfällig für Phasenseparation ist,^[160-165] werden in technischen Synthesen hauptsächlich wässrige

Systeme zur Stärkewerke modifizierung genutzt.^[9] Dabei kommt es auch zur Esterhydrolyse und zum Polymerabbau. Die heterogene Reaktionsführung macht wässrige Medien auch unattraktiv für die Herstellung neuartiger Stärkederivate mit gleichmäßiger Verteilung der Substituenten entlang der Polymerkette.^[98, 166] Im Gegensatz zu den wässrigen Medien ist bei der Verwendung von stark polaren organischen Medien, z. B. DMSO oder Pyridin, der gesamte DS-Bereich zugänglich.^[167] Abgesehen von der hohen potenziellen Umweltbelastung haben diese Medien auch den Nachteil der schwierigen Rückgewinnbarkeit.^[168] Die dritte Möglichkeit ist die Nutzung von Essigsäure als Lösungsmittel. Dabei werden DS-Werte von >2,4 erreicht. In den nicht-wässrigen Systemen führt die Verwendung von Carbonsäurechloriden oder -anhydriden stets zum Polymerabbau. Die Ausnahme bildet Pyridin, da es neben seiner Funktion als Lösungsmittel und Katalysator auch die gebildeten Säuren, z. B. Chlorwasserstoff, welcher bei der Reaktion von Alkoholen mit Säurechloriden entsteht, abfangen kann.^[140]

Zur Veresterung von Stärke werden meist Säurechloride oder -anhydride genutzt.^[44, 101, 169-177] Eine Alternative zur Einführung von Estergruppen bietet die Umesterungsreaktion (**Abbildung 6**). Die Reaktion von Polysacchariden mit Estern ist attraktiv in Fällen, in denen das Carbonsäurechlorid/-anhydrid nicht stabil, nicht verfügbar oder teuer ist. Viele Ester langkettiger Carbonsäuren sind dagegen aus der Umesterung von Pflanzenölen mit Methanol kommerziell zu niedrigen Preisen verfügbar.^[178] Weiterhin kann in technischen Anlagen, die nicht aus korrosionsbeständigen Materialien gefertigt sind, nicht auf die Estersynthese aus Carbonsäurechloriden zurückgegriffen werden, da hier der sich bildende Chlorwasserstoff zur Korrosion führt. Bei der Umesterung entsteht lediglich ein niedermolekulares organisches Molekül als Nebenprodukt, welches keine korrosive Wirkung aufweist.

Bei der Umesterung handelt es sich, wie bei anderen Veresterungen auch, um einen Gleichgewichtsprozess. Hierbei wird durch die Entfernung des entstehenden niedermolekularen Alkohols - oft handelt es sich hierbei um Methanol - im Vakuum erreicht, dass das chemische Gleichgewicht auf die Seite der gewünschten Produkte verschoben wird. Katalysiert werden kann die Reaktion sowohl sauer, z. B. mit Schwefelsäure, als auch basisch, beispielsweise unter Verwendung der jeweiligen Metallalkoholate, sowie mit Lewis-Säuren, Organozinnverbindungen oder enzymatisch.^[179] Die enzymatische Katalyse ist jedoch im Bereich der Polysaccharidchemie ungeeignet, da die Enzyme bei Bedingungen, die zum Lösen der Polysaccharide notwendig sind, z. B. Verwendung von DMSO oder DMAc als Lösungsmittel mit hohen Temperaturen, denaturieren und ihrer Funktion nicht mehr nachkommen können.

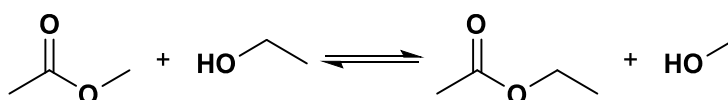


Abbildung 6: Schema für Umesterungsreaktionen am Beispiel der Umesterung von Essigsäuremethylester mit Ethanol zu Essigsäureethylester und Methanol.

Eine Alternative zu Methylestern bieten Vinylcarboxylate. Deren Umsetzung mit Alkoholen unter basischer Katalyse führt zur Bildung der jeweiligen Ester und Vinylalkohol als Abgangsgruppe. Vinylalkohol lagert sofort zu Acetaldehyd um.^[180-184] Acetaldehyd ist gasförmig und verlässt die Reaktion, was das chemische Gleichgewicht auf die Produktseite verschiebt. Die Umsetzung von Vinylcarboxylaten mit Stärke in DMSO in Anwesenheit eines basischen niedermolekularen Salzes (z. B. K_2CO_3) resultiert in einer bevorzugten Derivatisierung der Position 2 der AGE. Das ist ungewöhnlich, da bei Umsetzung mit elektrophilen Reagenzien sonst die primäre Hydroxylgruppe bevorzugt reagiert. Die ungewöhnliche Regioselektivität wird hier als Folge des Lösungszustandes der Stärke in DMSO während der Reaktion beschrieben.^[180] Dabei erhöhen Wasserstoffbrücken zum DMSO die Acidität der Hydroxylgruppe in Position 2, wodurch auch deren Nucleophilie gesteigert wird, was wiederum die schnellere Reaktion an dieser Position erklärt.

Eine weitere Möglichkeit zur Einführung von Estergruppen bieten aktivierte Carbonsäuren. Es sind viele Aktivierungsreagenzien für Carbonsäuren bekannt. Diese stammen aus der Peptidkupplung und sind somit für die Reaktion einer aktivierten Carbonsäure mit einem Amin ausgelegt. Amine sind nukleophiler als Alkohole, was in vielen Fällen die Anwendung der Carbonsäureaktivierungsreagenzien für Esterbildungen erschwert. Daher kommen in der Polysaccharidchemie hauptsächlich Reagenzien zum Einsatz, welche die Bildung eines Carbonsäurechlorides, -anhydrides oder -imidazoles fördern. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um die elektrophilsten Vertreter der Carbonsäurederivate. So werden vor allem *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (Tosylchlorid), 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI), *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Verbindung mit elektronenreichen Pyridinderivaten oder Oxalylchlorid mit *N,N*-Dimethylformamid (DMF) als Katalysator zur *in situ*-Aktivierung von Carbonsäuren eingesetzt.^[185-191]

Bei der Reaktion von Carbonsäuren mit Tosylchlorid (**Abbildung 7**) entsteht nicht nur das gemischte Anhydrid, sondern auch das symmetrische Carbonsäureanhydrid und das entsprechende Säurechlorid.^[9] Alle so erhaltenen Spezies sind reaktiver bezüglich eines elektrophilen Angriffs eines Alkohols als die Carbonsäure selbst. Während der Reaktion werden auch Chlorwasserstoff und *p*-Toluolsulfonsäure gebildet, welche meist durch eine geeignete Base abgefangen werden, um die unerwünschte Hydrolyse der glykosidischen Bindungen zu unterbinden.

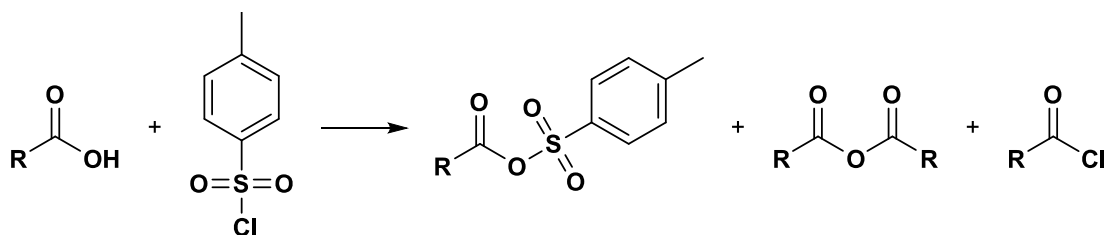


Abbildung 7: Schema zur Aktivierung einer Carbonsäure mit *p*-Toluolsulfonylchlorid.^[9] R bezeichnet einen aliphatischen oder aromatischen Rest.

Als reaktives Intermediat wird bei der Reaktion von Carbonsäuren mit DCC das symmetrische Carbonsäureanhydrid gebildet (**Abbildung 8**). Wird ein elektronenreiches Pyridinderivat eingesetzt, entsteht aus diesem und dem Anhydrid eine substituierte Acylpyridiniumspezies, die als Acylüberträger dient. Dabei wird das entsprechende Carboxylat abgespalten und die daraus entstehende Carbonsäure kann, wenn nicht ein Überschuss an DCC eingesetzt wird, nicht weiter an der Reaktion teilnehmen, wodurch nur maximal die Hälfte der eingesetzten Carbonsäure reagieren kann.^[192]

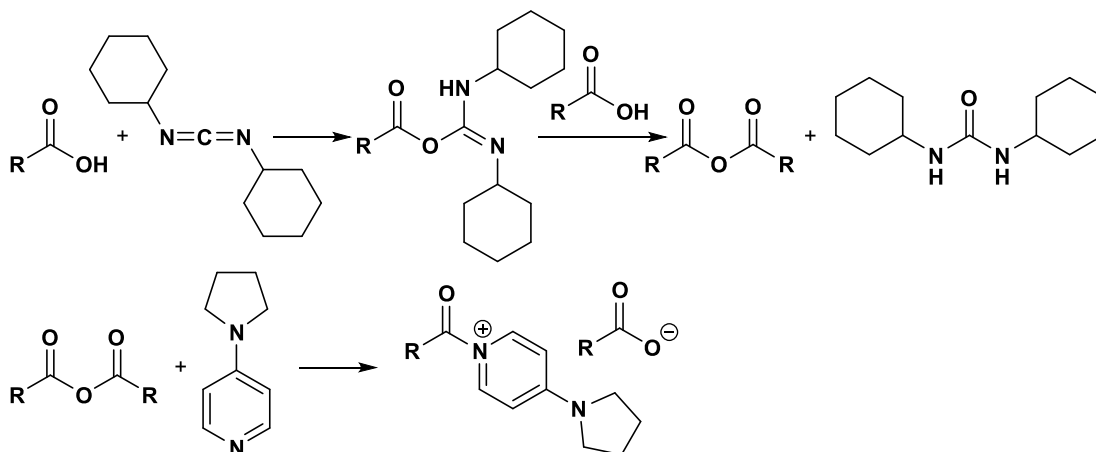


Abbildung 8: Schema für den Mechanismus der Aktivierung einer Carbonsäure mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid und 4-(1-Pyrrolidinyl)pyridin.^[192] R bezeichnet einen aliphatischen oder aromatischen Rest.

Die Reaktion von Carbonsäuren mit CDI (**Abbildung 9**) resultiert in der Bildung des entsprechenden Carbonsäureimidazolids unter Abspaltung jeweils eines Äquivalentes Kohlenstoffdioxid und Imidazol. Dabei wirkt das Entfernen des flüchtigen Kohlenstoffdioxids als Triebkraft und verschiebt das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Imidazole.^[193] Das entstehende Imidazol verursacht leicht basische Bedingungen in der Reaktionslösung, was die saure Hydrolyse des Polymerrückgrates wirksam verhindert.

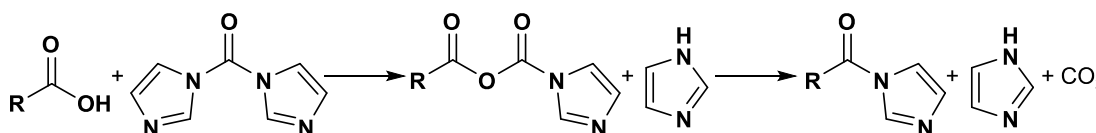


Abbildung 9: Schema für den Mechanismus der Aktivierung einer Carbonsäure mit 1,1'-Carbonyldiimidazol.^[193] R bezeichnet einen aliphatischen oder aromatischen Rest.

Setzt man DMF mit Chlorierungsreagenzien wie z. B. Trichlorphosphan, Phosphorylchlorid oder Oxalylchlorid und anschließend mit einer Carbonsäure um, wird formal das entsprechende Carbonsäurechlorid gebildet, wobei DMF regeneriert wird und dadurch als Katalysator betrachtet werden kann.^[191] Bei der Verwendung von Oxalylchlorid, wird das chemische Gleichgewicht der Reaktion durch die Entfernung der gasförmigen Nebenprodukte Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid auf die Seite des gewünschten Säurechlorids verschoben, wodurch die Reaktion praktisch vollständig abläuft (**Abbildung 10**).

Die Veresterung von Stärke bei DS-Werten unter eins verläuft oft regioselektiv. Dabei spielen sowohl die eingesetzten Reagenzien als auch die angewandten Reaktionsbedingungen eine Rolle. Obwohl die primäre Hydroxylgruppe als die reaktivste an der Wiederholungseinheit gilt, wird bei der homogenen Tosylierung von Stärke in DMAc/LiCl ein Produkt erhalten, welches bevorzugt an Position 2 der AGE verestert ist.^[194, 195] Ähnliche Ergebnisse wurden für die Aktivierung von Fettsäuren mit Tosylchlorid und anschließende Umsetzung mit Stärke in DMAc/LiCl erzielt.^[185] Ebenfalls an der Position 2 substituierte Carbonsäureester wurden erhalten, indem Stärke mit Essigsäureanhydrid und Imidazol in DMSO umgesetzt wurde.^[196] Dabei ist Essigsäureimidazolid die reaktive Spezies. In der gleichen Studie konnte gezeigt werden, dass die Umsetzung mit Essigsäureanhydrid in geschmolzenem Imidazol als Lösungsmittel zu Stärkeestern führt, die bevorzugt an der Position 6 der AGE modifiziert sind. In einer anderen vergleichenden Studie wurde gefunden, dass die Reaktion von Stärke mit dem Imidazolid eines Kohlensäurehalbesters in DMSO oder DMF/LiCl zu Substitution an Position 2 der AGE führt, wohingegen das äquivalente Säurechlorid unter den gleichen Bedingungen in Position 6 veresterte Produkte liefert.^[197] Zusammenfassend verläuft die Veresterung von Stärke mit Carbonsäureimidazoliden in polar aprotischen Lösungsmitteln regioselektiv an Position 2 der AGE, während geschmolzenes Imidazol als Lösungsmittel zur Substitution der Position 6 führt. Der Einsatz anderer reaktiver Carbonsäurederivate führt bevorzugt zur Reaktion an der Position 6 der AGE.

Stärke selbst hat schlechte mechanische Eigenschaften und ist hydrophil.^[198] Die dadurch begünstigte Aufnahme von Wasser verschlechtert die Eigenschaften weiter und verringert die Mischbarkeit mit anderen Polymeren.^[199] Stärkeester mit hohem DS zeigen hingegen eine verbesserte thermische Stabilität, thermoplastische Eigenschaften und Hydrophobie und sind potenziell geeignet, mit aus fossilen Rohstoffen hergestellten Kunststoffen zu konkurrieren (z. B. als Verpackungsmaterial, wasserabweisende Schicht oder in Polymerkompositen).^[26, 27, 147, 200-204] Durch die Acylierung der Hydroxylgruppen wird die Bildung von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken erschwert und damit sowohl die Löslichkeit als auch thermoplastisches Verhalten ermöglicht.^[205] Zusätzlich wird die bekannte Anfälligkeit von Stärkesuspensionen gegen Entmischung gehemmt.^[206] Dadurch kann z. B. Stärkeacetat, welches in der Chemie seit 1865 bekannt ist,^[207] als Blutplasmaexpander eingesetzt werden.^[208, 209]

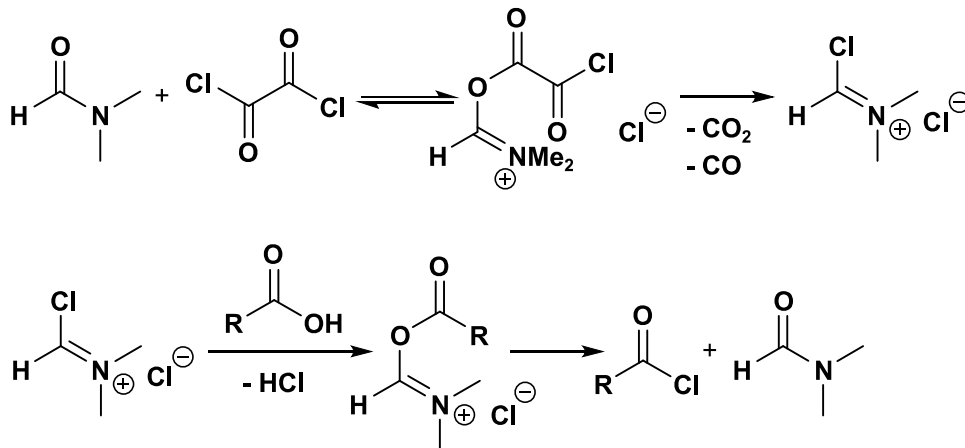


Abbildung 10: Schema für den Mechanismus der Aktivierung einer Carbonsäure mit *N,N*-Dimethylformamid und Oxalylchlorid.^[191] R bezeichnet einen aliphatischen oder aromatischen Rest.

Die Glasübergangstemperatur von Stärke wird beeinflusst durch ihren Feuchtigkeitsgehalt, da Wassermoleküle Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxylgruppen der Stärke eingehen können und somit die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten verringern. So hat Stärke mit einem Wassergehalt von 12-14 % (m/m) eine Glasübergangstemperatur von 60-80 °C.^[84] Darüber hinaus kann die Glasübergangstemperatur durch die Substitution gesenkt werden, da die Wechselwirkungen der Stärkekettens verringert werden. Dieser Effekt wird mit steigender Kettenlänge des Substituenten stärker. Allerdings gibt es ein Minimum im Verlauf der Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Substituentenlänge, weil mit größeren Ketten auch die Verzahnung der Substituenten zu kristallinen Domänen stärker wird und dieser Effekt bei sehr langen Ketten überwiegt. Die Glasübergangstemperatur steigt dann wieder an. Beim Erwärmen wurde in der Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) von Stärkeestern ein endothermer Übergang bei 40 °C gefunden, der dem Polymerrückgrat zugeordnet wurde. Weitere Übergänge wurden in Abhängigkeit vom Substituenten (z. B. Laurat bei -50 °C) ermittelt. Diese wurden aus den Substituenten gebildeten kristallinen Bereichen zugeordnet. Das Integral der endothermen Übergänge wurde, passend zu diesem Befund, auch mit steigender Kettenlänge des Substituenten größer, was auf größere kristalline Bereiche schließen ließ. Das Vorhandensein der kristallinen Bereiche wurde mittels Weitwinkel-Röntgendiffraktion (WAXS) überprüft. Dabei wurde gefunden, dass sowohl das Polymerrückgrat ($2\theta < 5^\circ$) als auch die Substituenten ($15^\circ < 2\theta < 25^\circ$) geordnete Bereiche aufweisen.^[210, 211] Stärkefettsäureester sind zugänglich über die Reaktion des Biopolymers mit Säurechloriden, Vinylestern, Carbonsäuren oder Methylestern in organischen Lösungsmitteln.^[181, 212-217] Mischester sind vielversprechend, da ihre Eigenschaften, z. B. Glasübergangstemperatur, Schmelztemperatur und Löslichkeit, durch die Wahl der Substituenten eingestellt werden können.^[204, 218]

Die thermoplastischen Eigenschaften von Stärkeestern werden durch die Unterbrechung der inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen des Biopolymers erklärt. Dieser Effekt ist für viele kurzkettige Carbonsäuren und Fettsäuren beschrieben. Der kürzeste Carbonsäureester der Stärke, nämlich Stärkeformiat, ist in der Literatur ebenfalls bekannt. Stärkeformiat wird durch Umsetzung von Stärke mit einem hohen Überschuss an Ameisensäure bei meist hohen Temperaturen erhalten.^[219-228] Die Veresterung von Stärke mit Ameisensäure bildet dabei ein chemisches Gleichgewicht, welches eine starke Abhängigkeit von der vorhandenen Menge an Wasser im System zeigt.^[221] Unter den meisten Bedingungen wird ausschließlich die Position 6 der AGE verestert, was eine Limitierung des DS auf ca. 1 zur Folge hat.^[219, 220, 223] Nur eine Behandlung von getrockneter Stärke mit einem großen Überschuss an konzentrierter Ameisensäure führte zu Stärkeformiat mit DS-Werten im Bereich von 0,90 bis 2,14.^[221] Die erhaltenen Produkte konnten durch Filmziehen bzw. durch Elektrosinnen geformt^[227, 228] oder durch Mischung mit Polycaprolacton in ein Kompositmaterial überführt werden.^[226] Jedoch ist keines dieser Stärkeformiate als thermoplastische Verbindung beschrieben, obwohl auch hier die Wasserstoffbrückenbindungen gestört werden sollten und so ein potenziell schmelzbares Material denkbar ist.

3. Spezieller Teil

3.1. Charakterisierung der verwendeten Stärke

Stärke ist ein Naturprodukt, welches typischerweise Schwankungen in der Beschaffenheit unterliegt und besteht zudem aus einer Mischung zweier Polymere. Daher ist eine Charakterisierung des Materials wichtig. Um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Produkte herleiten zu können, ist eine Kenntnis der Strukturen und Eigenschaften des Ausgangsmaterials unabdingbar. Bei der in allen Experimenten verwendeten Stärke FLOJEL60 CE9126 handelt es sich um Maisstärke, deren Molmasse durch sauer katalysierte Hydrolyse eingestellt wurde. Daher ergibt sich zuerst die Frage, ob die für Stärke typische Kornstruktur erhalten geblieben ist oder durch die Bedingungen während der Hydrolyse irreversibel gestört wurde. Stärke mit desintegrierter Kornstruktur ist reaktiver als native Stärke und ergäbe Produkte mit höherem durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS).^[159] Um zu überprüfen, ob die Stärkekörner auch nach der sauren Hydrolyse intakt geblieben sind, wurde eine Suspension der verwendeten sauer hydrolysierten Maisstärke in deionisiertem Wasser unter einem Lichtmikroskop mit Polarisationsfilter betrachtet (**Abbildung 11**). Die Stärkekörner weisen die typische, als „Malteserkreuz“ bezeichnete, Erscheinung auf. Daraus kann geschlossen werden, dass die Körner auch nach der sauren Hydrolyse intakt sind.

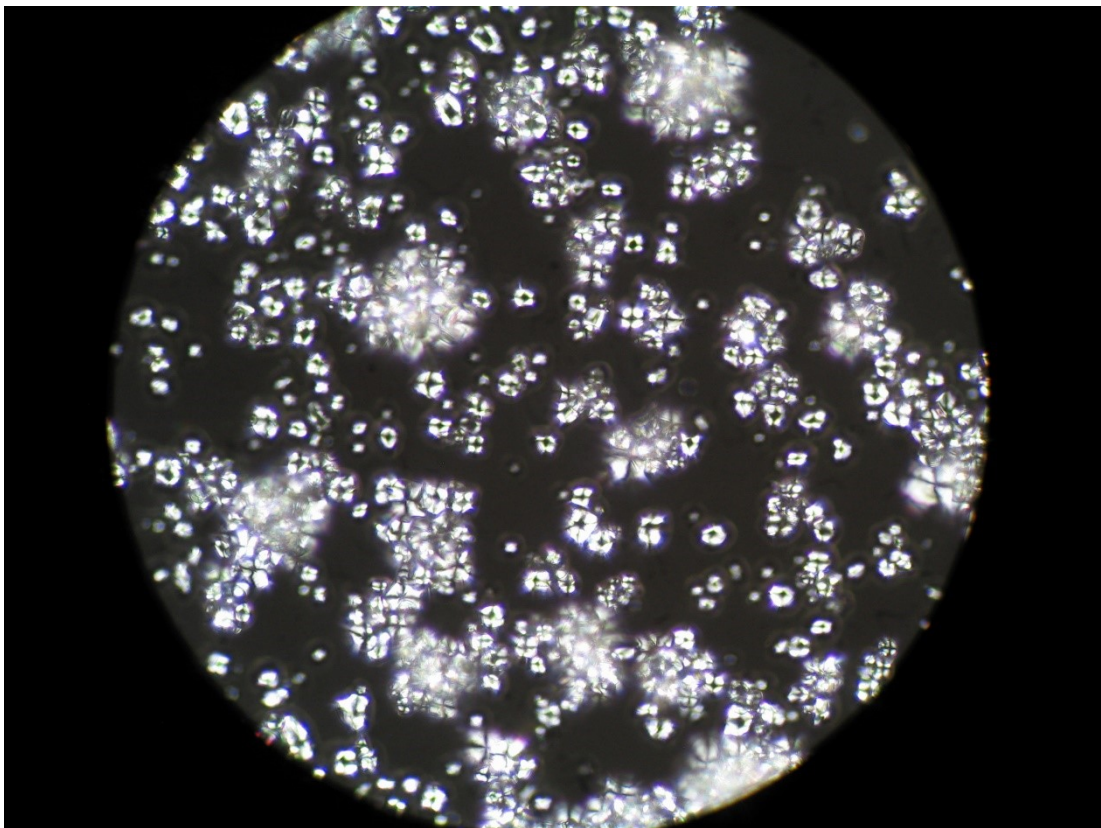


Abbildung 11: Stärkekornsuspension in Wasser unter einem Lichtmikroskop mit Polarisationsfilter.

Ein weiterer typischer Parameter ist die Zusammensetzung der Stärke aus ihren beiden Komponenten Amylose und Amylopektin. Diese ist abhängig von der Pflanzenquelle, aus der die Stärke gewonnen wurde. Für Maisstärke ist ein Amylosegehalt von ca. 27 % zu erwarten. Der Gehalt wurde über ein kolorimetrisches Verfahren bestimmt, welches die Absorption von elektromagnetischen Wellen im sichtbaren Bereich des Spektrums nutzt. Die Absorption kommt dabei durch ein Polyiodidion zustande, das unter den gewählten Bedingungen im Inneren der helikalen Bereiche der beiden Stärkekomponenten gebildet wird. Dabei absorbiert der mit Amylose gebildete Komplex wesentlich stärker das einfallende Licht als das entsprechende Amylopektinpendant, was die Bestimmung des Amylosegehalts ermöglicht (siehe **Abbildung 12**). Eine genauere Bestimmung ist hier zusätzlich möglich, wenn nicht nur eine Wellenlänge zur Analyse benutzt wird, sondern das Verhältnis der Absorbanzen bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen (510 nm und 590 nm).

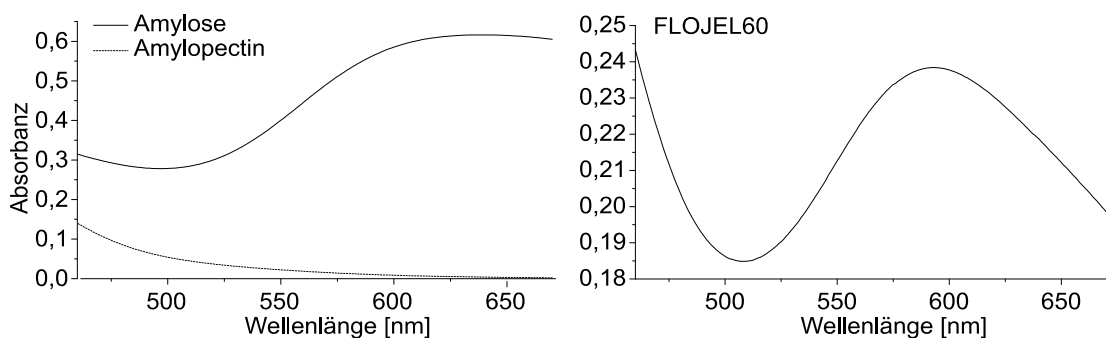


Abbildung 12: UV-Vis-Spektren von Amylose, Amylopektin und der verwendeten Ausgangsstärke FLOJEL60.

Zur Bestimmung des Amylosegehalts der Stärke FLOJEL60 nach Gleichung (5) wurde das in **Abbildung 12** gezeigte Absorptionsspektrum verwendet. Es wurde ein Gehalt von 23 % ermittelt, der gut zu den erwarteten 27 bis 28 % passt. Die saure Hydrolyse übt demnach auch auf die Zusammensetzung der Stärke aus ihren beiden Komponenten keinen signifikanten Einfluss aus.

Das Fourier-Transformations-Infrarot-Transmissionsspektrum (FTIR als KBr-Pressling) von FLOJEL60 zeigt **Abbildung 13**. Die Zuordnung der Signale ist in **Tabelle 3** zusammengefasst.

Schließlich wurde FLOJEL60 mittels Kernmagnetresonanzspektroskopie (NMR) untersucht. Dabei konnten ^{13}C -NMR- sowie zweidimensionale $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -Korrelationspektren (HSQC, **Abbildung 14**) erhalten werden. Das Signal bei 100,06 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum wird vom C-1 der Wiederholungseinheit verursacht, also dem Kohlenstoffatom der glykosidischen

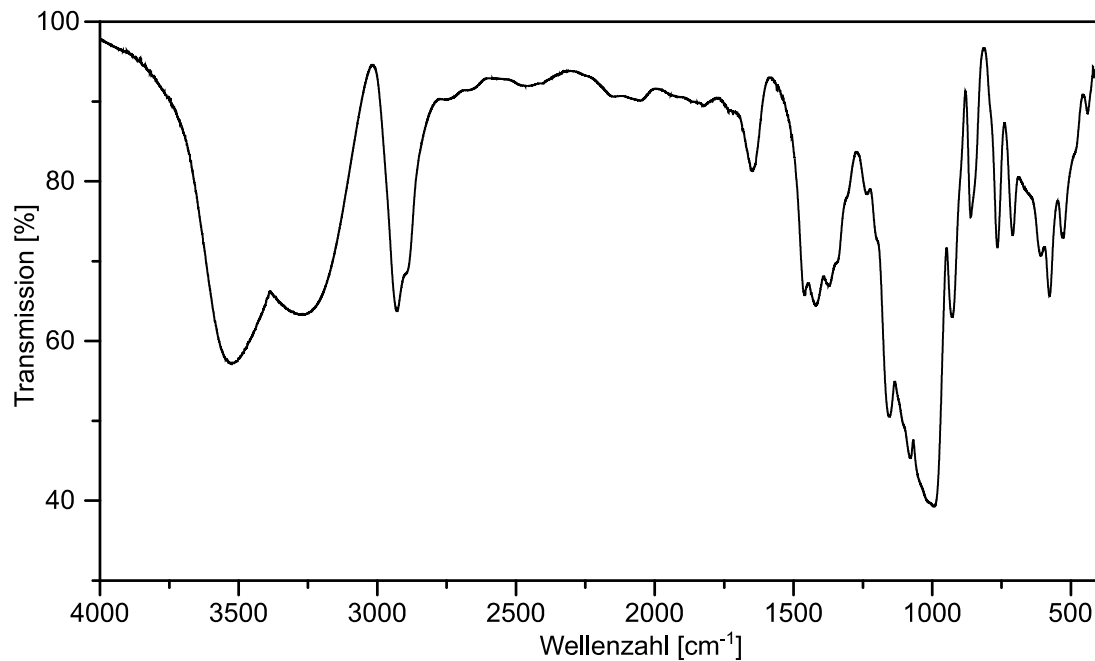


Abbildung 13: FTIR-Spektrum (KBr, Auflösung: 1 cm⁻¹, Mittelwert aus 64 Messungen) von Stärke (FLOJEL 60).

Bindung. Die Signale bei 78,70 ppm, 73,24 ppm, 72,04 ppm und 69,98 ppm lassen sich den Kohlenstoffatomen 4, 3, 2 und 5 der Anhydroglucoseeinheit (AGE) zuordnen. Das Signal bei 60,49 ppm gehört zum C-6 der Wiederholungseinheit und damit zu dem Kohlenstoffatom, an dem die primäre Hydroxylgruppe der AGE gebunden ist. Die Signale der Positionen 1, 4 und 6 zeigen eine Aufspaltung, die zum einen aus dem Vorhandensein der beiden Polymere Amylose und Amylopektin resultiert. Zum anderen bedingt auch das Vorkommen von Verzweigungsstellen innerhalb des Amylopektinmoleküls eine Aufspaltung der Signale. Bei Betrachtung der ¹H-Domäne des HSQC-Spektrums erkennt man, dass sich die Wasserstoffatome in zwei Bereichen des Spektrums konzentrieren. Im Bereich von 3,8 ppm bis 3,2 ppm befinden sich die Signale der Wasserstoffatome an den Positionen 2 bis 6 der AGE. Dabei handelt es sich ausnahmslos um Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind. Das einzige an ein Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom, welches nicht in diesem Bereich zu finden ist, ist das anomere Wasserstoffatom bei 5,1 ppm. Diese Position wird durch die Acetalstruktur elektronenärmer und damit auch magnetisch stärker entschirmt, woraus eine Tieffeldverschiebung resultiert. Im Bereich 5,6 ppm bis 4,2 ppm finden sich noch weitere Signale in der ¹H-Domäne des Spektrums, welche jedoch keine Kreuzsignale im HSQC-Spektrum hervorrufen. Dieser Umstand und die stärkere chemische Verschiebung, verglichen mit den bereits diskutierten Wasserstoffatomen, lassen den Schluss zu, dass es sich um die Wasserstoffatome, die in den Hydroxylgruppen an den Positionen 2, 3 und 6 der AGE gebunden sind, handelt.

Tabelle 3: Zuordnung der Signale im FTIR-Spektrum von Stärke (FLOJEL 60).

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Signalzuordnung
3525	$\nu(\text{O-H, intramolekular})$
3273	$\nu(\text{O-H, intermolekular})$
2929	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2893	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1647	$\delta(\text{H-O-H})$
1460	$\nu_{\text{s}}(\text{Pyranring}), \delta(\text{O-H})$
1420	$\delta(\text{CH}_2)$
1373	$\delta(\text{C-H})$
1338	$\delta(\text{O-H})$
1306	$\delta(\text{CH}_2)$
1238	$\delta(\text{O-H})$
1202	$\delta(\text{O-H})$
1156	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$
1108	$\nu_{\text{as}}(\text{Pyranring})$
1080	$\nu(\text{C-O})$
994	$\nu(\text{C-O})$
928	$\nu(\text{Pyranring})$

ν_{s} – symmetrische Streckschwingung, ν_{as} – asymmetrische Streckschwingung,
 δ – Deformationsschwingung in der Molekülebene

3.2. Homogene Darstellung von Stärkeestern in Dimethylsulfoxid

3.2.1. Synthese von Stärkelaurat durch Umesterung

Fettsäuremethylester stehen technisch durch Methanolyse von Pflanzenfetten zur Verfügung und stellen damit eine attraktive und kostengünstige Klasse von Acylierungsreagenzien dar. Dimethylsulfoxid (DMSO) ist ein gutes Lösungsmittel für Stärke und daher häufig bei der Stärkederivatisierung verwendet.

Stärke (FLOJEL 60) wurde in DMSO gelöst und homogen mit drei Mol Methyllaurat als Acylierungsreagens pro Mol AGE und in Gegenwart verschiedener Katalysatoren umgesetzt (**Abbildung 15**). Dabei wurde in der Reaktionsapparatur ein Druck von 100 mbar eingestellt, um das in **2.3.** beschriebene Gleichgewicht der Reaktion durch Entfernung des entstehenden Methanols zugunsten des erwünschten Produktes zu verschieben. Die als Katalysatoren eingesetzten Säuren, ZnCl_2 , AlCl_3 und *p*-Toluolsulfonsäure, sollten durch Koordination an das Carbonylsauerstoffatom die Elektrophilie der Estergruppe erhöhen. Die basische Katalyse mit K_2CO_3 , NaOMe oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) hingegen beruht darauf, dass der Bindungsabstand zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffatomen in den Hydroxylgruppen

durch Wechselwirkung mit dem Basenmolekül vergrößert wird, wodurch sich deren Nucleophilie erhöht. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Reaktionen sind in **Tabelle 4** zusammengefasst.

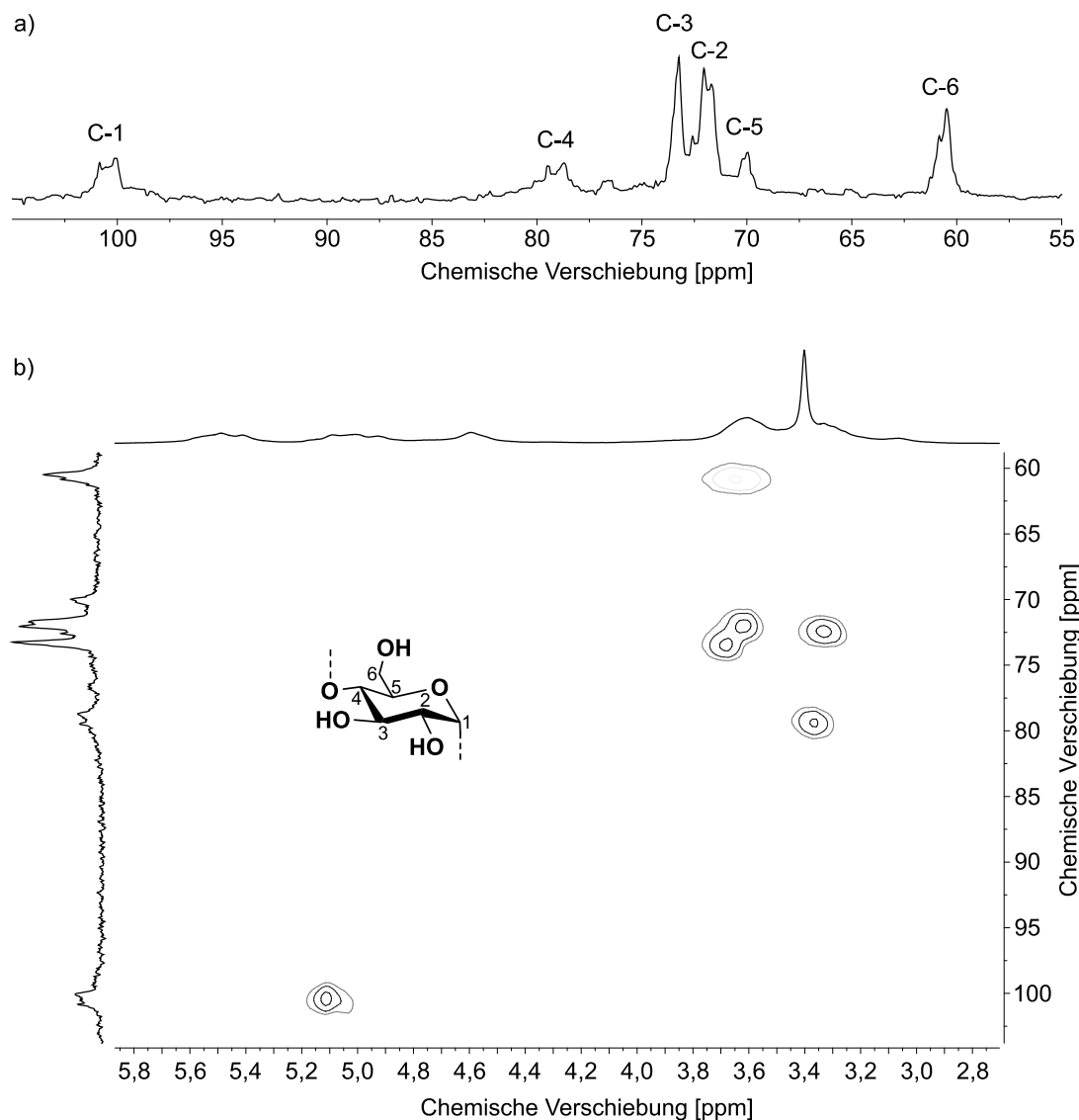


Abbildung 14: a) ^{13}C -NMR-Spektrum (62,90 MHz, 297 K, $\text{DMSO}-d_6$) und b) HSQC-Spektrum (unten) von Stärke FLOJEL60.

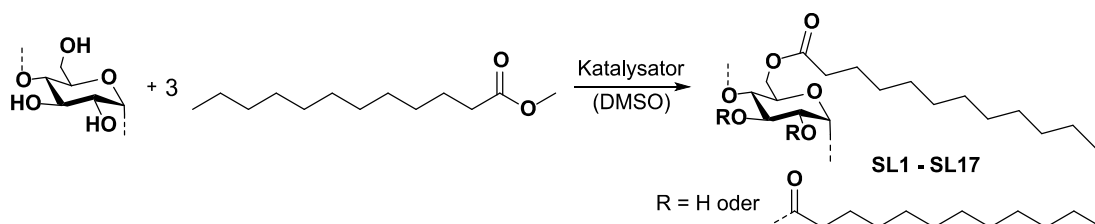


Abbildung 15: Reaktionsschema zur Umesterung von Laurinsäuremethylester mit Stärke in DMSO .

Es fällt auf, dass in allen Fällen, in denen eine Brønsted- oder Lewis-Säure (ZnCl_2 , AlCl_3 oder *p*-Toluolsulfonsäure) verwendet wurde, kein Produkt erhalten werden konnte. Da die Aufarbeitung mit Waschmedien erfolgte, in denen sich die Ausgangsstärke nicht löste, liegt die Vermutung nahe, dass die sauren Bedingungen in der Reaktionsmischung zur Spaltung der glykosidischen Bindungen und damit zum Polymerabbau führten. Die dadurch gebildeten Oligomere oder Monomere wurden beim Waschen entfernt. Bei starken Säuren wie *p*-Toluolsulfonsäure oder Aluminiumtrichlorid ist dieser Befund nicht unerwartet. Diese Katalysatoren wurden dennoch getestet, da sie wegen ihrer hohen Säurestärke auch ein hohes Potenzial für die Aktivierung der Carbonylgruppe aufweisen. Zink(II)chlorid gilt jedoch als milde Lewis-Säure und scheint dennoch den Polymerabbau zu begünstigen. Daher sind alle hier durchgeführten sauren Katalysen nicht für die gewünschte Reaktion geeignet.

Die basischen Katalysen hingegen führten zu Stärkelauraten in hohen Ausbeuten. Es war jedoch eine für Katalysatoren erhebliche Menge von 10 mol% erforderlich, um eine detektierbare Veresterung des Polymers zu erreichen. Das Produkt mit dem höchsten DS von 0,32 ergab die Reaktion in DMSO mit 10 mol% Natriummethanolat als Katalysator und fünf Stunden Reaktionszeit (**SL6**). Die Intensität der basischen Aktivierung hängt, in Übereinstimmung mit der Literatur, nicht direkt von der Stärke der gewählten Base ab.^[229] DBU ist von den hier verwendeten Basen die stärkste, lieferte jedoch nur ein Produkt mit einem DS von 0,03 (**SL8**), wohingegen Kaliumcarbonat als schwächste Base einen DS von 0,17 erzielte (**SL2**).

Mittels FTIR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurden die Stärkelaurate untersucht. Das FTIR-Spektrum (**Abbildung 16**) zeigt die für Polysaccharide typischen Signale (**Tabelle 5**). Darunter sind die Valenzschwingung für O-H-Bindungen bei 3422 cm^{-1} , Valenzschwingungen von C-H-Bindungen im Bereich unter 3000 cm^{-1} und typische Signale des Pyranringes bei 1467 und 1110 cm^{-1} . Zusätzlich erscheint bei 1738 cm^{-1} die Valenzschwingungsbande von Estercarbonylgruppen, welche den Erfolg der Veresterung beweist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (**Abbildung 17**) bestätigt diesen Befund. Neben den für Polysaccharide typischen Signalen der AGU im Bereich von 100 bis 60 ppm finden sich auch Signale, die von den Kohlenstoffatomen des Lauratrestes verursacht werden. Dazu gehören die Signale zwischen 34 und 14 ppm, welche die Methylen- und Methylgruppen der aliphatischen Kette repräsentieren, sowie das Signal bei $172,55\text{ ppm}$. Dieses kann dem Carbonylkohlenstoffatom der Esterbindung zugeordnet werden und belegt die erfolgte Veresterung.

Die Stärkelaurate sind in polar aprotischen Lösungsmitteln wie DMF, DMAc und DMSO löslich, was für niedrig substituierte Stärkefettsäureester typisch ist. Keines der erhaltenen Produkte ist schmelzbar. Die Umesterung von Fettsäuremethylestern ist daher unter den untersuchten Bedingungen ungeeignet, um thermoplastische Stärkefettsäureester zu synthetisieren.

Tabelle 4: Ergebnisse der Umesterungen von Stärke mit Methylaurat in DMSO bei 100 mbar.

Probe	Bedingungen					Eigenschaften	
	Kat	Menge Kat [%]	Molverhältnis Methylaurat: AGE	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]	DS _{Laurat}
SL1	K ₂ CO ₃	3	3	110	3,0	-	-
SL2	K ₂ CO ₃	10	3	100	6,0	100	0,17
SL3	NaOMe	5	3	110	2,5	-	-
SL4	NaOMe	5	3	110	2,5	-	-
SL5	NaOMe	10	3	100	3,5	73	0,26
SL6	NaOMe	10	3	100	5,0	72	0,32
SL7	NaOMe	10	5	100	5,0	92	0,18
SL8	DBU	5	3	120	3,0	-	0,03
SL9	Na	5	3	110	2,0	-	-
SL10	Na	300	3	110	2,0	-	-
SL11	ZnCl ₂	5	3	110	2,0	-	-
SL12	AlCl ₃	5	3	110	2,0	-	-
SL13	TosOH	5	3	110	19,0	-	-
SL14	K ₂ CO ₃ ^{a)}	5	3	110	16,0	-	-
SL15	NaOMe ^{a)}	10	3	100	5,0	79	0,09
SL17	ZnCl ₂ ^{a)}	5	3	110	16,0	-	-
SL17	AlCl ₃ ^{a)}	5	3	110	16,0	-	-

^{a)}Die Reaktion wurde in DMAc/LiCl statt DMSO durchgeführt.

3.2.2. Synthese von Stärkemischestern durch Umesterung

Eine ebenfalls technisch verfügbare Alternative zu Carbonsäuremethylestern stellen Carbonsäurevinylester dar. Essigsäurevinylester wird z. B. zur Synthese von Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol verwendet.^[230, 231] Bei der Umesterungsreaktion von Vinylacetat entsteht Vinylalkohol als Abgangsgruppe, welcher zu Acetaldehyd umlagert. Dieser ist gasförmig und verlässt die Reaktionsmischung, was für eine günstige Lage des chemischen Gleichgewichtes sorgt. Das Verfahren ist bereits in der Literatur bekannt und wurde zur Synthese thermoplastischer Polysaccharidfettsäureester benutzt.^[180-184, 214, 232] Jedoch sind mit dieser Methode noch keine Mischester synthetisiert worden, deren Eigenschaften durch die Kombination verschiedener Substituenten variiert werden können. Durch das Fehlen von Säuren im Reaktionsgemisch kann ein Polymerabbau während der Reaktion ausgeschlossen werden.

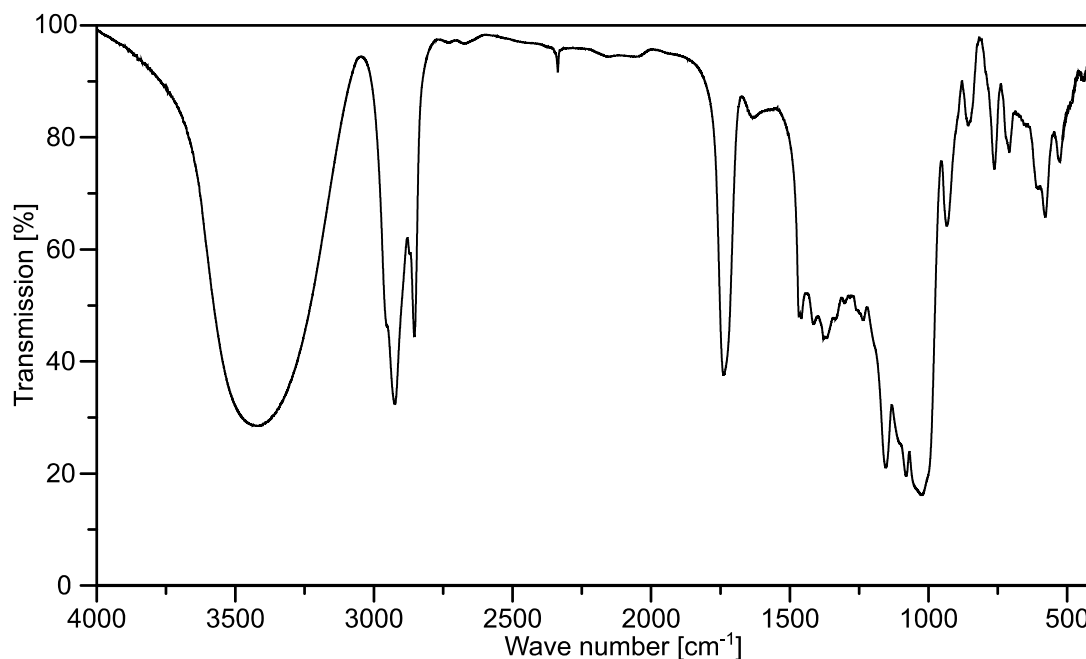


Abbildung 16: FTIR-Spektrum (KBr, Auflösung: 1 cm^{-1} , Mittelwert aus 64 Messungen) von **SL6** (Stärkelaurat DS = 0,32).

Tabelle 5: Zuordnung der Signale im FTIR-Spektrum von **SL6** (Stärkelaurat DS = 0,32).

Wellenzahl [cm^{-1}]	Signalzuordnung
3422	$\nu(\text{O-H, intra- und intermolekular})$
2956	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2925	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2854	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1738	$\nu(\text{C=O})$
1635	$\delta(\text{H-O-H})$
1467	$\nu_{\text{s}}(\text{Pyranring}), \delta(\text{O-H})$
1378	$\delta(\text{C-H})$
1237	$\delta(\text{O-H})$
1154	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$
1110	$\nu_{\text{as}}(\text{Pyranring})$
1080	$\nu(\text{C-O})$
1026	$\nu(\text{C-O})$
934	$\nu(\text{C-O})$

ν_{s} – symmetrische Streckschwingung, ν_{as} – asymmetrische Streckschwingung,
 δ – Deformationsschwingung in der Molekülebene

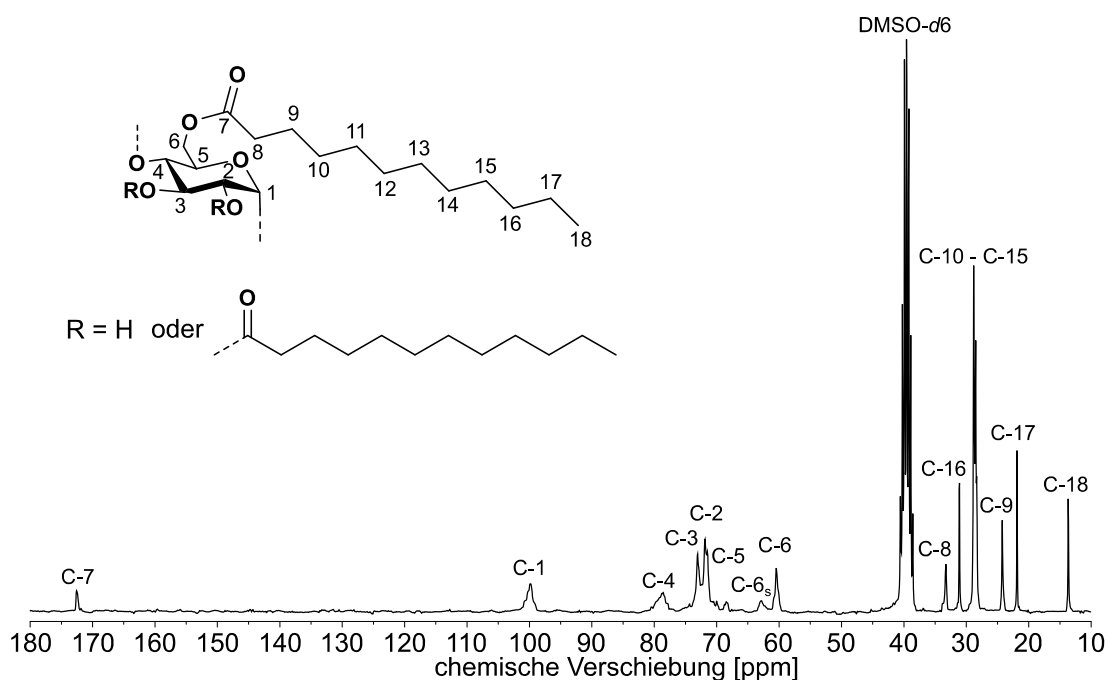


Abbildung 17: ^{13}C -NMR-Spektrum (62,90 MHz, 333 K, DMSO-d_6) von **SL6** (Stärkelaurat DS = 0,32).

Stärke wurde in DMSO gelöst und homogen mit drei Mol Vinylaurat pro Mol AGE oder mit einer Mischung aus Vinylaurat und Vinylacetat (zusammen jeweils ein dreifacher Überschuss, bezogen auf die Stoffmenge der AGE) und 3 mol% Kaliumcarbonat als Katalysator in DMSO umgesetzt (**Abbildung 18**). Die Eigenschaften der erhaltenen Produkte sind in **Tabelle 6** zusammengefasst.

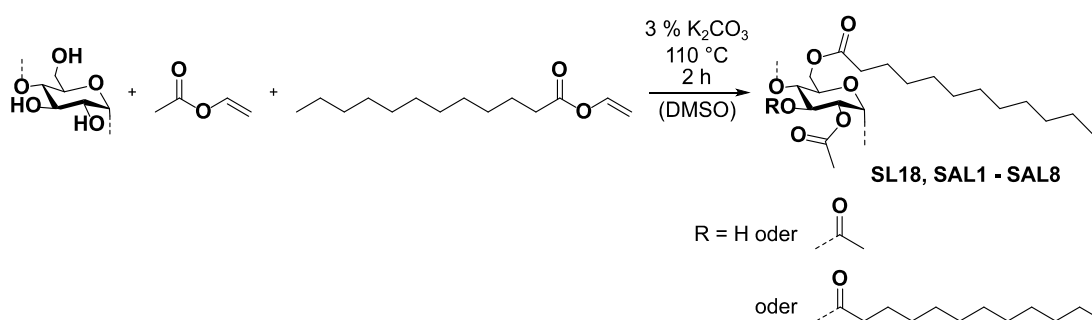


Abbildung 18: Reaktionsschema für die basenkatalysierte Umesterung von Vinylestern mit Stärke in DMSO.

Im Gegensatz zur Umesterung mit Methylaurat trat bei dieser Methode in allen Fällen eine signifikante Veresterung der AGE auf. Die Reaktion der Stärke mit Vinylaurat lieferte das Stärkelaurat **SL18** mit einem DS von 2,35, was einer Effizienz von 78 % entspricht. Die

Synthesen der Stärkeacetatlaurate verliefen ebenfalls sehr effizient und führten zu Produkten mit hohen DS_{ges} im Bereich von 1,84 bis 2,59. Dabei lassen sich die Partial-DS-Werte durch die Wahl des Molverhältnisses AGE:Vinylaurat:Vinylacetat einstellen. Ein höherer Anteil an Vinylacetat führt auch zu einem höheren DS_{Acetat} . Der DS_{ges} weist jedoch eine obere Grenze bei auf. Wird ein kritischer DS überschritten, wird das Produkt zu hydrophob und fällt aus dem sehr polaren Reaktionsmedium aus und nimmt daher nicht weiter an der Reaktion teil.^[182] Dieser Effekt kann auch durch die Verwendung eines Co-Solvens wie z. B. Toluol nicht verhindert werden. Der kritische DS ist dabei von der Art des Acylsubstituenten unabhängig und liegt im Bereich von 2,3 bis 2,6.

Alle so erhaltenen Produkte sind löslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform und Toluol. Die meisten Stärkeester zeigen thermoplastisches Verhalten. Der Schmelzbereich wird mit steigendem DS_{Laurat} zu niedrigeren Temperaturen verschoben, was sich durch eine größere Anzahl unterbrochener Wasserstoffbindungen erklären lässt. Gleichzeitig sinkt der Schmelzpunkt bei Mischestern mit vergleichbarem DS_{ges} gegenüber einem reinen Stärkelaurat weiter (Vergleich Proben **SL18** und **SAL1**). Durch das Vorhandensein verschiedener Substituenten wird die Anordnung der aliphatischen Säureketten erschwert, was eine Ausbildung kristalliner Domänen unwahrscheinlicher macht. Amorphe Derivate erweichen bzw. schmelzen leichter als kristalline.

Tabelle 6: Ergebnisse der Synthesen von Stärkeestern durch Umesterung mit Vinylestern bei 110 °C und 3 % K_2CO_3 als Katalysator in Dimethylsulfoxid für 2 h.

Probe	Molverhältnis AGE:Vinyl- laurat:Vinyl- acetat	Produkteigenschaften				Schmelz- bereich [°C]
		Ausbeute [%]	DS_{Laurat}	DS_{Acetat}	DS_{ges}	
SL18	1,0:3,0:0,0	92	2,35	0	2,35	160-170
SAL1	1,0:2,5:0,5	83	2,08	0,32	2,40	100-145
SAL2	1,0:2,5:0,5	82	2,09	0,16	2,25	145-170
SAL3	1,0:2,0:1,0	79	1,81	0,78	2,59	110-140
SAL4	1,0:2,0:1,0	89	1,71	0,59	2,30	145-165
SAL5	1,0:1,5:1,5	87	1,10	1,21	2,31	140-160
SAL6	1,0:1,0:2,0	88	0,70	1,63	2,33	170-180
SAL7	1,0:0,5:2,5	89	0,35	1,49	1,84	n.b. ^{a)}
SAL8	1,0:0,5:2,5	98	0,43	1,94	2,37	200-250

^{a)} Vom Produkt konnte bis 270 °C keine Schmelze erhalten werden. Es trat jedoch auch keine Zersetzung ein.

Die erhaltenen Produkte wurden mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Beispielhaft ist das Spektrum von **SAL5** wiedergegeben (**Abbildung 19**). Die Signalzuordnungen finden sich in **Tabelle 7**.

Im FTIR-Spektrum lässt sich die Streckschwingungsbande von inter- und intramolekularen Hydroxylgruppen im Bereich um 3500 cm^{-1} erkennen. Das entspricht auch der Erwartung, da der DS_{ges} der Proben zwar hoch ist, diese aber nicht vollständig verestert sind. Das Signal ist erwartungsgemäß weniger intensiv als im Ausgangspolymer. Im Vergleich zum Spektrum der Ausgangsstärke sind die Signale bei 2960 bis 2850 cm^{-1} , welche die Anwesenheit von Methylen- und Methylgruppen belegen, viel intensiver, was sich mit der Einführung der aliphatischen Reste deckt. Sehr auffällig ist auch das Erscheinen des neuen Signals bei 1743 cm^{-1} , welches von der Streckschwingung der Carbonylgruppe in gesättigten Carbonsäureestern hervorgerufen wird. Alle weiteren Signale lassen sich den für Polysaccharide typischen Schwingungen zuordnen.

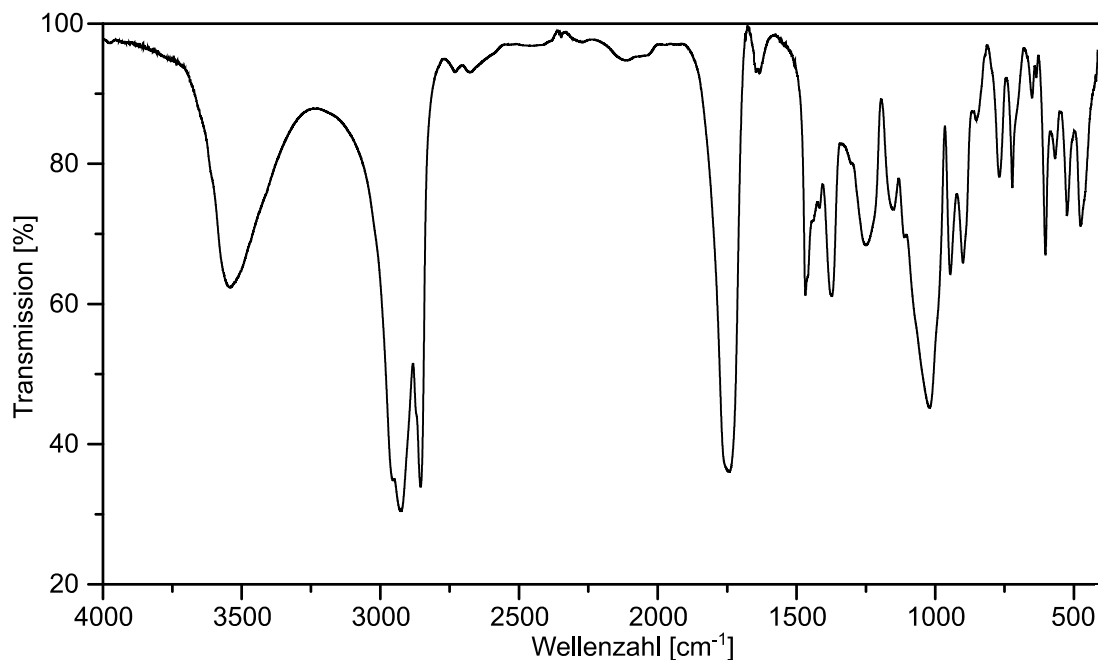


Abbildung 19: FTIR-Spektrum (KBr, Auflösung: 1 cm^{-1} , Mittelwert aus 64 Messungen) von **SAL5** (Stärkeacetatlaurat $DS_{\text{Laurat}} = 1,10$; $DS_{\text{Acetat}} = 1,21$).

Das in **Abbildung 20** gezeigte ^{13}C -NMR-Spektrum von **SAL5** enthält typische Signale hoch substituierter Stärkecarbonsäureester. Bei $173,54\text{ ppm}$ erscheint ein Signal der Carbonylgruppe der Lauratsubstituenten, wohingegen die entsprechenden Signale der Acetatgruppen bei $170,77$ und $169,98\text{ ppm}$ detektiert werden. Diese Signale beweisen das Vorhandensein der Esterbindung. Bei $95,74\text{ ppm}$ ist das Signal des Kohlenstoffatoms an Position 1 der AGE zu sehen, in dessen Nachbarschaft die Hydroxylgruppe in Position 2 durch eine elektronenziehende Gruppe substituiert ist. Durch das Fehlen eines Signals für Position 1 ohne substituierte Position 2 kann darauf geschlossen werden, dass Position 2 vollständig

verestert ist. Im Bereich von 72 bis 69 ppm sind die Signale der Kohlenstoffatome 4, 3, 2 und 5 der AGE einschließlich der substituierten Positionen 2 und 3 angesiedelt. Das Vorhandensein eines einzigen Signals für die mit einer elektronenziehenden Gruppe substituierten Position 6 der AGE bei 63,03 ppm zeugt von einer ebenfalls vollständig veresterten Position 6. Die Signale bei 34,16, 32,02, 29,60, 24,85, 22,80 und 14,23 ppm repräsentieren die aliphatische Kette der Fettsäure, wohingegen die Methylgruppe des Acetatsubstituenten bei 21,00 ppm erscheint.

Tabelle 7: Zuordnung der Signale im FTIR-Spektrum von Stärkeacetatlaurat **SAL5**.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Signalzuordnung
3545, breit	$\nu(\text{O-H, intra- und intermolekular})$
2956	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2926	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2855	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1743	$\nu(\text{C=O})$
1645	$\delta(\text{H-O-H})$
1468	$\nu_{\text{s}}(\text{Pyranring}), \delta(\text{O-H})$
1373	$\delta(\text{C-H})$
1251	$\delta(\text{O-H})$
1151	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$
1111	$\nu_{\text{as}}(\text{Pyranring})$
1080, breit	$\nu(\text{C-O})$
948	$\nu(\text{C-O})$
900	$\nu(\text{Pyranring})$

b – breites Signal, ν_{s} – symmetrische Streckschwingung, ν_{as} – asymmetrische Streckschwingung, δ – Deformationsschwingung in der Molekülebene

Somit ist die Umesterung von Methylfettsäureestern mit Stärke in DMSO unter basischer oder saurer Katalyse nicht geeignet, um thermoplastisch zu verarbeitende Stärkeester zu synthetisieren, da hier zu geringe DS-Werte erhalten werden. Demgegenüber erwies sich die Umesterung mit Vinylestern in DMSO unter Katalyse mit Kaliumcarbonat als geeignete Methode zur Generierung hoch substituierten Stärkefettsäureester sowie gemischter Stärkeester. Die Reaktion verläuft innerhalb von zwei Stunden und damit nach Maßstäben der Polysaccharidchemie rasch. Die außerdem sehr effiziente Reaktion führte zu schmelzbaren Stärkeestern, deren Schmelzpunkte durch die Wahl des Molverhältnisses AGE:Vinylaurat:Vinylacetat im Bereich 100-250 °C einstellbar sind. Die so zugänglichen Produkte sind für eine Anwendung als bioabbaubare Thermoplasten geeignet. DMSO lässt

sich für die hier gezeigte Reaktion trotz der Limitierung des maximal erreichbaren DS_{ges} als Lösungsmittel verwenden.

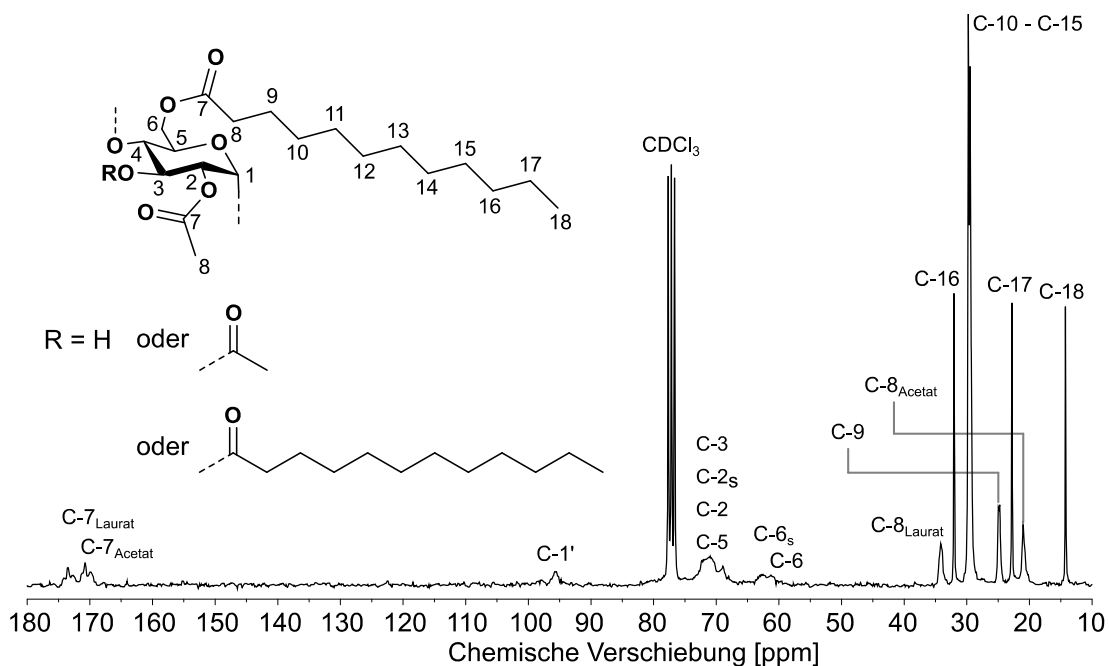


Abbildung 20: ^{13}C -NMR-Spektrum (62,90 MHz, 296 K, CDCl_3) von **SAL5** (Stärkeacetatlaurat $DS_{\text{Laurat}} = 1,10$; $DS_{\text{Acetat}} = 1,21$).

3.3. Homogene Darstellung von Stärkelaurat in DMAc/LiCl

3.3.1. Verwendung von Säurechloriden*

Sollen Derivate mit sehr hohem DS erhalten werden, muss ein Lösungsmittelsystem gewählt werden, welches auch hoch substituierte Stärkefettsäureester in Lösung zu halten vermag. Wünschenswert wäre auch die Anwendbarkeit von reaktiveren Säurederivaten wie Säurechloriden. In DMSO lassen sich diese Reagenzien aufgrund einer bekannten Neigung zu Swern-ähnlichen Nebenreaktionen nicht verwenden.^[233, 234]

Es ist bekannt, dass sich Stärke in einer Lösung von Lithiumchlorid in *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc/LiCl) löst und in diesem Medium homogene Derivatisierungen durchgeführt werden können.^[195] Durch die geringere Nukleophilie verglichen mit DMSO ist DMAc auch für die Anwendung von Säurechloriden als Acylierungsreagens geeignet.

Stärke, gelöst in DMAc/LiCl, konnte in einer homogenen Reaktion mit einem dreifachen Überschuss an Laurinsäurechlorid, bezogen auf die Stoffmenge der AGE, umgesetzt werden (**Abbildung 21**). Dabei wurden Stärkelaurate mit hohen DS-Werten (zur Berechnung siehe

*Dieses Unterkapitel beruht auf der Publikation *Studies About the Acylation of Starch in Dipolar Aprotic Solvents* von S. Blohm und T. Heinze, veröffentlicht in *Starch – Stärke* **2019**, 71, 1900053.

Gleichung 4) zwischen 1,97 und 2,52 erhalten. Die Effizienz der Reaktionen war mit bis zu 84 % (zur Berechnung siehe Gleichung 2) hoch. Die höchsten DS-Werte (2,23 bis 2,52) wurden bei den Umsetzungen in Gegenwart von Pyridin als Base erreicht. Die zusätzlich auftretende Katalysewirkung von Pyridin bei der Veresterung ist bekannt.^[235] Die Reaktionen in Gegenwart von Triethylamin als Base generierten bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen Stärkelaurate mit geringeren DS-Werten von 2,09 bis 2,28. Die Reaktion ist bereits nach drei Stunden abgeschlossen. Eine Erhöhung der Reaktionszeit auf sechs bzw. 16 Stunden führt zu keiner signifikanten DS-Erhöhung.

Das in **Abbildung 22** gezeigte FTIR-Spektrum von **SL20** zeigt neben den für Polysacchariden typischen Signalen im Bereich $<1500\text{ cm}^{-1}$ eine nur noch sehr schwach ausgeprägte Bande bei 3567 cm^{-1} für die in ein Wasserstoffbrückensystem eingebundenen Hydroxylgruppen, was sehr gut zum hohen DS von 2,52 passt. Dagegen sind die Signale bei 2957 , 2925 und 2854 cm^{-1} , die von Streckschwingungen der Methylene- und Methylgruppen stammen, sehr deutlich ausgeprägt. Dieser Befund kann durch die Einführung der aliphatischen Säurereste erklärt werden. Dominant erscheint die Bande der Streckschwingung der Ester-carbonylgruppe bei 1746 cm^{-1} , was die Bildung eines Esters beweist.

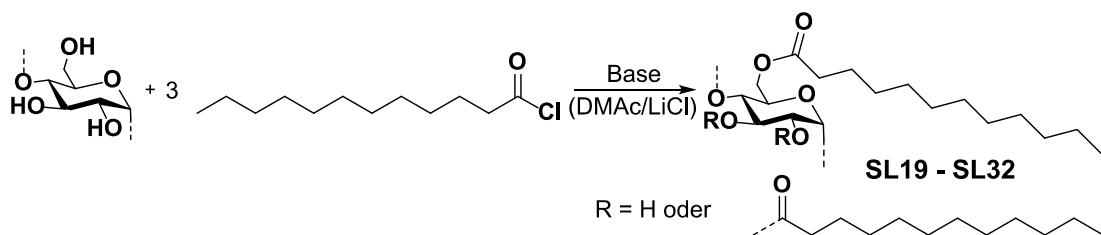


Abbildung 21: Schema zur Reaktion von Stärke mit Laurinsäurechlorid in DMAc/LiCl.

Einen weiteren Beweis für die erfolgte Veresterung findet man in den NMR-Spektren. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **SL20** erscheint bei $173,37\text{ ppm}$ ein Signal, welches dem Carbonylkohlenstoffatom der Esterfunktion zugeordnet werden kann. Die typischen Signale für hoch substituierte Stärkefettsäureester finden sich bei $95,78\text{ ppm}$, im Bereich 72 bis 69 ppm und $61,81\text{ ppm}$. Diese Signale lassen sich der Position 1 bei veresterter Position 2, den Positionen 4, 3, 2 und 5 inklusive der veresterten Positionen 2 und 3 sowie der veresterten Position 6 zuordnen. Weiterhin sind Signale bei 34 bis 14 ppm zu erkennen, welche durch die Kohlenstoffatome der aliphatischen Reste der Laurinsäure verursacht werden. Das Fehlen von Signalen bei 100 ppm und 60 ppm zeigt, dass die Positionen 2 und 6 der AGE vollständig substituiert vorliegen. Überraschend ist die Existenz der kleinen Signale bei $169,75$ und $20,95\text{ ppm}$. Die chemische Verschiebung legt nahe, dass es sich hierbei um Acetatgruppen handelt. Auf die Aufklärung der Nebenreaktion, die zur Einführung dieses zweiten Esterrestes führt, wird in Abschnitt **3.4.2.** ausführlich eingegangen.

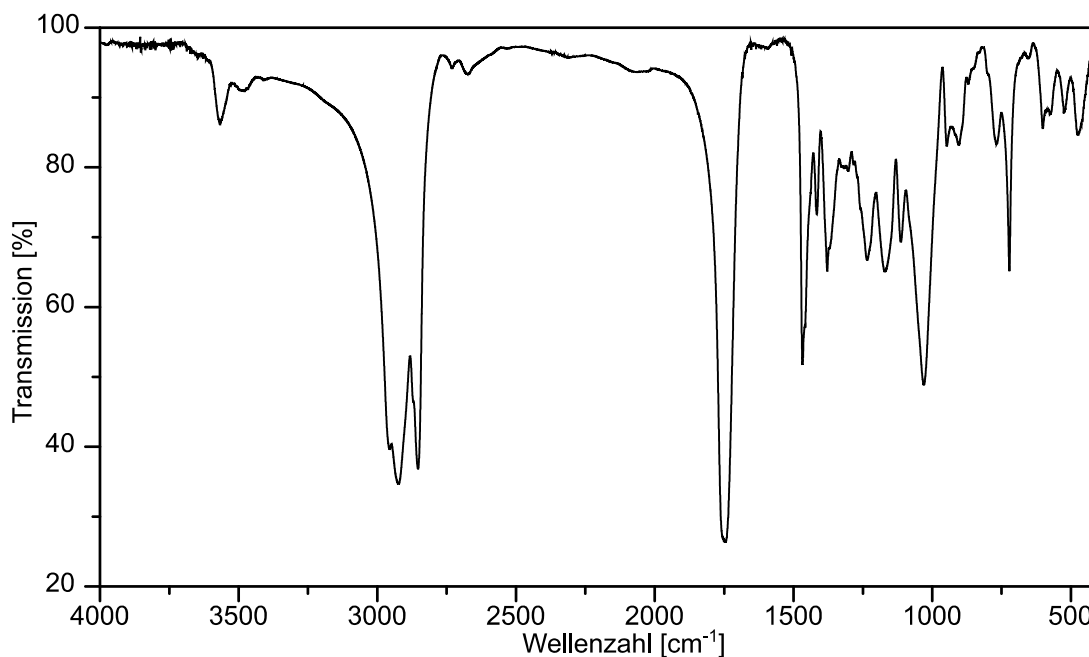


Abbildung 22: FTIR-Spektrum (KBr, Auflösung: 1 cm^{-1} , Mittelwert aus 64 Messungen) von **SL20** (Stärkeacetatlaurat, $DS_{\text{Laurat}} = 2,52$).

Tabelle 8: Ergebnisse der Synthesen von Stärkelaurat in DMAc/LiCl unter Verwendung eines dreifachen Überschusses an Lauroylchlorid und Base.

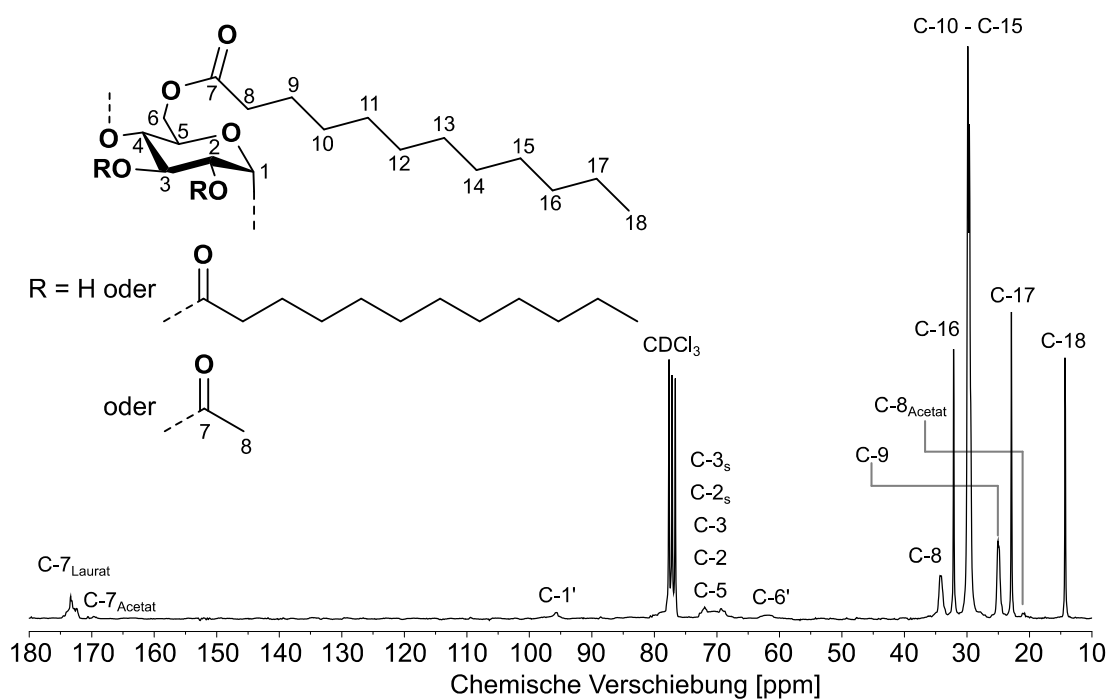
Probe	Bedingungen			Produkteigenschaften				
	T [°C]	Base	t [h]	Ausbeute [%]	DS_{Laurat}	Effizienz [%]	DP_n	Schmelzbereich [°C]
SL19	120	Pyridin	3	93	2,23	74	n. b.	95-110
SL20	120	Pyridin	6	90	2,52	84	n. b.	90-105
SL21	120	Pyridin	16	86	2,37	79	189	75-90
SL22	120	TEA	3	89	2,28	76	n. b.	130-145
SL23	120	TEA	6	90	2,18	73	n. b.	130-145
SL24	120	TEA	16	92	2,09	70	80	135-150
SL25	120	TEA ^{a)}	3	96	1,95	65	90	125-140
SL26	120	TEA ^{a)}	6	94	1,93	64	91	120-135
SL27	120	TEA ^{a)}	16	98	1,80	60	96	125-140
SL28	120	-	3	68	1,97	66	n. b.	70-85
SL29	120	-	6	97	1,97	66	137	85-100
SL30	120	-	16	21	2,02	67	n. b.	50-65
SL31	100	Pyridin	20	99	2,38	79	265	105-120
SL32	100	TEA	20	88	2,33	78	71	105-120

TEA – Triethylamin, ^{a)} Sechs Äquivalente Base wurden verwendet.

Tabelle 9: Zuordnung der Signale im FTIR-Spektrum von Stärkeacetatlaurat **SL20**.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Signalzuordnung
3567	$\nu(\text{O-H, intra- und intermolekular})$
2957	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2925	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2854	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1746	$\nu(\text{C=O})$
1467	$\nu_{\text{s}}(\text{Pyranring}), \delta(\text{O-H})$
1378	$\delta(\text{C-H})$
1235	$\delta(\text{O-H})$
1171	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$
1113	$\nu_{\text{as}}(\text{Pyranring})$
1031	$\nu(\text{C-O})$
948	$\nu(\text{C-O})$
904	$\nu(\text{Pyranring})$

ν_{s} – symmetrische Streckschwingung, ν_{as} – asymmetrische Streckschwingung,
 δ – Deformationsschwingung in der Molekülebene

**Abbildung 23:** ¹³C-NMR-Spektrum (62,90 MHz; 296 K, CDCl₃) von **SL20** (Stärkeacetatlaurat DS_{Laurat} = 2,52).

Um die Reaktionsbedingungen zu vereinfachen, wurde für weitere Versuche keine Base eingesetzt. Für die Synthese von Celluloseestern ist dieses Vorgehen bereits in der Literatur beschrieben worden.^[236] Die Abwesenheit einer Base scheint den maximal erreichbaren DS auf einen Wert nahe 2 zu beschränken. Durch die Erhöhung der Reaktionszeit von drei auf 16 Stunden konnte auch kein höherer DS als 2,02 erreicht werden.

Da bei der Reaktion von Säurechloriden mit Alkoholen Chlorwasserstoff entsteht und dieser die Hydrolyse der glykosidischen Bindung zu katalysieren vermag, erscheint der Polymerabbau in Abwesenheit einer Base wahrscheinlich. Zur Untersuchung der Molmassen wurden Messungen mittels Größenausschlusschromatographie (*size exclusion chromatography*, SEC) mit Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel durchgeführt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass Proben mit unterschiedlichen DS-Werten bei gleichen Bedingungen wahrscheinlich unterschiedliche Polymerknäule in Lösung bilden. Das würde zu unterschiedlichen Wechselwirkungen mit der stationären Phase und infolgedessen zu anderen Retentionszeiten führen, was sich auf die erhaltenen Molmassen auswirkt. Es können demnach nur Proben mit vergleichbarem DS hinsichtlich ihres durchschnittlichen Polymerisationsgrades verglichen werden. Zum Vergleich wird hier der zahlenmittlere durchschnittliche Polymerisationsgrad (DP_n , zur Berechnung siehe Gleichung 3) herangezogen. Betrachtet werden die Produkte der Reaktionen mit langen Reaktionszeiten, da hier von einem stärkeren Abbau ausgegangen werden kann.

Die eingesetzte Stärke FLOJEL60 hat einen DP_n von 374. Der Wert wurde ebenfalls über SEC-Messungen bestimmt, kann jedoch nicht mit denen der Produkte verglichen werden, da es sich dabei um eine relative Methode zur Molmassenbestimmung handelt und hier ein anderes Lösungsmittel sowie ein anderer Standard verwendet wurden und davon ausgegangen werden kann, dass die Gestalt der Polymerknäule für Stärke in Lösung anders ist als die von Stärkelaurat. Daher wird für die Produkte davon ausgegangen, dass der höchste erhaltene DP_n einem nicht oder nur wenig abgebauten Derivat zugeordnet werden kann. Dabei handelt es sich um das Stärkelaurat **SL21** mit einem ermittelten DP_n von 189. Die Reaktion ohne Base resultierte bei sonst gleichen Bedingungen in einem Stärkelaurat mit einem DP_n von 137. Der stärkere Abbau ist hier nicht überraschend, da keine Base zum Abfangen des gebildeten Chlorwasserstoffes, der den Polymerabbau verursacht, zur Verfügung steht. Überraschend ist jedoch, dass der Einsatz von Triethylamin als Base zu einem Stärkelaurat mit einem DP_n von 80 führte. Obwohl die DS-Werte der Produkte nicht übereinstimmen, kann hier davon ausgegangen werden, dass der Polymerabbau in Gegenwart von Triethylamin als Base stärker ausgeprägt ist als bei Pyridin. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass Triethylamin neben seiner Funktion als Base noch anderweitig in den Reaktionsmechanismus eingebunden sein könnte. Warum Triethylamin seine Funktion als Abfangreagens für entstehenden Chlorwasserstoff in diesem Fall nicht wahrnehmen kann, wird im Abschnitt **3.4.2.** untersucht.

Alle erhaltenen Produkte sind in den unpolaren aprotischen Lösungsmitteln Chloroform und THF löslich, was nicht überrascht, da das polare Polysaccharidrückgrat durch den hohen Gehalt an unpolaren aliphatischen Resten der Fettsäuren maskiert wird. Die Löslichkeit an sich kommt zustande, da die intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, welche die allgemeine Schwerlöslichkeit von Stärke bedingen, durch die Acylierung der Hydroxylgruppen gestört werden.

Diese Wasserstoffbrückenbindungen sind auch dafür verantwortlich, dass Stärke, genau wie andere Polysaccharide, nicht schmelzbar ist. Durch die Unterbrechung der Wasserstoffbrücken ist auch eine Schmelzbarkeit der Produkte zu erwarten, was hier auch auf alle erhaltenen Stärkelaurate zutrifft. Dabei hängt die Schmelztemperatur offenbar von zwei verschiedenen Faktoren ab. Ein höherer DS bedingt einen niedrigeren Schmelzpunkt, was sich mit der Verringerung der Molekülwechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen deckt. Es fällt jedoch auf, dass auch die Molmasse der Stärkelaurate einen Einfluss hat. Die Proben **SL21** (DS = 2,37; DP_n = 189; Schmelzbereich: 75-90 °C) und **SL29** (DS = 1,97; DP_n = 137; Schmelzbereich: 85-100 °C) weisen ähnliche Schmelzbereiche auf, obwohl sich die DS-Werte um 0,40 Einheiten voneinander unterscheiden. In diesem Bereich wäre hier eine größere Abweichung zu erwarten. Die Probe **SL29** hat jedoch einen geringeren DP_n, was den vergleichsweise niedrigen Schmelzbereich erklärt. Die Abhängigkeit des Schmelzbereiches von der Molmasse des Polymers ist auch bei synthetischen Polymeren bekannt.^[237, 238]

Durch die homogene Reaktion von Stärke mit Laurinsäurechlorid in DMAc/LiCl konnten Stärkelaurate mit DS-Werte im Bereich 1,80 bis 2,52 erhalten werden. Die so erzeugten Produkte zeigten eine Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform und Toluol sowie Schmelzbarkeit. Die Schmelztemperatur hängt sowohl vom DS als auch vom DP_n ab und kann durch die Wahl der Base und der Reaktionszeit im Bereich von 50 °C bis 145 °C eingestellt werden. Dabei lieferte Pyridin als Base sowohl die höchsten DS-Werte als auch die höchsten DP_n-Werte, wohingegen die Verwendung von Triethylamin den Polymerabbau nicht so effektiv verhinderte. Ohne die Verwendung einer Base ist der DS auf einen Wert nahe 2 beschränkt. Die Methode eignet sich für die Darstellung thermoplastischer Stärkederivate mit einstellbarem Schmelzbereich und ist damit zur Synthese von biobasierten und potenziell bioabbaubaren Schmelzklebstoffbasispolymeren geeignet. Sie führt jedoch zur unerwarteten Einführung von Acetatsubstituenten. Diese Generierung der Zweitsubstituenten ist hier nicht als Nachteil anzusehen, da auch die Acetatgruppen die Thermoplastizität der Stärkederivate unterstützen.

3.3.2. Verwendung von *in situ*-aktivierten Carbonsäuren*

Eine weitere Möglichkeit zur Veresterung von Stärke bietet die *in situ*-Aktivierung von Carbonsäuren und die anschließende Umsetzung mit dem Biopolymer. Einige Beispiele für geeignete Reagenzien sind in **Abbildung 24** dargestellt.

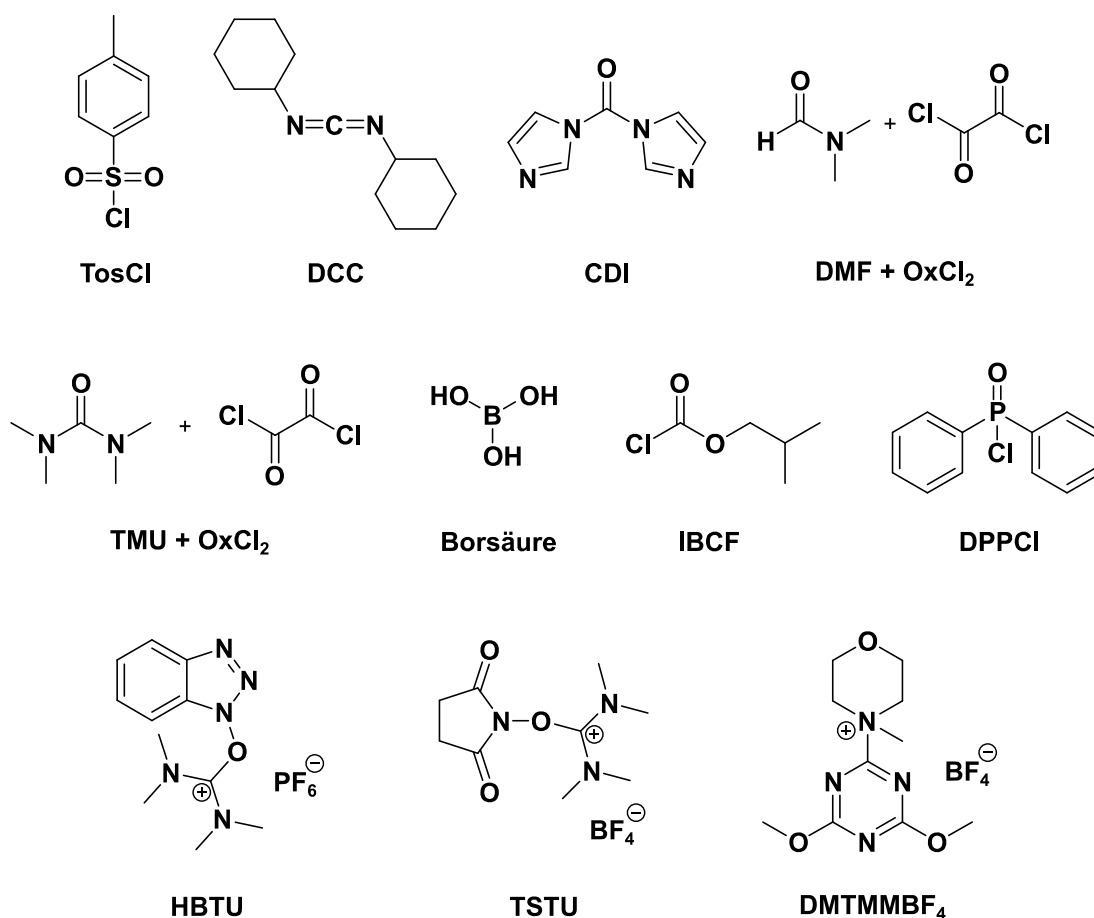


Abbildung 24: Strukturformeln der verwendeten Carbonsäureaktivierungsreagenzien.

Bekannte Aktivierungsreagenzien wurden für die Peptidkupplung entwickelt und sind daher für die Aktivierung einer Carbonsäure zur Reaktion mit einer Aminogruppe bestimmt. Aminogruppen sind jedoch reaktiver als Hydroxylgruppen, was die Anwendung von Aktivierungsreagenzien zur Estersynthese einschränkt. In der Chemie der Hydroxylgruppen von Polysacchariden wird daher hauptsächlich auf Aktivierungsreagenzien zurückgegriffen, bei deren Anwendung sehr reaktive Carbonsäurederivate wie Säurechloride, -imidazole oder-anhydride gebildet werden. Das betrifft *p*-Toluolsulfonylchlorid (Tosylchlorid, TosCl),^[185, 186, 236, 239] *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid in Verbindung mit elektronenreichen Pyridinderivaten, z. B. 4-(1-Pyrrolidinyl)pyridin, (DCC/PP),^[240] 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI)^[185, 193, 209] und aus Oxalylchlorid und Dimethylformamid gebildetes Iminiumchlorid (ImCl).^[188, 191] Dabei werden das symmetrische und das gemischte Anhydrid sowie das Säurechlorid (TosCl), das symmetrische Anhydrid bzw. das entsprechende Acylpyridiniumpaar (DCC/PP), das Carbonsäureimidazolid (CDI) oder das Carbonsäurechlorid (ImCl) gebildet. Im Folgenden soll

*Dieses Unterkapitel beruht auf der Publikation *Synthesis and properties of thermoplastic starch laurates* von S. Blohm und T. Heinze, veröffentlicht in *Carbohydrate Research* **2019**, *486*, 107833.

eine vergleichende Studie zu Reaktivität und resultierenden Produkteigenschaften bei Verwendung unterschiedlicher Aktivierungsreagenzien unter sonst gleichen Bedingungen diskutiert werden.

Dazu wurde Stärke homogen mit drei Mol Laurinsäure je Mol AGE umgesetzt (**Abbildung 25**). Die Carbonsäure wurde äquimolar mit dem jeweiligen Aktivierungsreagens umgesetzt. Als Lösungsmittel wurde DMAc/LiCl gewählt, da DMSO in den Fällen der Aktivierung mit Tosylchlorid und Iminiumchlorid zu Swern-ähnlichen Nebenreaktionen geführt hätte.

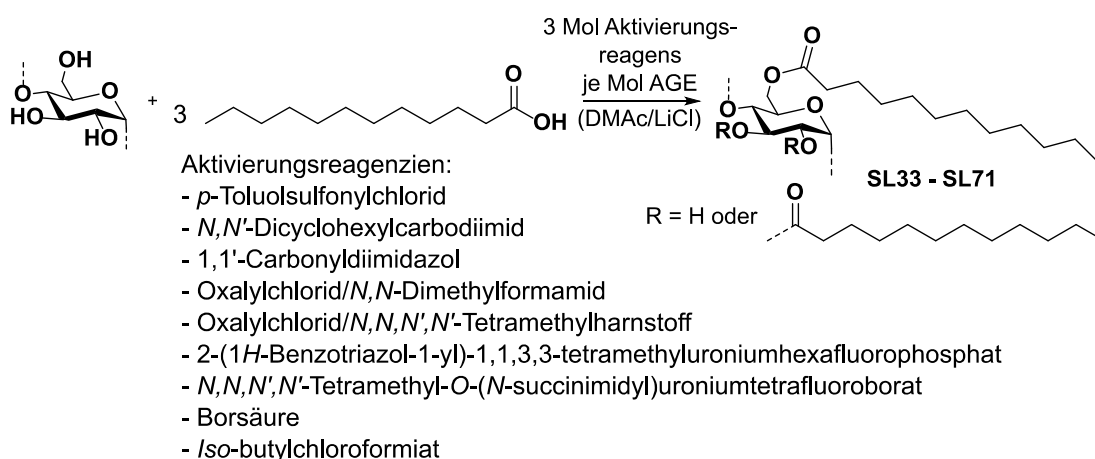


Abbildung 25: Schema der homogenen Reaktion von Stärke mit aktivierter Laurinsäure in DMAc/LiCl.

Die Ergebnisse der Synthesen mit *in situ*-Aktivierungsreagenzien sind in **Tabelle 10** zusammengefasst. Innerhalb der Aktivierungsreagenzien lässt sich feststellen, dass eine Verlängerung der Reaktionszeit auch einen höheren DS bedingt. Zwischen den Aktivierungsreagenzien werden die höchsten DS-Werte bei der Aktivierung mit Iminiumchlorid erreicht. Hier konnten DS-Werte von über 2 erhalten werden, was mit den anderen Aktivierungsreagenzien nicht möglich war. Weiterhin wurde bei dieser Methode die höchste Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, was durch die Bildung des Säurechlorides als reaktivstes Carbonsäurederivat erklärt werden kann. Die geringeren DS-Werte der durch DCC/PP-Aktivierung aktivierten Proben lassen sich dadurch erklären, dass im Reaktionsverlauf aus der eingesetzten Carbonsäure das symmetrische Anhydrid gebildet wird. Dieses reagiert mit den Hydroxylgruppen der Stärke zum Ester und der Carbonsäure, welche nicht weiter reagiert, außer es wird ein Überschuss an DCC eingesetzt.^[192] Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde daher in einem separaten Versuch **SL39** ein sechsfacher Überschuss an DCC, bezogen auf die AGE, eingesetzt. Der erreichte DS ist hier mit 2,00 deutlich höher als mit nur drei Äquivalenten an Aktivierungsreagens möglich war.

Die erhaltenen Proben wurden mittels FTIR- und NMR-Spektroskopie untersucht. Die entsprechenden Spektren sind in **Abbildung 26** und **Abbildung 27** dargestellt. Das FTIR-Transmissionsspektrum zeigt die für Polysaccharide typischen Banden und darüber hinaus die intensiven Signale der Methylen- und Methylgruppen sowie das dominante Signal für gesättigte Carbonsäureester (siehe **Abbildung 26** und **Tabelle 11**).

Tabelle 10: Ergebnisse der Synthesen von Stärkelaurat in DMAc/LiCl durch Umsetzung mit drei Äquivalenten *in situ*-aktivierter Laurinsäure bei 60 °C (übliche Aktivierungsreagenzien).

Probe	Bedingungen		Produkteigenschaften		
	Aktivierung	t [h]	Ausbeute [%]	DS _{Laurat}	Effizienz [%]
SL33	TosCl	3	73	0,68	23
SL34	TosCl	6	97	1,31	44
SL35	TosCl	16	99	1,59	53
SL36	DCC/PP	3	100	0,94	31
SL37	DCC/PP	6	100	1,26	42
SL38	DCC/PP	16	98	1,18	39
SL39	DCC/PP ^{a)}	16	92	2,00	33
SL40	CDI	3	94	0,74	25
SL41	CDI	6	99	0,81	27
SL42	CDI	16	95	1,37	46
SL43	ImCl ^{b)}	2	73	0,66	66
SL44	ImCl	3	91	1,64	55
SL45	ImCl	6	96	1,90	63
SL46	ImCl	16	93	2,13	71

TosCl – *p*-Toluolsulfonsäurechlorid, DCC/PP – *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid mit 4-(1-Pyrrolidiny)pyridin, CDI – 1,1'-Carbonyldiimidazol, ImCl – Iminiumchlorid (dargestellt aus *N,N*-Dimethylformamid und Oxalychlorid), ^{a)} Statt der üblichen drei Äquivalente Aktivierungsreagens und Carbonsäure wurden hier jeweils sechs verwendet. ^{b)} Statt der üblichen drei Äquivalente Aktivierungsreagens und Carbonsäure wurde hier jeweils nur eines verwendet.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **SL46** sind die typischen Signale hoch substituierter Stärkelaurate vertreten. Dazu gehören das Signal des Estercarbonylkohlenstoffatoms bei 173,36 ppm, das Signal der Position 1 der AGE in Nachbarschaft zu einer veresterten Position 2 bei 95,63 ppm und die Signale der Positionen 4, 3, 2 und 5 inklusive der veresterten Positionen 2 und 3 im Bereich 72 ppm bis 69 ppm. Weiterhin gehören das Signal für die veresterte Position 6 bei 62,55 ppm und die Signale der aliphatischen Carbonsäurekette bei 34,07 ppm, 32,08 ppm, 29,70 ppm, 24,98 ppm, 22,84 ppm und 14,24 ppm dazu. Zusätzlich erscheint hier ein weiteres Signal bei 45,70 ppm, welches dem Kohlenstoffatom der Position 6 einer 6-Desoxy-6-

chlorospezies zugeordnet werden kann. Diese Nebenreaktion findet bei der Aktivierung mit Oxalylchlorid und *N,N*-Dimethylformamid in nicht quantifizierbarem und sehr niedrigem Ausmaß statt.

Werden Derivate mit DS-Werten unterhalb 1 betrachtet, wird deutlich, dass die verschiedenen Aktivierungsreagenzien unterschiedlich regioselektiv veresterte Produkte hervorbringen. In **Abbildung 28** ist das ^{13}C -NMR-Spektrum des Stärkelaurates **SL33** gezeigt, welches über die Aktivierung von Laurinsäure mit Tosylchlorid und anschließende Reaktion mit Stärke erhalten wurde. An den Signalen bei 171,02 ppm und 20,74 ppm wird ersichtlich, dass hier eine bekannte Nebenreaktion zum Polysaccharidacetat stattfindet.^[241] Weiterhin ist am Fehlen eines Signals für ein Kohlenstoffsignal der Position 1 der AGE mit veresteter Position 2 sowie am Vorhandensein des Signals für die veresterte Position 6 bei 63,93 ppm erkennbar, dass hier bevorzugt die Position 6 der AGU verestert wird. Die gleiche Tendenz ist bei der Aktivierung mit DCC/PP bzw. Iminiumchlorid zu beobachten. Zum Vergleich ist auch das Spektrum von **SL40** (**Abbildung 29**) gezeigt, welches durch Aktivierung von Laurinsäure mit CDI und anschließender Reaktion mit Stärke erhalten wurde. Hier tritt keine Nebenreaktion auf. Zusätzlich unterscheidet sich das Substitutionsmuster innerhalb der Anhydroglucoseeinheit. Es ist ausschließlich ein Signal für die nicht veresterte Position 6 erkennbar. Weiterhin ist lediglich ein Signal für eine Position 1 detektierbar, nämlich die mit veresteter Position 2 in Nachbarschaft. Daraus kann geschlossen werden, dass hier bevorzugt die Position 2 der AGU verestert wird. Die Regioselektivität von Stärke an Position 2 der AGU bei der Reaktion mit Carbonsäureimidazoliden wurde in der Literatur bereits erwähnt.^[196, 209]

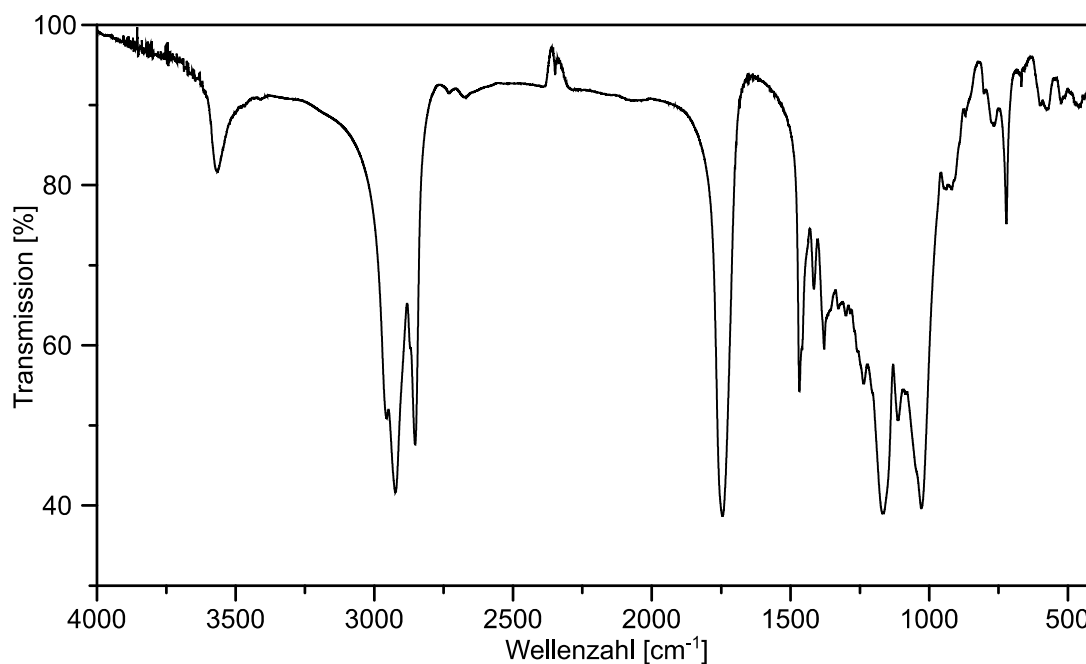
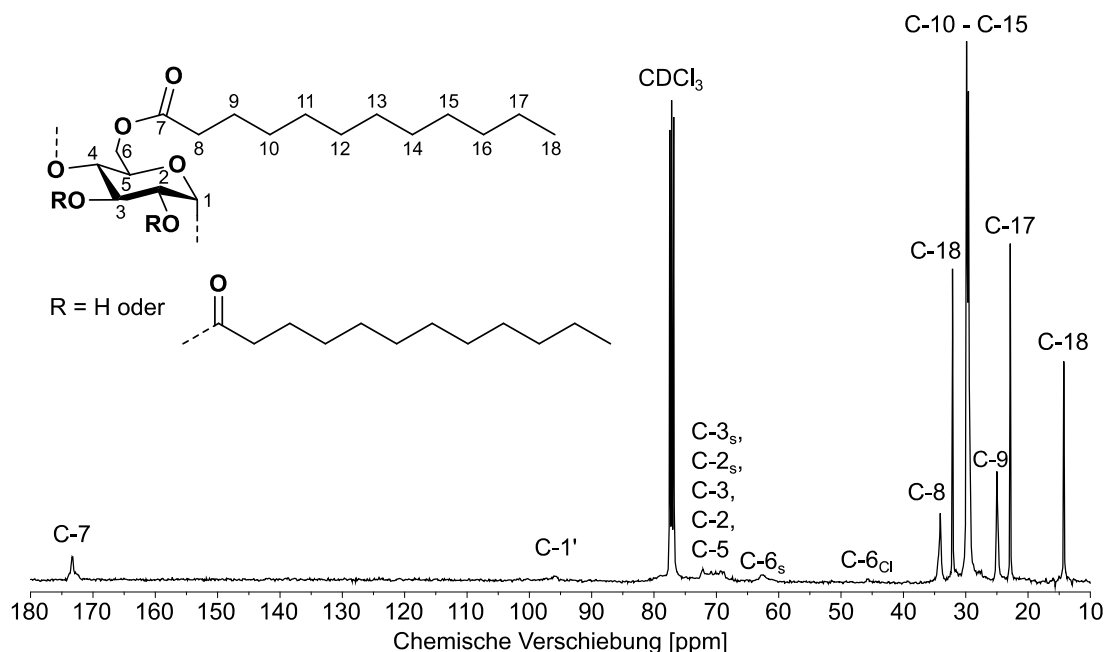


Abbildung 26: FTIR-Spektrum (KBr, Auflösung: 1 cm^{-1} , Mittelwert aus 64 Messungen) von **SL46** (Stärkelaurat DS = 2,13; dargestellt über Aktivierung mit Iminiumchlorid).

Tabelle 11: Zuordnung der Signale im FTIR-Spektrum von Stärkelaurat **SL46**.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Signalzuordnung
3566	$\nu(\text{O-H, intra- und intermolekular})$
2956	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2924	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2853	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1745	$\nu(\text{C=O})$
1468	$\nu_{\text{s}}(\text{Pyranring}), \delta(\text{O-H})$
1416	$\delta(\text{CH}_2)$
1379	$\delta(\text{C-H})$
1237	$\delta(\text{O-H})$
1165	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$
1112	$\nu_{\text{as}}(\text{Pyranring})$
1028	$\nu(\text{C-O})$

ν_{s} – symmetrische Streckschwingung, ν_{as} – asymmetrische Streckschwingung,
 δ – Deformationsschwingung in der Molekülebene

**Abbildung 27:** ^{13}C -NMR-Spektrum (100,61 MHz, 297 K, CDCl_3) von **SL46** (Stärkelaurat DS = 2,13; dargestellt über Aktivierung mit Iminiumchlorid).

Die Löslichkeiten der Stärkelaurate entwickeln sich in Abhängigkeit vom DS wie folgt: Niedrig substituierte Derivate lösen sich in polar aprotischen Lösungsmitteln wie DMF, DMAc oder DMSO. Mit steigendem DS tritt dann zunächst eine Löslichkeit in THF auf, wohingegen hoch

substituierte Derivate nur noch in Chloroform löslich sind. Dieser Trend entspricht der zunehmenden Hydrophobisierung der Proben mit steigendem DS.

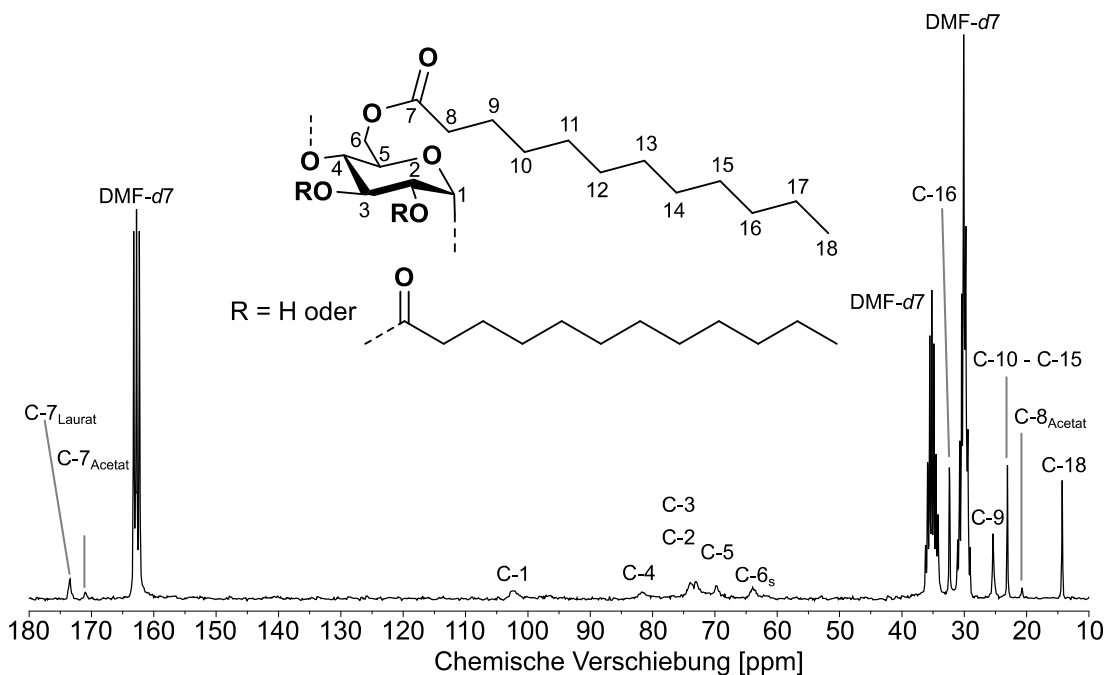


Abbildung 28: ^{13}C -NMR-Spektrum (62,90 MHz, 297 K, DMF- d_7) von **SL33** (Stärkeacetatlaurat $\text{DS}_{\text{Laurat}} = 0,68$; dargestellt über Aktivierung mit Tosylchlorid).

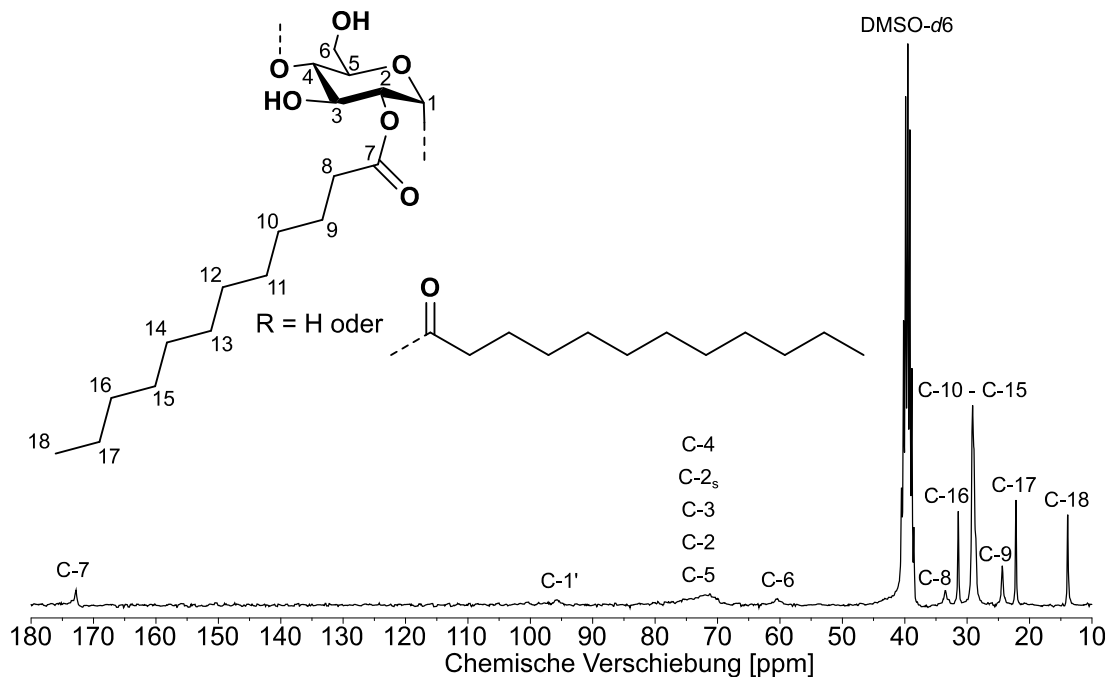


Abbildung 29: ^{13}C -NMR-Spektrum (62,90 MHz, 297 K, DMSO- d_6) von **SL40** (Stärkelaurat $\text{DS} = 0,74$; dargestellt über Aktivierung mit 1,1'-Carbonyldiimidazol).

Tabelle 12: Eigenschaften der über *in situ*-Aktivierung synthetisierten Stärkelaurate.

Probe	DS _{Laurat}	DP _n	Schmelzbereich [°C]	Löslichkeit
SL33	0,68	39	190-220	DMSO, DMF
SL34	1,31	n. b.	110-125	THF, Chloroform
SL35	1,59	n. b.	100-110	THF, Chloroform
SL36	0,94	149	190-210	DMAc, DMF, THF, Chloroform
SL37	1,26	n. b.	160-185	THF, Chloroform
SL38	1,18	n. b.	165-190	DMAc, THF, Chloroform
SL39	2,00	n. b.	185-200	Chloroform
SL40	0,74	179	Zersetzung	DMSO, DMAc, DMF
SL41	0,81	203	Zersetzung	DMSO, DMAc, DMF, THF
SL42	1,37	n. b.	165-175	DMAc, Chloroform
SL43	0,66	n. b.	Zersetzung	DMSO, DMAc
SL44	1,64	n. b.	175-200	Chloroform
SL45	1,90	n. b.	160-170	Chloroform
SL46	2,13	n. b.	150-165	Chloroform

Alle Proben, deren DS-Werte 0,81 übersteigen, sind schmelzbar. Dieser Wert stellt eine kritische Grenze dar, was den Anteil der zu störenden Wasserstoffbrückenbindungen betrifft. Mit steigendem DS sinkt die Schmelztemperatur, was auch der Erwartung entspricht. Zusätzlich hat auch der DP_n des Stärkelaurates einen Einfluss. Ein Vergleich der Proben **SL34** (Aktivierung über TosCl) und **SL42** (Aktivierung über CDI) zeigt bei vergleichbarem DS einen um 55 °C niedrigeren Schmelzpunkt beim Derivat, welches durch entstehenden Chlorwasserstoff und entstehende *p*-Toluolsulfonsäure als stark abgebaut betrachtet werden kann, wohingegen bei der Aktivierung mit CDI die Molmasse erhalten bleibt.

Weiterhin wurden Versuche mit weiteren, in der Polysaccharidchemie eher unüblichen, Aktivierungsreagenzien durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 13** zusammengefasst. Die Aktivierungsreagenzien Borsäure, *iso*-Butylchloroformiat (IBCF), 2-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluroniumhexafluorophosphat (HBTU) und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*O*-(*N*-succinimidyl)uroniumtetrafluorborat (TSTU) führten dabei nicht zu einer Substitution von Stärke mit dem gewünschten Laurinsäurerest. Durch Zugabe von Triethylamin (TEA) als Base konnte mit IBCF eine Derivatisierung bis zu einem DS von 0,49 nach 16 h Reaktionszeit erzielt werden. Jedoch trat hier auch die Bildung des *iso*-Butylstärkecarbonates auf. Mit (4-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholiniumtetrafluorborat wurde eine Veresterung bis zu einem DS von 0,20 erreicht. Diphenylphosphorylchlorid lieferte Stärkelaurate mit DS-Werten bis 0,21. Dabei wurde zusätzlich der Stärkeester der Hypophosphorigen Säure gebildet und damit ein in diesem Falle unerwünschter Substituent eingeführt. TMU/OxCl₂ reagiert analog dem bereits beschriebenen System aus DMF/OxCl₂ und führte in den durchgeführten Versuchen zu einer Veresterung bis zu DS-Werten von 1,45. Erstaunlich ist

hier, dass die Reaktion bereits nach drei Stunden Reaktionszeit abgeschlossen ist, da mit weiterer Verlängerung der Reaktionszeit kein höherer DS-Wert zugänglich war. Beim ent-

Tabelle 13: Ergebnisse der Synthesen von Stärkelaurat in DMAc/LiCl durch Umsetzung mit einem dreifachen Überschuss an *in situ*-aktivierter Laurinsäure bezogen auf die Anhydroglucoseeinheit bei 60 °C (alternative Aktivierungsreagenzien).

Probe	Bedingungen		Produkteigenschaften			
	Aktivierung	t [h]	Ausbeute [%]	DS _{Laurat}	Effizienz [%]	Schmelzbereich [°C]
SL47	TMU/OxCl ₂	1	76	0,82	27	170-185
SL48	TMU/OxCl ₂	3	97	1,45	48	135-150
SL49	TMU/OxCl ₂	6	92	1,45	48	125-140
SL50	TMU/OxCl ₂	16	92	1,45	48	140-155
SL51	Borsäure	3	93	0,00	0	-
SL52	Borsäure	6	92	0,00	0	-
SL53	Borsäure	16	92	0,00	0	-
SL54	IBCF	3	100	0,00	0	-
SL55	IBCF	6	71	0,00	0	-
SL56	IBCF	16	43	0,00	0	-
SL57	IBCF/TEA	3	100	0,00	0	-
SL58	IBCF/TEA	6	90	0,21	7	-
SL59	IBCF/TEA	16	96	0,49	16	-
SL60	HBTU	3	44	0,00	0	-
SL61	HBTU	6	40	0,00	0	-
SL62	HBTU	16	97	0,00	0	-
SL63	TSTU	3	96	0,00	0	-
SL64	TSTU	6	100	0,00	0	-
SL65	TSTU	16	94	0,00	0	-
SL66	DMTMMBF ₄	3	85	0,00	0	-
SL67	DMTMMBF ₄	6	100	0,06	2	-
SL68	DMTMMBF ₄	16	51	0,20	7	-
SL69	DPPCI	3	100	0,04	1	-
SL70	DPPCI	6	85	0,11	4	-
SL71	DPPCI	16	72	0,21	7	-

TMU/OxCl₂ – *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff und Oxalylchlorid, IBCF – Isobutylchloroformiat, TEA – Triethylamin, HBTU - 2-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluroniumhexafluorophosphat, TSTU - *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*O*-(*N*-succinimidyl)uroniumtetrafluoroborat, DMTMMBF₄ - (4-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium-tetrafluoroborat, DPPCI – Diphenylphosphorylchlorid

sprechenden Pendant mit DMF/OxCl₂ war bis 16 h noch eine Erhöhung des DS-Wertes durch Variation der Reaktionszeit möglich. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass die Reaktion bei 60 °C anstatt bei Raumtemperatur durchgeführt wird, wodurch eine Beschleunigung der Reaktion bewirkt wird. Interessant ist unter diesen Umständen auch, dass bei der Reaktion mit TMU/OxCl₂ keine 6-Desoxy-6-chlorostärke gebildet wird, was jedoch bei der Umsetzung mit DMF/OxCl₂ geschieht.

Von allen alternativen Aktivierungsreagenzien war ausschließlich TMU/OxCl₂ dazu in der Lage, Stärkelaurate zu erschließen, die hoch genug substituiert waren, um thermoplastische Eigenschaften zu besitzen. Alle anderen alternativen Aktivierungsreagenzien sind unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht geeignet, um schmelzbare Stärkefettsäureester zu generieren.

Durch die homogene Reaktion von Stärke mit *in situ*-aktivierter Laurinsäure in DMAc/LiCl konnten Stärkelaurate im DS-Bereich von 0,68 bis 2,13 erhalten werden. Bei gleichen Reaktionsbedingungen generieren die Aktivierungen mit Iminiumchlorid, gewonnen aus DMF/Oxalylchlorid oder Tosylchlorid die am höchsten substituierten Stärkefettsäureester. Die dabei entstehenden reaktivsten Intermediate führen auch zu Nebenreaktionen und sind geeignet, um parallel einen zweiten Substituenten, 6-Desoxy-6-chloro- oder Acetatgruppen, einzuführen. Der Schmelzbereich ist abhängig vom jeweils gewählten Aktivierungsreagens, da dadurch sowohl der DS als auch der DP_n beeinflusst werden. Zusätzlich kann in Abhängigkeit vom gewählten Aktivierungsreagens eine Regioselektivität der Stärkefettsäureester erhalten werden. Dabei führen die meisten Methoden zu einer bevorzugten Veresterung an Position 6 der AGE, wohingegen CDI eine Regioselektivität für Position 2 bietet. Die erhaltenen schmelzbaren Stärkeester sind für eine Anwendung als biobasiertes und potenziell bioabbaubares Schmelzklebstoffbasispolymer prinzipiell geeignet.

Die durch CDI angesteuerte Regioselektivität ist ungewöhnlich, da die sterisch weniger gehinderte primäre Hydroxylgruppe an Position 6 der AGE meist vor den sekundären an den Positionen 2 und 3 reagiert. Ester sekundärer Hydroxylgruppen sind durch eben diese sterische Hinderung stabiler gegen Solvolyse, was nach der Aufarbeitung der Proben verbleibende Estergruppen an Position 2 nach Reaktion mit dem Lösungs- oder Waschmedium erklären würde. Jedoch würde dies auch bei allen anderen Aktivierungsreagenzien auftreten, was nicht der Fall ist. Der Umstand, dass Cellulose in einem eigens dafür durchgeführten Versuch unter gleichen Bedingungen (DMAc/LiCl als Lösungsmittel, 60 °C) bei der Reaktion mit Laurinsäure und CDI ein bevorzugt in Position 6 verestertes Derivat ergibt, lässt den Schluss zu, dass der von der Art der glykosidischen Bindung abhängige Lösungszustand hier eine Rolle spielt. Dieser kann jedoch nicht direkt untersucht werden. Stärke ist dafür bekannt, in wässriger Lösung Helices zu bilden. Der Helixbildungsversuch wurde unter Beachtung der Konzentrationen von Stärke, Iod und Lithiumiodid in DMAc durchgeführt. Nach der Farbentwicklung war jedoch kein Unterschied zur Referenzlösung aus Iod und Lithiumiodid in DMAc erkennbar. Die Helixbildung und damit

eventuell bevorzugt reaktive Gruppen können also in DMAc nicht bestätigt werden. In der Literatur und in eigenen Arbeiten wurde zudem gefunden, dass Carbonsäureimidazole, die auch bei der Aktivierung einer Carbonsäure mit CDI entstehen, die Position 2 der Stärke-AGE bevorzugt verestern, wenn polar aprotische Lösungsmittel wie DMSO, DMAc/LiCl oder DMF/LiCl verwendet werden.^[185, 196, 197, 209, 242] Wird hingegen Stärke in geschmolzenem Imidazol mit Carbonsäureimidazoliden umgesetzt, besteht eine Regioselektivität für die Position 6 der AGE.^[196, 243] Möglicherweise besteht in polar aprotischen Lösungsmitteln eine Form der Präpositionierung über Wasserstoffbrücken oder Ähnliches, was die Verfügbarkeit der Carbonsäureimidazole an Position 2 der AGE verbessert. In geschmolzenem Imidazol könnte eben diese Koordination durch im hohen Überschuss vorhandenes Imidazol bereits gesättigt sein, was die Regioselektivität an Position 6 durch kinetische Bevorzugung erklären würde. Eine entsprechende Wechselwirkung war im FTIR und im ¹H- bzw. ¹³C-NMR nicht erkennbar. Ein diffusionskontrolliertes NMR-Experiment (DOSY, **Abbildung 30**) zeigt, dass alle Komponenten im untersuchten System aus Stärke, DMAc/LiCl und Laurinsäureimidazolid unterschiedliche Diffusionskonstanten aufweisen und daher nicht koordiniert sind. Durch die Reaktion von Stärke mit Laurinsäurepyrrolid in DMAc/LiCl sollte geprüft werden, ob sich hier eine andere Regioselektivität ergibt oder eine statistische Verteilung der Substituenten innerhalb der AGE vorliegt. Der Versuch war wegen der zu geringen Reaktivität des Laurinsäurepyrrolids nicht erfolgreich. So konnte keine abschließende Erklärung für die Regioselektivität von Stärke mit Carbonsäureimidazoliden gefunden werden.

3.4. Heterogene Darstellung von Stärkelaurat in DMAc

3.4.1. Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Stärkelaurate*

Um die in Abschnitt 3.3.1. beschriebene homogene Synthese von Stärkefettsäureestern durch Umsetzung von Stärke mit Säurechlorid in DMAc/LiCl weiter zu vereinfachen, wurden Experimente ohne die Zugabe von Lithiumchlorid durchgeführt (**Abbildung 31**). Die Reaktion wäre damit heterogen und daher mit niedrigeren Kosten, einer leichteren Aufarbeitung und einer ebenso einfacheren Entsorgung bzw. Wiederverwendbarkeit des Reaktionsmediums verbunden. Allerdings unterscheiden sich die Eigenschaften heterogen dargestellter Polysaccharidderivate meist von denen homogen synthetisierter, da hier eine andere Verteilung der Substituenten innerhalb der AGE sowie entlang der Polymerkette erfolgt.^[203]

Stärke wurde bei 120 °C in DMAc suspendiert und mit drei Mol Laurinsäurechlorid pro Mol AGE versetzt. Überraschend entstand aus der Suspension innerhalb von ca. 30 Sekunden eine klare Lösung, die auch bis zum Abbruch der Reaktion bestehen blieb. Die Lösung ent-

*Dieses Unterkapitel beruht auf der Publikation *Studies About the Acylation of Starch in Dipolar Aprotic Solvents* von S. Blohm und T. Heinze, veröffentlicht in *Starch – Stärke* **2019**, 71, 1900053.

stand im Falle der Verwendung von Pyridin sowie ohne Base. Wurde dagegen Triethylamin als Base verwendet, blieb das Reaktionsgemisch heterogen bis zum Abbruch der Reaktion.

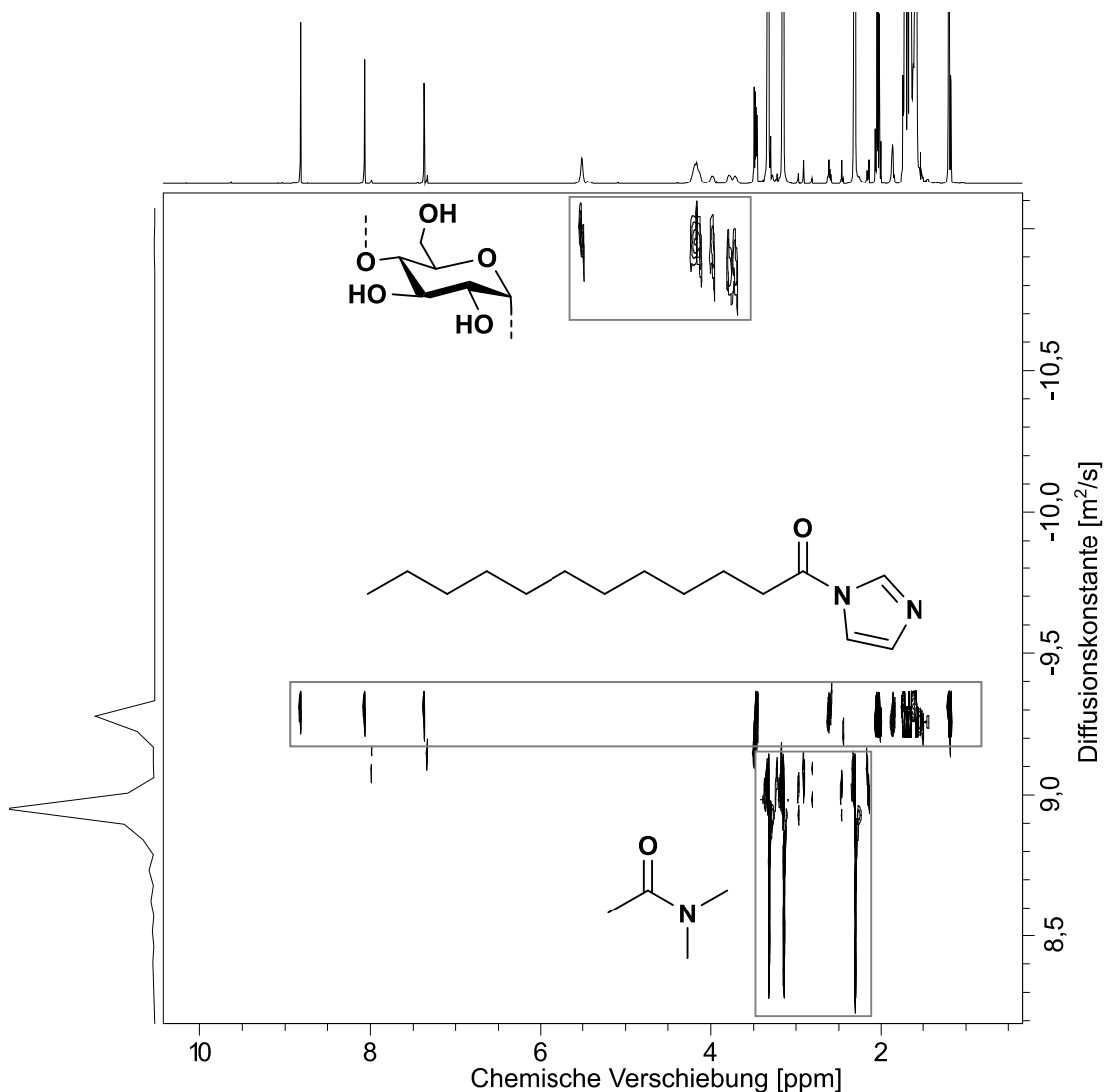


Abbildung 30: Diffusionsaufgelöstes Spektrum (DOSY) einer Mischung von Stärke und Laurinsäureimidazol in DMAc/LiCl.

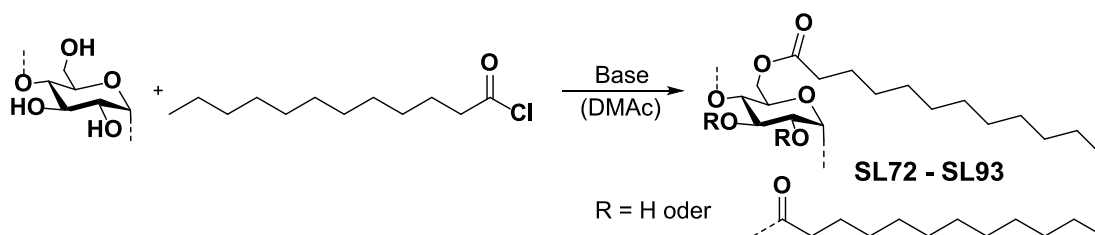


Abbildung 31: Schema der heterogenen Reaktion von Stärke mit Laurinsäurechlorid in DMAc.

Die auf diese Weise in guten bis quantitativen Ausbeuten erhaltenen Stärkeester sind in **Tabelle 14** zusammengefasst. Die Verwendung von Pyridin als Base führte auch hier zu den höchsten DS-Werten (Vergleich Abschnitt **3.3.1.**) bis zu 2,33. Die katalytische Wirkung von Pyridin wurde in Abschnitt **3.3.1.** bereits diskutiert. Weiterhin konnte hier eine homogene Reaktionsumgebung beobachtet werden, was zur besseren Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen für die Reagenzien führt. Die Nutzung von Triethylamin als Base bedingte Produkte mit niedrigeren DS-Werten von bis zu 1,98. Dabei blieb die Reaktionsmischung heterogen. Ohne Base ist auch hier ein maximaler DS von 2 erreichbar (Vergleich Abschnitt **3.3.1.**). Die Reaktionszeit konnte nicht auf über drei Stunden ausgedehnt werden, da bei sechs bzw. 16 Stunden die Fällung des Polymers nicht mehr gelang. Vermutlich war der Polymerabbau unter diesen Umständen sehr stark und es blieben nur lösliche Oligomere vom Polysaccharid zurück, die während der Aufarbeitung entfernt wurden.

Um mildere Reaktionsbedingungen zu erreichen, wurden alle Versuche bei 80 °C durchgeführt. Bei der Verwendung von Pyridin als Base war keine Verringerung der erhaltenen DS-Werte zu verzeichnen, wohingegen die DS-Werte bei Nutzung von Triethylamin deutlich abnahmen und auf Werte unter 0,80 beschränkt waren. Auch hier blieb die Reaktionsmischung bei der Verwendung von Triethylamin heterogen. Im Gegensatz dazu bildete sich mit Pyridin bzw. ohne Base eine Lösung, wobei dieser Prozess wenige Minuten in Anspruch nahm. Diese Verzögerung ist auf die geringere Temperatur und die damit einhergehende Verringerung der Löslichkeit sowie die geringere Reaktionsgeschwindigkeit zum Stärkefettsäureester zurückzuführen (siehe Abschnitt **3.4.2.**). Ohne Base konnten hier erstmals DS-Werte von bis zu 2,29 erhalten werden. Bei der niedrigeren Temperatur war der Polymerabbau weniger ausgeprägt und es konnten auch Produkte bei langen Reaktionszeiten gewonnen werden, welche die höheren DS-Werte aufwiesen.

Die erhaltenen Produkte wurden per FTIR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die entsprechenden Spektren sind in **Abbildung 32** und **Abbildung 33** zu sehen. Die Zuordnung der IR-Banden ist in **Tabelle 15** zusammengefasst. Darin sind alle für Polysaccharide typischen Signalen vorhanden. Weiterhin beweist vor allem die dominante Schwingungsbande gesättigter Carbonsäureester bei 1747 cm⁻¹ die Umsetzung zum Ester. Die im Vergleich zum Stärkespektrum niedrige Intensität der Schwingungsbanden für Hydroxylgruppen um 3560 cm⁻¹ zeigt den hohen Substitutionsgrad der Probe an. Dafür spricht auch die hohe Intensität der Banden der Methylen- und Methylgruppen bei 2956 cm⁻¹, 2925 cm⁻¹ und 2854 cm⁻¹.

Das ¹³C-NMR-Spektrum ist typisch für Stärkefettsäureester. Bei 95,75 ppm erscheint das Signal des Kohlenstoffatoms an Position 1 der AGE in Nachbarschaft zu einer mit einem elektronenziehenden Rest substituierten Position 2. Im Bereich 72 ppm bis 69 ppm liegen die Signale der Kohlenstoffatome 4, 3, 2 und 5 sowie der veresterten Positionen 3 und 2 der AGE. Das Signal bei 62,16 ppm kann der veresterten Position 6 zugeordnet werden. Bei 34,21 ppm,

Tabelle 14: Ergebnisse der Synthesen von Stärkelaurat in DMAc unter Verwendung eines dreifachen Überschusses an Lauroylchlorid und Base bezogen auf die Anhydroglucoseeinheit.

Probe	Bedingungen			Produkteigenschaften				
	T [°C]	Base	t [h]	Ausbeute [%]	DS _{Laurat}	Effizienz [%]	DP _n	Schmelz- bereich [°C]
SL72	120	Pyridin	3	99	2,20	73	n. b.	90-105
SL73	120	Pyridin	6	98	2,33	78	n. b.	80-95
SL74	120	Pyridin	16	97	2,29	76	208	80-95
SL75	120	TEA	3	86	1,56	52	n. b.	140-155
SL76	120	TEA	6	67	1,98	66	n. b.	95-110
SL77	120	TEA	16	86	1,84	61	93	100-115
SL78	120	-	30 sec	90	1,44	48	91	130-145
SL79	120	-	3	96	2,02	67	120	85-95
SL80	120	-	3	78	1,89	63	119	75-90
SL81	80	Pyridin	3	85	2,26	75	n. b.	170-185
SL82	80	Pyridin	6	93	2,34	78	n. b.	165-180
SL83	80	Pyridin	16	100	2,15	72	253	150-165
SL84	80	TEA	3	94	0,63	21	n. b.	b)
SL85	80	TEA	6	100	0,75	25	n. b.	b)
SL86	80	TEA	16	87	0,78	25	80	b)
SL87	80	TEA ^{a)}	16	93	1,85	62	203	130-145
SL88	80	-	3	100	1,72	57	n. b.	160-175
SL89	80	-	6	94	2,24	75	n. b.	150-165
SL90	80	-	16	95	2,29	76	245	130-145
SL91	80	Pyridin: TEA 1:5	3	91	1,12	37	n. b.	185-200
SL92	80	Pyridin: TEA 1:1	3	95	1,97	66	n. b.	165-180
SL93	80	Pyridin: TEA 5:1	3	95	2,17	72	n. b.	175-190

TEA – Triethylamin, ^{a)} Hier wurden sechs Äquivalente Base verwendet. ^{b)} Vom Produkt konnte bis 200 °C keine Schmelze erhalten werden. Es trat jedoch auch keine Zersetzung ein.

32,07 ppm, 29,70 ppm, 25,00 ppm, 22,83 ppm und 14,23 ppm sind die Signale des aliphatischen Fettsäurerestes zu sehen. Im Carbonylbereich des Spektrums fällt auf, dass neben dem erwarteten Signal für das Carbonylkohlenstoffatom des Stärkefettsäureesters bei

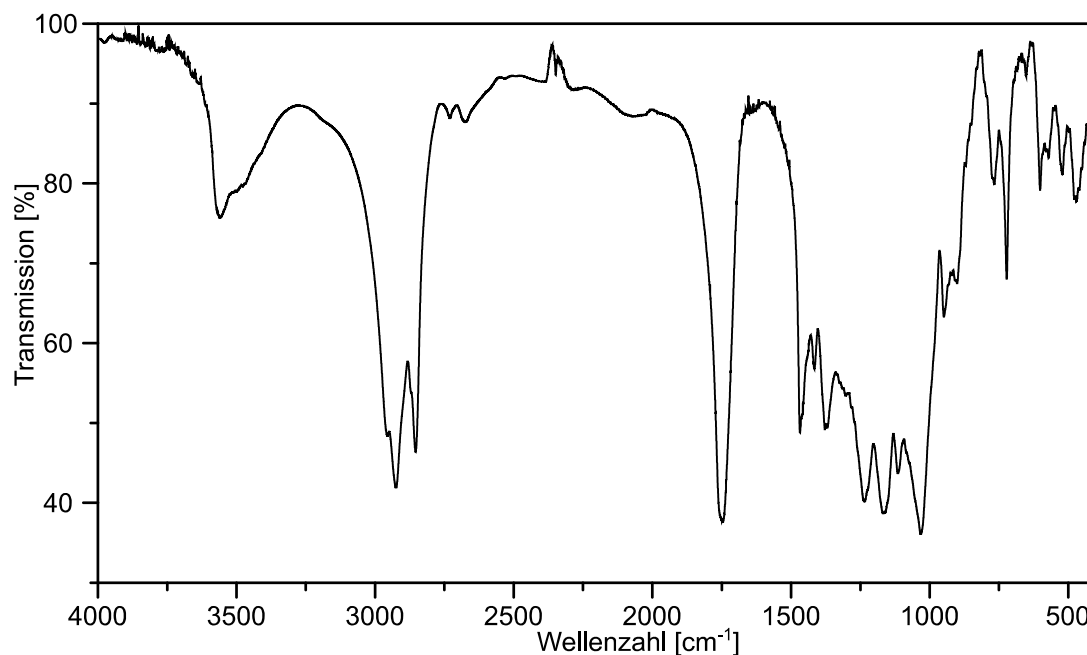


Abbildung 32: FTIR-Spektrum (KBr, Auflösung: 1 cm^{-1} , Mittelwert aus 64 Messungen) von **SL79** (Stärkeacetatlaurat $\text{DS}_{\text{Laurat}} = 2,02$).

173,34 ppm auch zwei weitere Carbonylkohlenstoffsignale bei 170,69 ppm und 169,67 ppm erscheinen. Auch bei 20,90 ppm wurde ein zusätzliches Signal detektiert. Wie in Abschnitt 3.3.1. bereits beschrieben, passen die chemischen Verschiebungen dieser Signale zur Estercarbonylfunktion sowie zur Methylgruppe von Stärkeacetat. Die Aufklärung der unerwarteten Einführung dieses zweiten Substituenten ist Gegenstand des Abschnittes 3.4.2. Die Bestimmung des $\text{DS}_{\text{Laurat}}$ wurde durch Verwendung der durch Elementaranalyse erhaltenen Kohlenstoffmassenanteile am Produkt vorgenommen. Die Inkorporation weiterer Substituenten in nicht quantifizierbarem Ausmaß determiniert hier einen Fehler in der Methode. Im Anhang wird dieser Fehler diskutiert (**Abbildung 59** und **Abbildung 60**) und quantifiziert. Hier soll nur gesagt werden, dass die daraus entstehende Abweichung vom wahren DS-Wert nicht signifikant ist.

Alle erhaltenen Produkte, die einen DS größer als 0,80 aufwiesen, zeigten thermoplastisches Verhalten. Dabei ist der Schmelzbereich abhängig vom DS und vom DP_n . Mit steigendem DS wird der Schmelzbereich zu niedrigeren Temperaturen verschoben, was mit der zunehmenden Unterbrechung der intra- und intermolekularen Wasserstoffbindungen in Stärke zu erklären ist. Diese sind für die schlechte Löslichkeit und die fehlende Thermoplastizität von Polysacchariden verantwortlich. Wird das Polymer während der Reaktion durch sauer katalysierte Hydrolyse der glykosidischen Bindungen abgebaut, wird auch dadurch ein niedrigerer Schmelzpunkt erreicht.^[237, 238] Besonders ausgeprägt sieht man diesen Effekt beim Vergleich der mit Pyridin als Base hergestellten Proben bei 120 °C und 80 °C. Durch die ver-

Tabelle 15: Zuordnung der Signale im FTIR-Spektrum von Stärkelaurat **SL79**.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Signalzuordnung
3560, breit	$\nu(\text{O-H, intra- und intermolekular})$
2956	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2925	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2854	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1747	$\nu(\text{C=O})$
1468	$\nu_{\text{s}}(\text{Pyranring}), \delta(\text{O-H})$
1416	$\delta(\text{CH}_2)$
1378	$\delta(\text{C-H})$
1235	$\delta(\text{O-H})$
1169	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$
1115	$\nu_{\text{as}}(\text{Pyranring})$
1032	$\nu(\text{C-O})$
949	$\nu(\text{C-O})$
901	$\nu(\text{Pyranring})$

ν_{s} – symmetrische Streckschwingung, ν_{as} – asymmetrische Streckschwingung,
 δ – Deformationsschwingung in der Molekülebene

ringerte Temperatur wird der Polymerabbau drastisch verlangsamt, die DS-Werte bleiben aber nahezu konstant. Bei vergleichbarem DS sind hier Schmelzpunktdifferenzen von ca. 80 °C zu beobachten. Dem gleichen Trend folgen auch die Ergebnisse der Reaktionen ohne Base, welche, genau wie die Proben mit Pyridin, in einer homogen verlaufenden Reaktion entstanden sind. Die bei 80 °C mit Triethylamin erhaltenen Produkte weisen zu niedrige DS-Werte auf und schmelzen daher nicht im untersuchten Bereich. Wie bereits im Abschnitt 3.3.1. beschrieben, sind auch hier die gemessenen DP_n-Werte erstaunlich niedrig. Das wirft die Frage auf, warum Triethylamin seiner Funktion als Abfangreagens für entstehenden Chlorwasserstoff nicht nachkommen kann. Auch auf diese Frage soll im nächsten Abschnitt eingegangen werden.

3.4.2. Untersuchungen zum Reaktionsverlauf*

Zunächst überraschte die plötzlich auftretende Lösung von Stärke während der heterogen begonnenen Reaktion mit Laurinsäurechlorid in DMAc. Für diesen unerwarteten Effekt sind drei Erklärungen denkbar:

*Dieses Unterkapitel beruht auf der Publikation *Studies About the Acylation of Starch in Dipolar Aprotic Solvents* von S. Blohm und T. Heinze, veröffentlicht in *Starch – Stärke* **2019**, 71, 1900053.

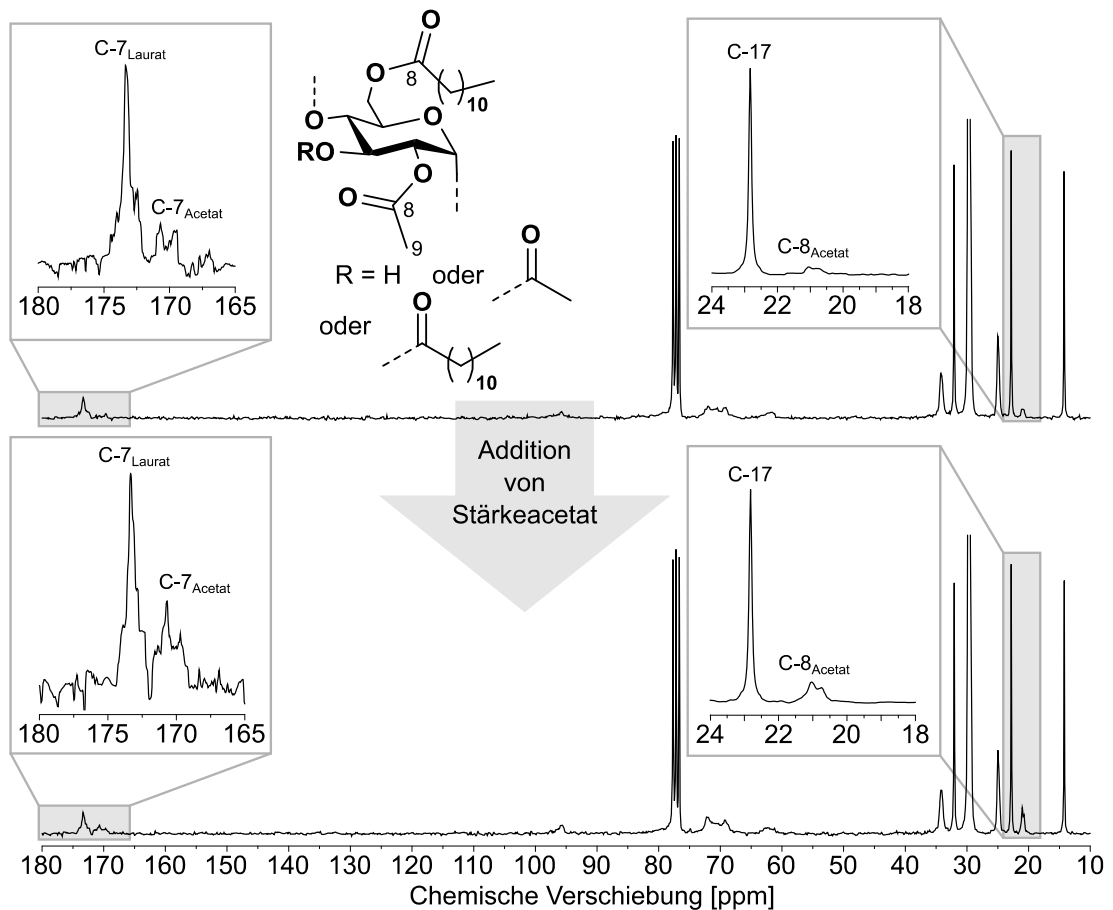


Abbildung 33: ^{13}C -NMR-Spektren (100,61 MHz, 297 K, CDCl_3) von Stärkeacetatlaurat (SL79) vor (oben) und nach (unten) Zugabe von Stärkeacetat zur Überprüfung der Zugehörigkeit der Fremdsignale.

1. Durch teilweise erfolgreiche Reaktion von Laurinsäurechlorid mit der Stärkekornoberfläche entsteht Chlorwasserstoff, welcher die Hydrolyse der glykosidischen Bindung und damit den Abbau des Polymers katalysiert. Stärke geringer Molmasse löst sich laut eigenem Versuch in DMAc.
2. Durch die bereits genannte Reaktion an der Kornoberfläche entsteht Chlorwasserstoff, welcher in DMAc dissoziiert. Chloridionen unterbrechen die Wasserstoffbrückenbindungen im Polysaccharid und ermöglichen so dessen Löslichkeit. Diese Wirkung wird z. B. im Lösungsmittelsystem DMAc/LiCl genutzt.^[244]
3. Die an der Kornoberfläche ablaufende Reaktion zum Stärkeester ermöglicht die Lösung dieser Schicht in DMAc, wodurch die nächste Schicht für das Laurinsäurechlorid zugänglich wird. Dieser Vorgang wiederholt sich bis zur Lösung des Kornes.

Zur Überprüfung der ersten These wurde eine Stärkesuspension analog den vorher angewandten Reaktionsbedingungen bei 120 °C in DMAc vorgelegt. Extern durch die Reaktion von CaCl_2 und konzentrierte Schwefelsäure dargestelltes Chlorwasserstoffgas

wurde in die Suspension eingeleitet. Nach ca. 30 Minuten bildete sich eine für das bloße Auge klare Stärkelösung, die in **Abbildung 34** gezeigt ist. Nach Fällung und Aufarbeitung analog der Reaktion von Stärke mit Laurinsäurechlorid wurde Stärke mit einem DP_n von 14 erhalten. Durch Elementaranalyse konnte die Verunreinigung mit Stickstoff und Chlor ausgeschlossen werden. Die Probe löste sich ohne Vorbehandlung in DMAc. Diese Beobachtung zeigt, dass bei kurzen Stärkekettchen keine Chloridionen als Löslichkeitsvermittler notwendig sind.

Probe **SL78** wurde nach eintretender Lösung, also nach etwa 30 Sekunden, sofort mit Eiswasser gekühlt, gefällt und aufgearbeitet. Dabei wurde ein Stärkelaurat mit einem DS von 1,44 und einem DP_n von 91 erhalten. Eine Derivatisierung findet daher statt. Beeindruckend ist hier die Reaktionsgeschwindigkeit. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl der sauer katalysierte Polymerabbau als auch die Derivatisierung der Stärke zur Löslichkeit in DMAc beitragen. Es kann davon ausgegangen werden, dass beide Effekte an der beobachteten Lösung der Stärkekörner einen Anteil haben.



Abbildung 34: Lösung von Stärke in DMAc nach Einleiten von Chlorwasserstoff.

Neben der unerwarteten Löslichkeit ist auch die Entstehung der bereits in den Abschnitten **3.3.1.** und **3.4.1.** erwähnten Fremdsignale in den ^{13}C -NMR-Spektren von Interesse. Die Signale ließen sich auch durch wiederholtes Umfällen der Proben nicht entfernen, was bedeutet, dass die verursachende Gruppe an das Polymer gebunden ist. Die chemischen Verschiebungen dieser Signale stimmten mit den Carbonylkohlenstoffatomen sowie den Methylkohlenstoffatomen von Stärkeacetaten überein. Zur abschließenden Überprüfung dieser Theorie wurde zum Derivat **SL79**, welches diese Fremdsignale aufweist, Stärkeacetat hinzugefügt und die daraus resultierende Probe unter den gleichen Umständen erneut mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Der Vergleich beider Spektren ist in **Abbildung 33**

aufgezeigt. Es ist erkennbar, dass nach der Zugabe der Vergleichssubstanz die relative Intensität der vermeintlichen Acetatsignale ansteigt, während die chemische Verschiebung konstant bleibt. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei dem unerwartet eingeführten Zweitsubstituenten tatsächlich um Acetatgruppen handelt. Eine Untersuchung der eingesetzten Reagenzien Stärke, Laurinsäurechlorid und DMAc per ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie konnte schnell deren Verunreinigung mit z. B. Acetylchlorid ausschließen. Die Umsetzung von Stärke mit Laurinsäurechlorid in DMF/LiCl (**Abbildung 35**) führte zu reinen und schmelzbaren Stärkelauraten ohne Acetatsubstituenten (**Tabelle 16**). Das FTIR-Spektrum des so erhaltenen Stärkelaurates **SL94** (**Abbildung 36** und **Tabelle 17**) unterscheidet sich nicht von dem gezeigten Spektrum des Stärkeacetatlaurates **SL79** (**Abbildung 36**). Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **SL94** (**Abbildung 37**) sind jedoch die typischen Acetatsignale nicht vorhanden. Daher liegt es nahe, dass DMAc nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Acylüberträger an der Reaktion beteiligt ist.

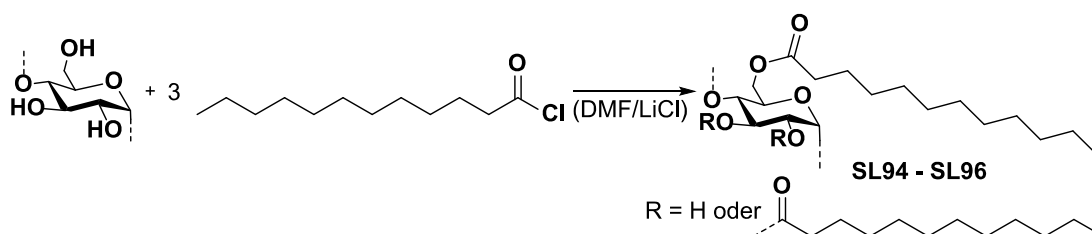


Abbildung 35: Schema zur Reaktion von Stärke mit Laurinsäurechlorid in DMF/LiCl.

Tabelle 16: Ergebnisse der Stärkelauratsynthese in DMF/LiCl unter Verwendung von drei Mol Laurylchlorid pro Mol AGE ohne Base bei 120 °C.

Probe	t [h]	Produkteigenschaften				
		Ausbeute [%]	$\text{DS}_{\text{Laurat}}$	Effizienz [%]	DP_n	Schmelzbereich [°C]
SL94	3	74	2,21	74	n. b.	85-95
SL95	6	65	1,94	65	n. b.	90-105
SL96	16	79	1,67	56	72	85-100

Unter Berücksichtigung der Erkenntnis, dass DMAc aktiv an der Reaktion beteiligt ist, wurde der in **Abbildung 38** postulierte Mechanismus für die Entstehung von Stärkeacetat während der Reaktion von Stärke mit Laurinsäurechlorid in DMAc entwickelt. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Carbonylgruppe des Laurinsäurechlorides nukleophil vom Sauerstoffatom des mesomeriestabilisierten DMAc angegriffen wird, wodurch es zur Bildung einer *O*-Acyl-*N,N*-dimethylacetiminiumchlorid-Spezies (ADMACl) kommt. Diese kann wie erwartet von einem Alkohol nukleophil am Estercarbonylkohlenstoffatom angegriffen werden und es entsteht die jeweilige Acylstärke unter Rückbildung des DMAc. Wird die ADMACl-

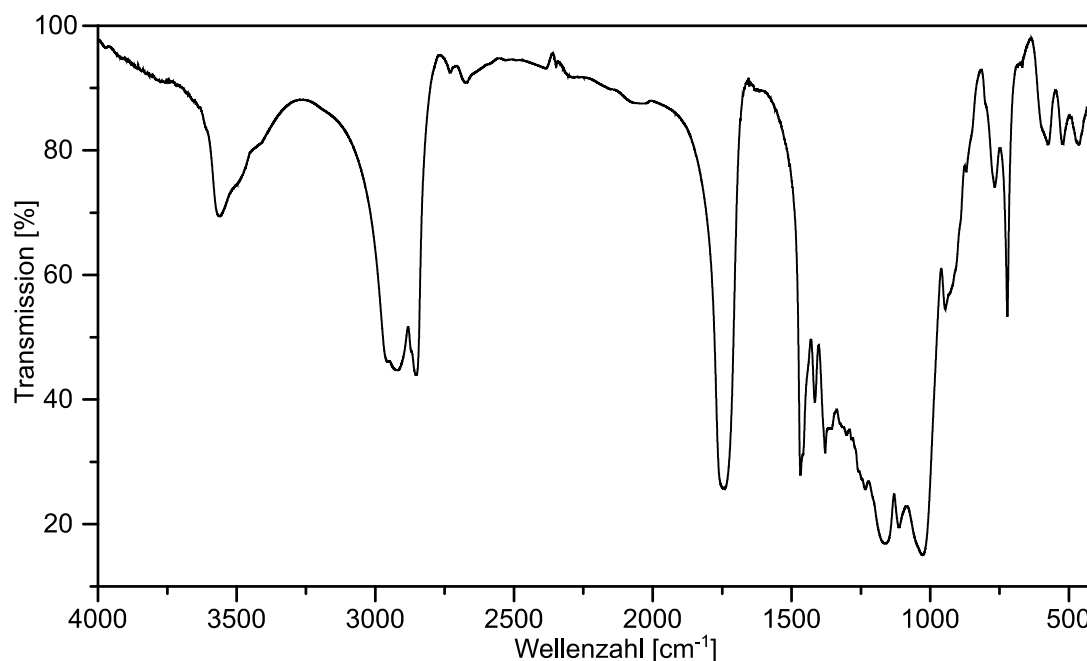


Abbildung 36: FTIR-Spektrum (KBr, Auflösung: 1 cm^{-1} , Mittelwert aus 64 Messungen) von **SL94** (Stärkelaurat DS = 2,21).

Tabelle 17: Zuordnung der Signale im FTIR-Spektrum von **SL94** (Stärkelaurat DS = 2,21).

Wellenzahl [cm^{-1}]	Signalzuordnung
3562, breit	$\nu(\text{O-H, intra- und intermolekular})$
2957	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2923	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2854	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1745	$\nu(\text{C=O})$
1467	$\nu_{\text{s}}(\text{Pyranring}), \delta(\text{O-H})$
1416	$\delta(\text{CH}_2)$
1379	$\delta(\text{C-H})$
1235	$\delta(\text{O-H})$
1163	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$
1114	$\nu_{\text{as}}(\text{Pyranring})$
1029	$\nu(\text{C-O})$
946	$\nu(\text{C-O})$

ν_{s} – symmetrische Streckschwingung, ν_{as} – asymmetrische Streckschwingung,
 δ – Deformationsschwingung in der Molekülebene

Spezies jedoch am ebenfalls elektrophilen Iminiumcarbonylkohlenstoffatom angegriffen, entsteht ein Stärkedimethylacetiminiumcarboxylat, welches durch Hydrolyse zu Acetylstärke

und Dimethylammoniumcarboxylat umgesetzt wird. Das dafür notwendige Wasser findet sich in Spuren in fast jedem Lösungsmittel oder, wie hier, bei der wasserhaltigen Aufarbeitung. Ein vergleichbarer Mechanismus wurde auch für die Bildung von Celluloseacetat während der Reaktion von Cellulose mit *p*-Toluolsulfonylchlorid vorgeschlagen.^[241] Sulfonsäurechloride sind jedoch viel stärker elektrophil als Carbonsäurederivate und der hier gezeigte Mechanismus ist daher bisher noch nicht bekannt.

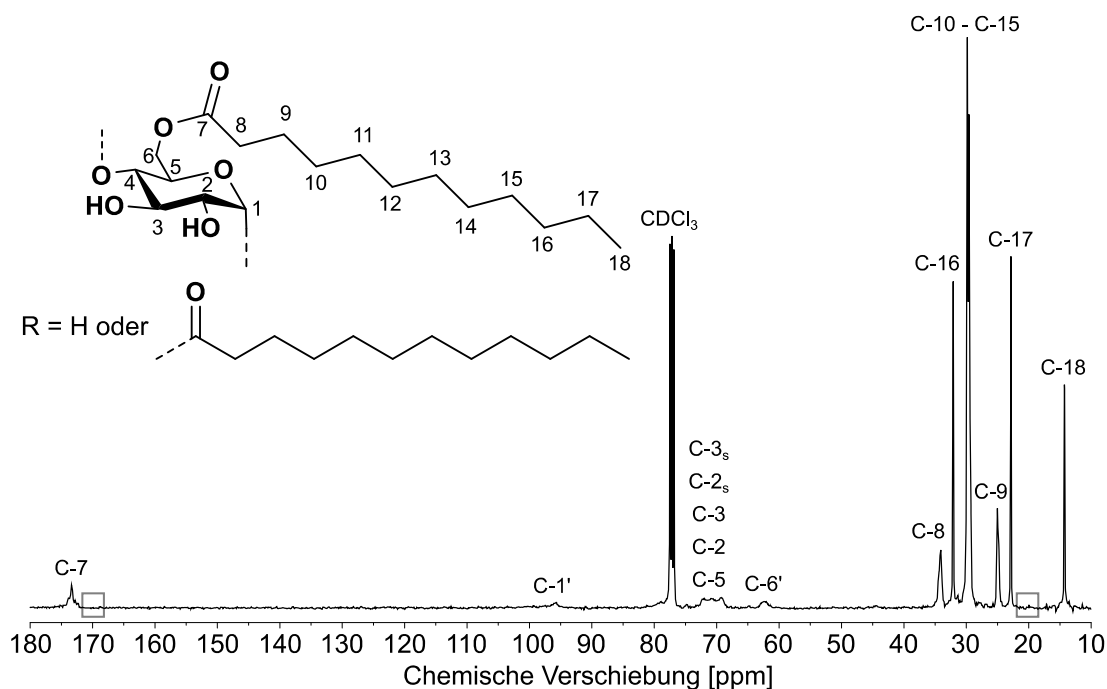


Abbildung 37: ^{13}C -NMR-Spektrum (100,64 MHz, 297 K, CDCl_3) von Stärkelaurat **SL94**, (DS = 2,21; synthetisiert in DMF/LiCl). Die grauen Rahmen zeigen die Bereiche an, in denen Acetatsignale zu erwarten wären.

Trotz der größeren Basenstärke verhinderte Triethylamin ($\text{pK}_b = 3,4$)^[245] den Polymerabbau in der betrachteten Reaktion nicht so effektiv wie Pyridin ($\text{pK}_b = 8,8$)^[245] jedoch wurde die Nebenreaktion zum Acetat inhibiert. Daher muss auch eine Beteiligung von Triethylamin im postulierten Mechanismus berücksichtigt werden. Die bereits erwähnte ADMACl-Spezies könnte durch Triethylamin nukleophil am Iminiumcarbonylkohlenstoffatom angegriffen werden, wodurch diese Position sowohl sterisch abgeschirmt als auch elektronisch stabilisiert würde. Dieser Mechanismus könnte auch erklären, warum die stärkere Base nicht zum Abfangen des entstehenden Chlorwasserstoffes zur Verfügung stand, wodurch die DP_n -Werte der mit Triethylamin hergestellten Derivate entsprechend niedriger waren als ihre in Anwesenheit von Pyridin hergestellten Pendanten.

Um den postulierten Mechanismus zu stützen, wurde eine Modellreaktion von Laurinsäurechlorid mit 1-Pentanol in DMAc unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie

zuvor die Reaktion mit Stärke (**Abbildung 39**). 1-Pentanol wurde gewählt, da es als kleinster niedermolekularer Alkohol einen Siedepunkt oberhalb der Reaktionstemperatur aufwies. Nach Extraktion der Reaktionsmischung und fraktionierter Destillation konnte das erwartete Produkt Laurinsäurepentylester isoliert werden. In einer zweiten Fraktion wurde aber auch Essigsäurepentylester gewonnen, welcher laut postuliertem Mechanismus ebenfalls zu erwarten war.

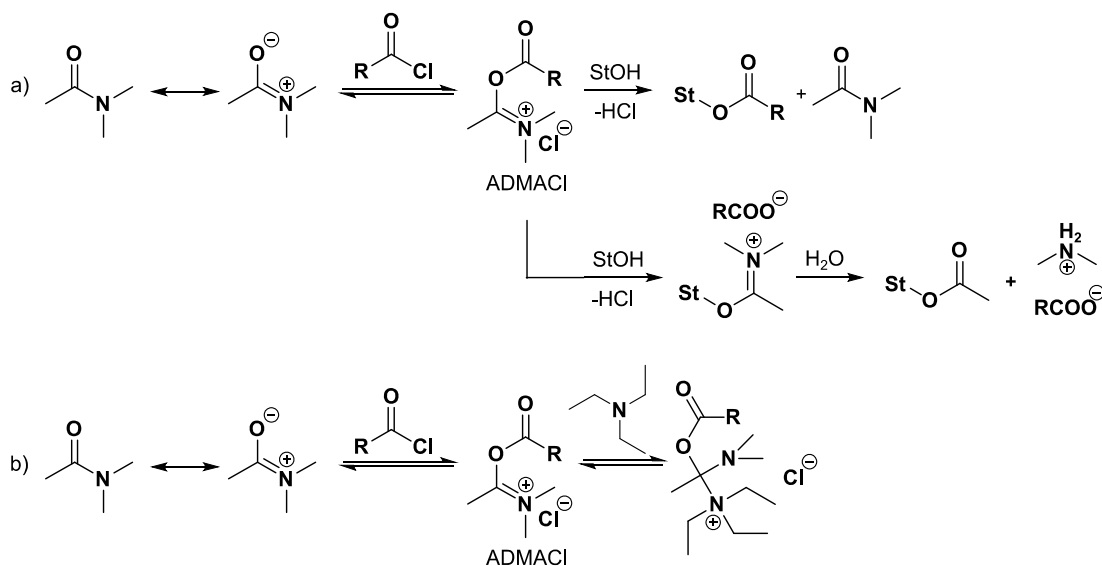


Abbildung 38: Postulierter Mechanismus für a) die Bildung von erwarteten Stärkeestern sowie Stärkeacetat durch Reaktion von *N,N*-Dimethylacetamid mit einem Carbonsäurechlorid und anschließender Reaktion mit Stärke in Gegenwart von Wasser und b) die Stabilisierung der reaktiven Zwischenstufe durch Triethylamin.

Indizien für das Auftreten der ADMACI-Spezies konnten durch FTIR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie gefunden werden (**Abbildung 40**). Das FTIR-Spektrum einer Mischung aus DMAc und Laurinsäurechlorid nach einstündigem Erhitzen auf 80 °C zeigt, dass die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande des Laurinsäurechlorides bei 1800 cm^{-1} beinahe vollständig verschwindet, wohingegen sich neue Signalschultern bei 1760 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} bilden, die den beiden Carbonylgruppenstretschwingungen der ADMACI-Spezies zugeordnet werden können. Mittels Massenspektrometrie konnten bei $m/z = 311$ und $m/z = 581$ das Molekülion mit Acetonitril bzw. ein Agglomerat aus zwei Molekülen mit einem eingeschlossenen Acetonitrilmolekül detektiert werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum einer für eine Stunde auf 80 °C erhitzten Mischung aus Laurinsäurechlorid und DMAc-*d*9 (**Abbildung 41**) zeigt neben den typischen Signalen für die Methylengruppen und die Methylgruppe der Laurinsäurespezies bei 1,33 ppm und 0,91 ppm auch drei gut separierte Triplets bei 3,08 ppm, 2,55 ppm und 2,27 ppm, deren kumulierte

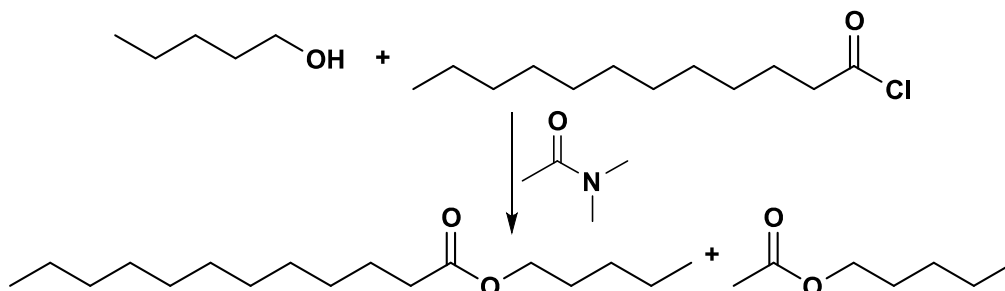


Abbildung 39: Schema für die Modellreaktion von 1-Pentanol mit Lauroylchlorid in *N,N*-Dimethylacetamid.

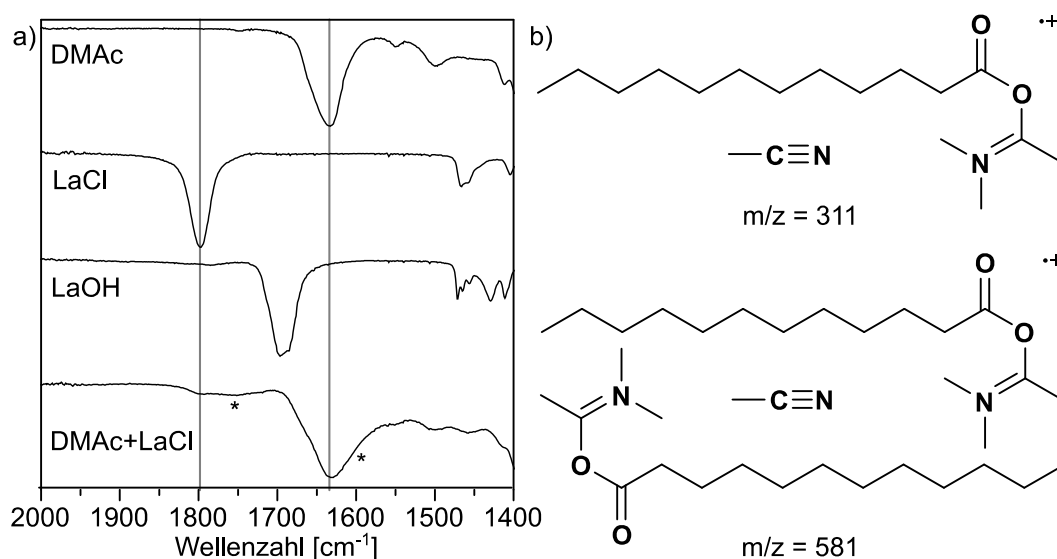


Abbildung 40: a) Ausschnitt der FTIR-Spektren (ATR, Auflösung: 2 cm^{-1} , Mittelwert aus 64 Messungen) von DMAC, Lauroylchlorid (LaCl), Laurinsäure (LaOH) sowie einer Mischung von DMAC und LaCl nach 1 h Rühren bei 80 °C und b) gefundene Molekülionen bei der Analyse im Massenspektrometer mit positiver Elektronensprayionisierung mit Acetonitril als Lösungsmittel.

Integrale einer Methylengruppe entsprechen. Diese Signale repräsentieren die α -Methylengruppen von Lauroylchlorid und Laurinsäure, welche durch Hydrolyse des Laurinsäurechlorides entsteht, aber auch die der postulierten ADMACI-Spezies. Auch die β -Methylengruppen der drei Verbindungen sind zu unterscheiden und befinden sich bei 1,74 ppm, 1,66 ppm und 1,61 ppm des Spektrums.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum der Mischung aus Laurinsäurechlorid und DMAC- d_9 findet man nach einstündigem Erhitzen auf 80 °C Hinweise auf die Entstehung des ADMACI. Neben den Signalen des Laurinsäurechlorides bei 174,32 ppm, 47,45 ppm, 28,84 ppm und 25,64 ppm sowie den Signalen der Laurinsäure bei 174,58 ppm, 34,53 ppm und 25,64 ppm repräsentieren die Signale bei 170,50 ppm, 35,38 ppm, 29,30 ppm und 24,77 ppm die

postulierte ADMACl-Spezies. Die Zuordnung der Signale gelang über zweidimensionale NMR-Experimente. Die entsprechenden Spektren und darin enthaltene Signalzuordnungen sind im Anhang in **Abbildung 61**, **Abbildung 62** und **Abbildung 63** aufgeführt.

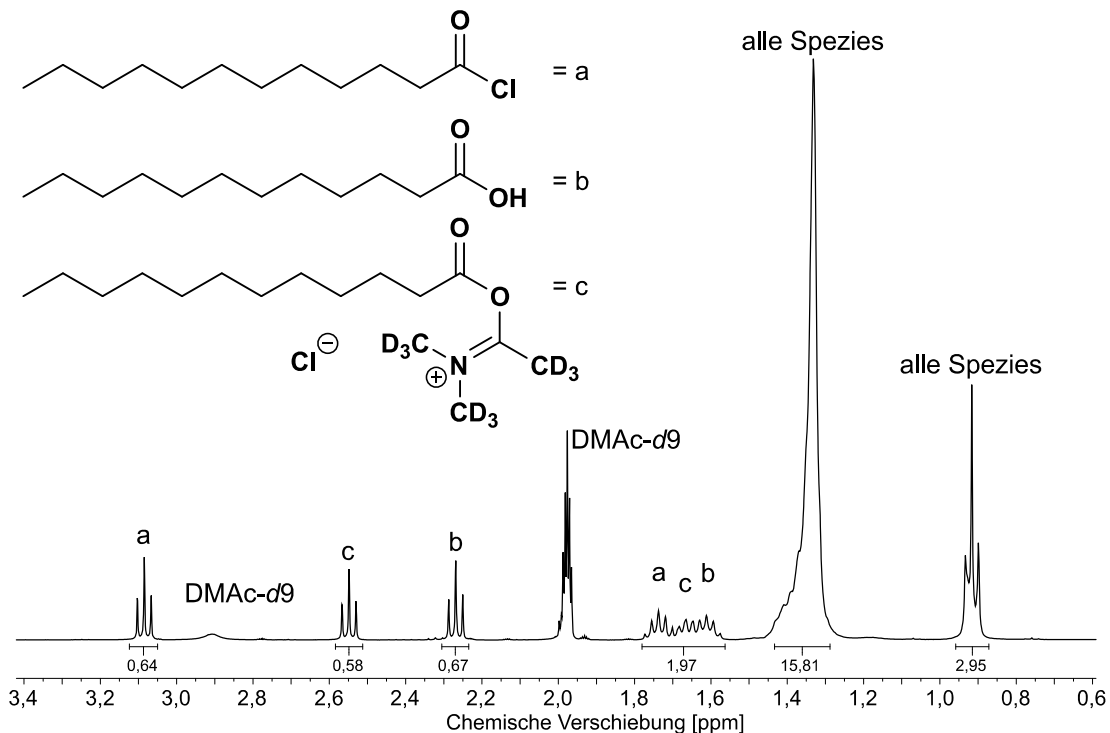


Abbildung 41: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum einer Mischung aus Lauroylchlorid und DMAC- d_9 nach einstündigem Erhitzen auf $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Alle erhaltenen Indizien weisen auf die Entstehung des postulierten ADMACl hin. Um die inhibierende Wirkung von Triethylamin auf das ADAMCl zu prüfen, wurden zwei separate Versuche durchgeführt. Dabei ging es darum, zu entscheiden, ob der stärker basische oder der stärker nukleophile Charakter von Triethylamin gegenüber Pyridin ausschlaggebend für dessen Wirkung ist. Daher wurde die Veresterung von Stärke mit Laurinsäurechlorid einmal mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) durchgeführt, das sehr stark basisch ($\text{pK}_b = 1,1$),^[245] aber praktisch nicht nukleophil ist. Im zweiten Versuch wurde Triphenylphosphan verwendet, welches wenig basisch, dafür aber stark nukleophil reagiert. DBU lieferte ein Produkt mit einem niedrigen DS von 0,39, in dem Acetatsignale detektiert werden konnten. Im Gegensatz dazu konnte nach der Reaktion mit Triphenylphosphan als Katalysator ein Produkt isoliert werden, welches einen hohen DS von 2,19 sowie einen Schmelzbereich von $170\text{--}185\text{ }^\circ\text{C}$ aufwies und keine Acetatgruppen trug. Damit wird klar, dass Triethylamin die Acetatbildung durch seine hohe Nukleophilie zu unterbinden vermag.

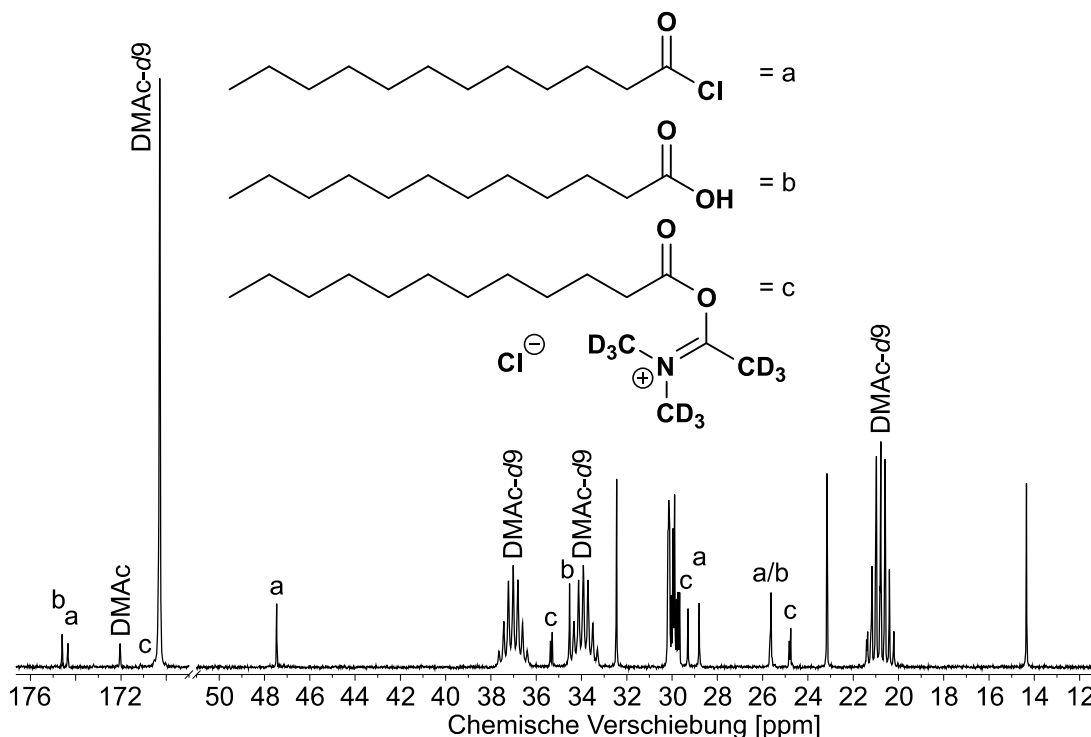


Abbildung 42: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum einer Mischung aus Lauroylchlorid und DMAc-d9 nach einstündigem Erhitzen auf $80\text{ }^\circ\text{C}$. Im Sinne der Übersichtlichkeit sind nur die Signale beschriftet, die sich nur einer der drei möglichen Spezies zuordnen lassen.

Die heterogene Reaktion von Stärke mit einem dreifachen Überschuss an Laurinsäurechlorid, bezogen auf die Stoffmenge der AGE, in DMAc wird homogen, wenn keine Base oder Pyridin verwendet wird. Hier kann von der Nutzung eines anorganischen Salzes wie LiCl als Löslichkeitsvermittler abgesehen werden, was eine potenzielle Wiederverwertung bzw. Entsorgung des Lösungsmittels vereinfacht. Bei der Nutzung von Triethylamin hingegen bleibt die Reaktion heterogen. Durch die Reaktion sind Substitutionsgrade von 0,63 bis 2,34 zugänglich. Wird ein DS von 0,80 überschritten, weisen die erhaltenen Produkte thermoplastisches Verhalten auf. Die Schmelzpunkte bewegen sich im Bereich von $75\text{ }^\circ\text{C}$ bis $200\text{ }^\circ\text{C}$ und können durch die Wahl der Reaktionszeit und der verwendeten Base eingestellt werden. Ausschlaggebend für die Höhe des Schmelzpunktes sind die DS- und DP_n -Werte. Die so gewonnenen Stärkeester sind für eine Anwendung als biobasierte und potenziell bioabbaubare Schmelzklebstoffbasispolymere prinzipiell geeignet. Es wurde gezeigt, dass die unerwartete Löslichkeit der Stärkekörner in DMAc durch teilweisen Polymerabbau sowie Derivatisierung der Oberfläche und schichtweise Lösung eintritt. Weiterhin konnte eine adäquate Erklärung für den Mechanismus der Nebenreaktion zum Stärkeacetat postuliert und unterstützt werden. Dabei fungiert DMAc als Acylierungsreagens. Die Nebenreaktion ist geeignet, um gleichzeitig einen zweiten Substituenten in das Polymerrückgrat einzuführen, der ebenfalls Anteil an der Ausbildung thermoplastischer Eigenschaften hat. Soll die Acetatbildung vermieden werden, ist das durch die Verwendung eines nukleophilen Reagens

wie Triethylamin oder Triphenylphosphan oder durch die Nutzung von DMF als Lösungsmittel möglich.

3.5. Homogene Darstellung von Stärkeestern in geschmolzenem Imidazol*

3.5.1. Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Stärkelauratpropionate

Sollen sehr hoch substituierte Stärkefettsäureester erhalten werden, dominiert bisher das jeweilige Säurechlorid als Acylierungsreagens. Dazu werden organische Lösungsmittel wie DMAc oder Pyridin genutzt, die giftig und umweltschädlich sind und einen hohen Dampfdruck aufweisen, was das Arbeiten mit ihnen gefährlich macht. Sehr erstrebenswert wäre daher auch ein Austausch des Lösungsmittels.

Es wurde gefunden, dass geschmolzenes Imidazol ein geeignetes Lösungsmittel für Stärke darstellt.^[166] Dabei übernimmt Imidazol während einer Veresterung von Stärke nicht nur die Funktion eines Lösungsmittels, sondern fungiert durch die Bildung reaktiver Carbonsäureimidazole als Katalysator und als Base zum Abfangen eventuell entstehender Säuren. Veresterungen in diesem System wurden bisher ausschließlich mit Carbonsäurechloriden als Reagenzien durchgeführt und waren sehr erfolgreich.^[243]

In der vorliegenden Arbeit wurde Stärke in geschmolzenem Imidazol homogen mit Propionsäureanhydrid in Anwesenheit von Laurinsäure umgesetzt (**Abbildung 43**). Die erhaltenen Produkte und ihre Eigenschaften sind in **Tabelle 18** zusammengefasst. Es konnten Stärkemischester mit DS_{ges} -Werten zwischen 0,21 und 3,00 erhalten werden. Durch Elementaranalyse konnte verifiziert werden, dass die Produkte kein Imidazol mehr enthielten. Die Aufarbeitung ist also trotz des bei den Aufarbeitungsbedingungen festen Lösungsmittels problemlos möglich. Darüber hinaus könnte der verwendete Alkohol aus dem Waschmedium redestilliert werden, was die Wiederverwertbarkeit des Alkohols und des zurückbleibenden Imidazols aufzeigt.

Die Stärkelauratpropionate waren löslich in organischen Medien. Dabei konnten Proben mit niedrigen DS-Werten in polar aprotischen Lösungsmitteln wie DMSO gelöst werden, wohingegen die beinahe vollständig substituierten Derivate ausschließlich in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform und Toluol löslich waren. Die Anzahl an unpolaren Resten der Carbonsäureester maskieren hierbei den hydrophilen Charakter des Polymerrückgrates mit steigendem Substitutionsgrad in größerem Maße. Thermoplastizität konnte bei allen Produkten festgestellt werden, bei denen ein Gesamtsubstitutionsgrad von 0,80 überschritten

*Dieses Unterkapitel beruht auf der Publikation *Mechanistic Considerations of Efficient Esterification of Starch with Propionic Anhydride/Lauric Acid in the Green Solvent Imidazole* von S. Blohm und T. Heinze, veröffentlicht in *Macromolecular Chemistry and Physics* **2020**, 2000264.

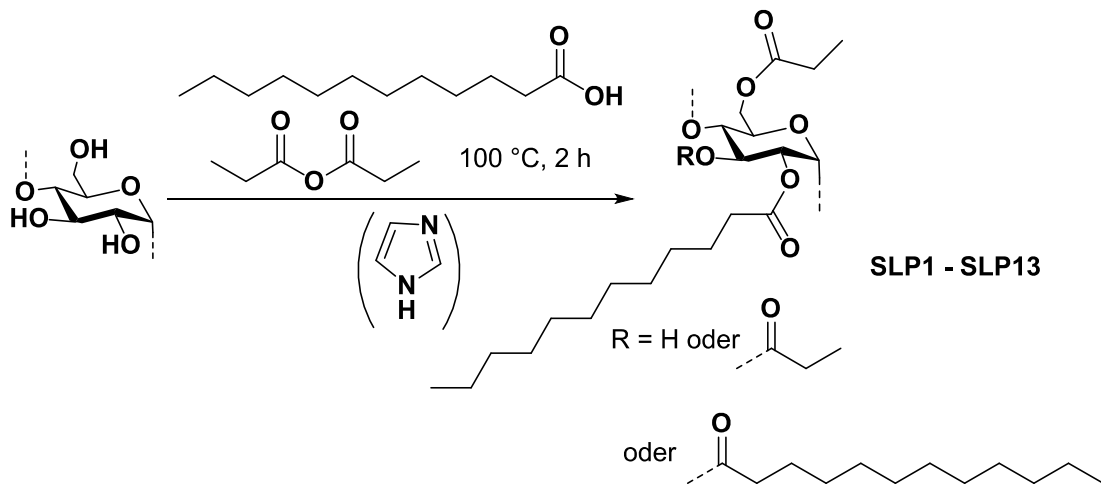


Abbildung 43: Schema zur Reaktion von Stärke mit Propionsäureanhydrid in Gegenwart von Laurinsäure in geschmolzenem Imidazol als Lösungsmittel, Base und Katalysator.

wurde. Das deckt sich mit den Beobachtungen der vorangegangenen Abschnitte und ist dadurch zu erklären, dass zunächst eine kritische Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen werden muss, welche die Schmelzbarkeit des Polysaccharids verhindern. Ein höherer DS_{ges} führt hierbei zu einem niedrigeren Schmelzpunkt. Der DS_{Laurat} hat hier jedoch den größeren Einfluss, da die längeren Substituenten die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen durch einen größeren erzwungenen Abstand besser verringern können. Die DS-Werte und damit auch die Schmelzbereiche der Produkte sind daher durch die Wahl des Molverhältnisses AGE:Laurinsäure:Propionsäureanhydrid einstellbar.

Das in **Abbildung 44** gezeigte FTIR-Spektrum von Stärkelauratpropionat **SLP12** stellt ein typisches Beispiel für nahezu vollständig substituierte Stärkeester dar. Die dominante Bande bei 1747 cm^{-1} beinhaltet eine Schulter bei 1759 cm^{-1} (Signalzuordnung siehe **Tabelle 19**). Diese zwei Streckschwingungen sind auf die Anwesenheit von zwei Carbonylkohlenstoffatomen in den beiden verschiedenen Esterfunktionen zurückzuführen. Die sehr intensiven Signale bei 2960 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} und 2855 cm^{-1} repräsentieren die Methylene- und Methylgruppen der eingeführten Carbonsäurereste. Für den hohen DS spricht auch, dass die Banden über 3000 cm^{-1} , die durch die Streckschwingungen intra- und intermolekularer Sauerstoff-Wasserstoff-Bindungen entstehen, sehr schwach ausgeprägt sind (Vergleich **Abbildung 13** FTIR-Spektrum von Stärke). Bei den niedriger substituierten Derivaten ist dieses Signal entsprechend intensiver.

Als Beispiel für einen Mischester mit niedrigem DS sei hier in **Abbildung 45** das ^{13}C -NMR-Spektrum des Stärkelauratpropionates **SLP11** mit einem DS_{ges} von 0,80 diskutiert. Die Signale der AGE befinden sich bei 100,56 ppm (C-1 bei nicht veresterter Position 2), 79,41 ppm (C-4), 73,75 ppm (C-3), 72,55 ppm (C-2), 69,20 ppm (C-5), 63,58 ppm (C-6_s) und 61,11 ppm (C-6). Die Tatsache, dass ein Signal für einen Ester in Position 6 vorhanden ist, jedoch keine

Tabelle 18: Ergebnisse der Umsetzung von Stärke mit Propionsäureanhydrid in Anwesenheit von Laurinsäure in geschmolzenem Imidazol.

Probe	Molverhältnis	Produkteigenschaften				Schmelzbereich [°C]
	AGE:	Ausbeute [%]	DS _{Laurat}	DS _{Propionat}	DS _{ges}	
	Laurinsäure: Propionsäureanhydrid					
SLP1	1,0:1,0:1,0	5	0,09	0,12	0,21	a)
SLP2	1,0:1,0:3,0	78	0,48	2,51	2,99	120-145
SLP3	1,0:1,0:5,0	70	0,74	2,25	2,99	160-180
SLP4	1,0:1,5:1,5	82	0,51	1,16	1,67	150-180
SLP5	1,0:2,0:2,0	82	1,02	1,35	2,37	90-105
SLP6	1,0:2,5:2,5	69	0,90	2,05	2,95	95-110
SLP7	1,0:2,5:5,0	69	0,62	2,37	2,99	105-120
SLP8	1,0:3,0:1,0	5	0,06	0,14	0,20	a)
SLP9	1,0:3,0:3,0	69	1,02	1,97	2,99	105-120
SLP10	1,0:3,0:5,0	84	0,69	2,30	2,99	130-150
SLP11	1,0:5,0:1,0	37	0,40	0,40	0,80	a)
SLP12	1,0:5,0:3,0	76	1,48	1,51	2,99	100-120
SLP13	1,0:5,0:5,0	79	1,10	1,89	2,99	105-120

a) Vom Produkt konnte bis 200 °C keine Schmelze erhalten werden.

Anzeichen für eine Position 1 mit Einfluss durch eine veresterte Position 2, lässt darauf schließen, dass die Derivatisierung bei niedrigen DS hauptsächlich in Position 6 erfolgt. Diese Position ist jedoch, passend zum DS, nicht vollständig verestert, was aus der Existenz des Signals bei 61,11 ppm geschlossen werden kann. Die Carbonylkohlentoffsignale der Esterbindungen werden durch die Signale bei 173,87 ppm und 172,56 ppm repräsentiert. Die Methylengruppen und die Methylgruppe der Laurinsäure können den Signalen bei 33,95 ppm, 31,75 ppm, 29,30 ppm, 24,89 ppm, 22,49 ppm bzw. 14,21 ppm zugeordnet werden. Ebenfalls in diesem Bereich erscheinen die durch die Methylene- und Methylgruppe des Propionat-substituenten verursachten Signale bei 27,22 ppm und 9,27 ppm.

Das ¹³C-NMR-Spektrum des Stärkelauratpropionates **SLP12** mit einem DS_{ges} von 2,99 vereinfacht sich durch das einheitliche Substitutionsmuster erheblich. Es beinhaltet lediglich ein Signal für eine Position 1 der AGE in Nachbarschaft zu einer veresterten Position 2 bei 95,68 ppm, die Signale für veresterte Positionen 3 und 2 bei 72,06 ppm und 70,37 ppm sowie das Signal für die Position 5 bei 69,25 ppm und die veresterte Position 6 der AGE bei 61,46 ppm. Die Signale der Ester-carbonylkohlentstoffatome befinden sich bei 173,95 ppm und 173,00 ppm. Die aliphatischen Bestandteile der Säurereste werden durch die typischen Signale im Bereich 35 ppm bis 9 ppm repräsentiert und sind relativ zu den Signalen der AGE

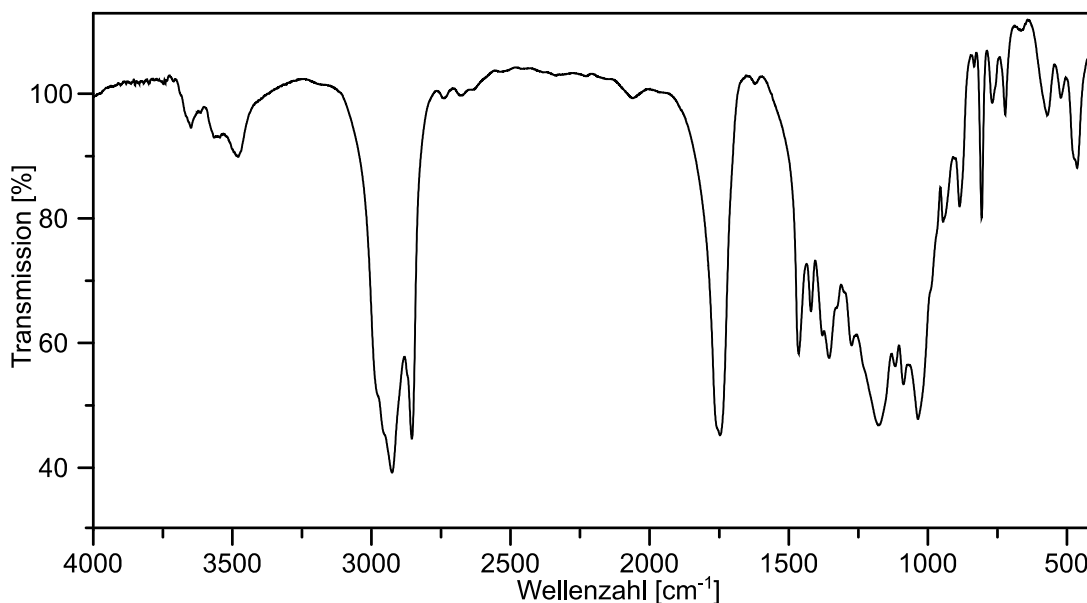


Abbildung 44: FTIR-Spektrum (KBr, Auflösung: 1 cm⁻¹, Mittelwert aus 64 Messungen) von **SLP12** (Stärkelauratpropionat DS_{Laurat} = 1,48; DS_{Propionat} = 1,51).

viel intensiver als im Spektrum des Derivates mit niedrigerem DS. Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass bei einem höheren DS mehr Kohlenstoffe des jeweiligen Typs vorhanden sind, welche die entsprechenden Signale verursachen. Dadurch steigt auch die Intensität der Substituentensignale verglichen mit denen der AGE.

Die erhaltenen Partialsubstitutionsgrade DS_{Laurat} und DS_{Propionat} sind abhängig vom eingesetzten Molverhältnis AGE:Laurinsäure:Propionsäureanhydrid. Dabei ergibt eine größere Menge an entsprechendem Reagens erwartungsgemäß einen höheren Partial-DS. Der DS_{ges} dagegen wird nur von der eingesetzten Stoffmenge an Propionsäureanhydrid determiniert. Sobald ein dreifacher Überschuss am Anhydrid eingesetzt wird, erfolgt eine beinahe vollständige Veresterung der Hydroxylgruppen. In einigen Fällen wird sogar der erwartete maximale DS_{ges} überschritten. Das betrifft die Proben **SLP4**, **SLP5** und **SLP6**. Das ist ungewöhnlich, da davon ausgegangen wird, dass die Reaktion entsprechend folgendem Mechanismus verläuft: Laurinsäure und Propionsäureanhydrid bilden teilweise das gemischte Anhydrid. Dieses wäre dann für die Einführung des Lauratsubstituenten ins Polymerrückgrat geeignet. Ohne die Reaktion zum gemischten Anhydrid wäre das nicht denkbar, da Carbonsäuren ohne Katalyse oder Aktivierung nur außerordentlich langsam mit Alkoholen reagieren. Da Propionsäureanhydrid bereits mit Stärke reagieren kann und der Propionsäureteil des gemischten Anhydrids durch die geringere sterische Hinderung reaktiver ist als der Laurinsäureanteil, ist zu erwarten, dass der DS_{Propionat} stets größer ist als der DS_{Laurat}. Diese Erwartung wird auch erfüllt. Jedoch sollte nach dem genannten Mechanismus die eingesetzte Stoffmenge an Propionsäureanhydrid den maximal erreichbaren Gesamtsubstitutionsgrad limitieren. Die Aufklärung dieses Phänomens ist Gegenstand des Abschnittes **3.5.2**.

Tabelle 19: Zuordnung der Signale im FTIR-Spektrum von Stärkelauratpropionat **SLP12**.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Signalzuordnung
3649, 3480	$\nu(\text{O-H, intra- und intermolekular})$
2960	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2926	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2855	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1759	$\nu(\text{C=O})$
1747	$\nu(\text{C=O})$
1464	$\nu_{\text{s}}(\text{Pyranring}), \delta(\text{O-H})$
1420	$\delta(\text{CH}_2)$
1380	$\delta(\text{C-H})$
1275	$\delta(\text{O-H})$
1177	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$
1118	$\nu_{\text{as}}(\text{Pyranring})$
1036	$\nu(\text{C-O})$
945	$\nu(\text{C-O})$

ν_{s} – symmetrische Streckschwingung, ν_{as} – asymmetrische Streckschwingung,
 δ – Deformationsschwingung in der Molekülebene

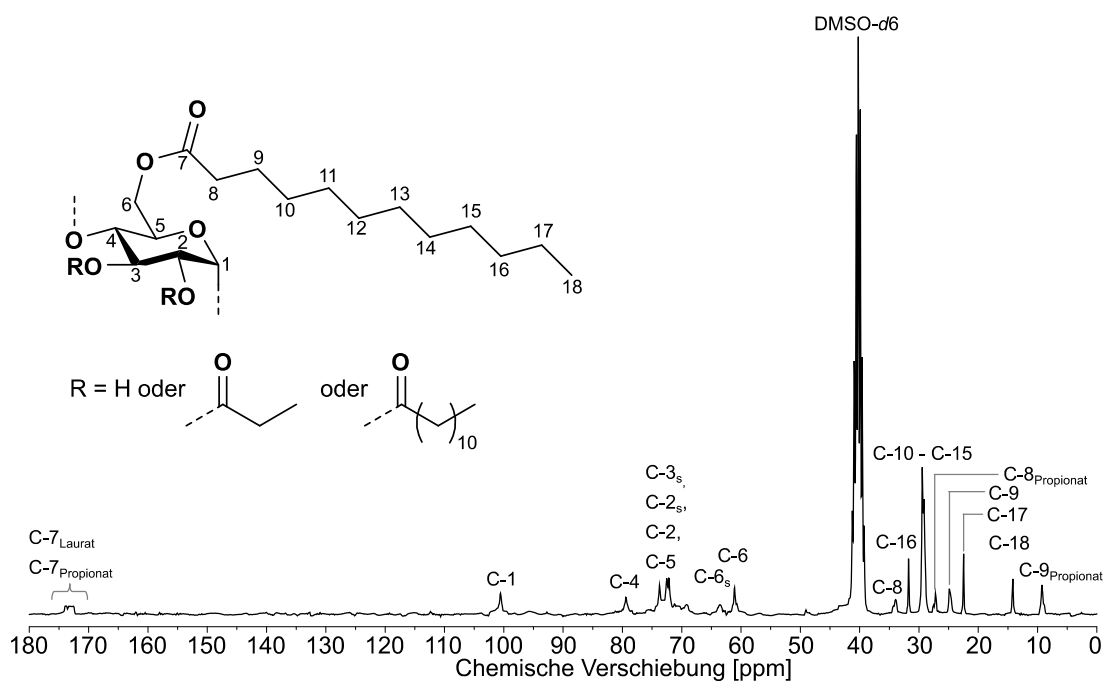


Abbildung 45: ¹³C-NMR-Spektrum (62,90 MHz, 333 K, DMSO-d₆) von **SLP11** (Stärkelauratpropionat DS_{Laurat} = 0,40; DS_{Propionat} = 0,40).

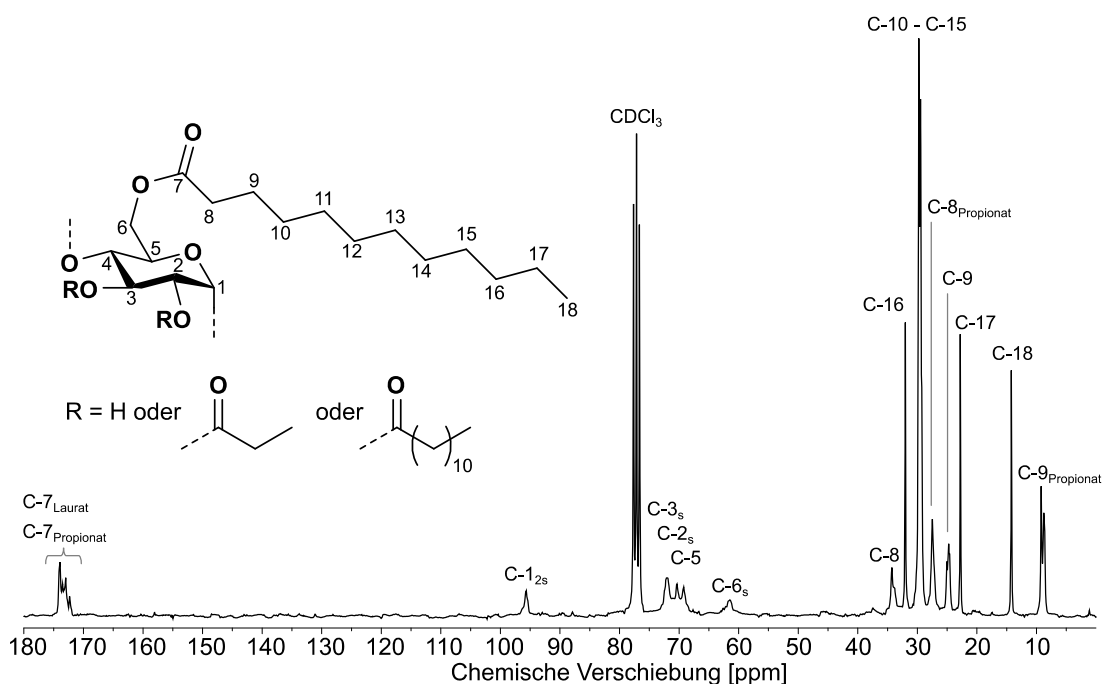


Abbildung 46: ¹³C-NMR-Spektrum (62,90 MHz, 297 K, CDCl₃) von **SLP12** (Stärkelauratpropionat DS_{Laurat} = 1,48; DS_{Propionat} = 1,51).

3.5.2. Mechanistische Untersuchungen

In Abschnitt 3.5.1. wurde beschrieben, dass die Reaktion die erwartete maximale Effizienz überstieg. Daraus resultiert die Frage nach dem tatsächlichen Mechanismus. Um eine fundierte Vorstellung über die in der Reaktionsmischung ablaufenden Prozesse zu entwickeln, wurden die nachfolgenden Überlegungen und Untersuchungen angestellt. Dabei stehen zwei Fragen im Vordergrund: Auf welche Art und Weise wird der Laurinsäurestärkeester gebildet und wie kann der Gesamtsubstitutionsgrad die eingesetzte Stoffmenge an Propionsäureanhydrid übersteigen?

Abgesehen von Stärke liegen in der betrachteten Reaktionsmischung noch drei Komponenten vor: Laurinsäure, Propionsäureanhydrid und Imidazol. In **Abbildung 47** sind alle möglichen Reaktionen zwischen diesen drei Komponenten dargestellt. Zunächst wäre denkbar, dass aus Laurinsäure und Imidazol bei 100 °C Laurinsäureimidazolid gebildet wird (Reaktion A). Weiterhin legen die pKs-Werte von Imidazol (pKs = 7,15)^[246] und Carbonsäuren (pKs = 5,3)^[247] die Bildung des entsprechenden Imidazoliumlaurats nahe (Reaktion B). Wie im letzten Kapitel bereits erwähnt, kann von der Bildung des gemischten Anhydrids aus Laurinsäure und Propionsäureanhydrid ausgegangen werden (Reaktion C). Das gemischte Anhydrid stünde dann im Gleichgewicht sowohl mit Propionsäureanhydrid als auch mit Laurinsäureanhydrid, da beide freien Säuren im System vorhanden sind, sobald das gemischte Anhydrid gebildet wurde. Alle vorhandenen Anhydride könnten mit Imidazol zum jeweiligen Carbonsäureimidazolid reagieren (Reaktionen D, E und F). Zuletzt wäre auch ein

Gleichgewicht zwischen z. B. Propionsäureimidazolid/Laurinsäure und Propionsäure/Laurinsäureimidazolid denkbar.

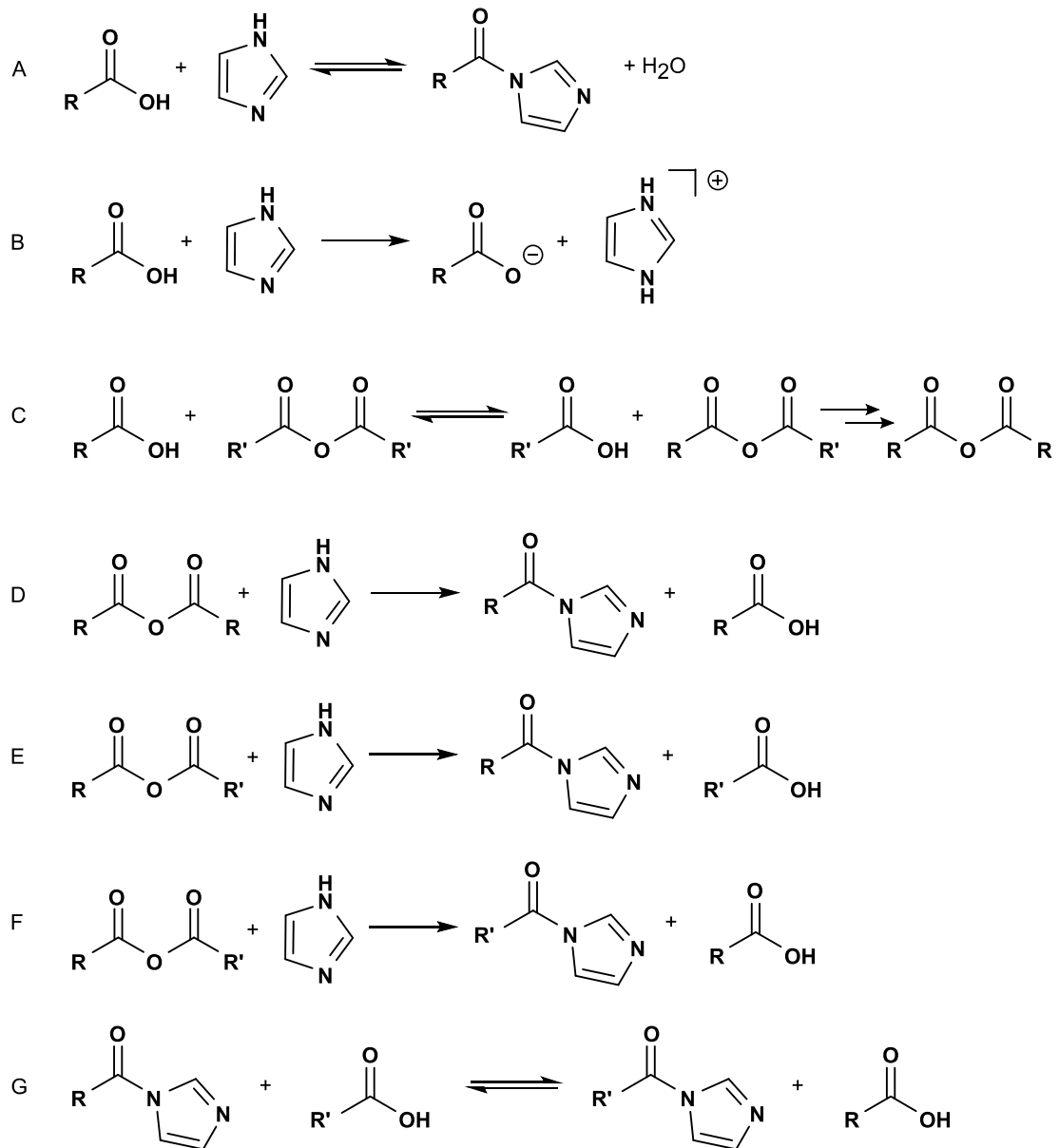


Abbildung 47: Denkbare Reaktion zwischen Laurinsäure, Propionsäureanhydrid und Imidazol während der Reaktion mit Stärke in geschmolzenem Imidazol bei 100 °C.

Zur Überprüfung der Reaktionen A und B wurden Laurinsäure und Imidazol äquimolar gemischt und bei 100 °C zwei Stunden zur Reaktion gebracht. Von der Reaktionsmischung wurde ein ATR-FTIR-Spektrum aufgenommen und mit denen der beiden Einzelkomponenten verglichen (**Abbildung 48**). Dabei fällt sofort auf, dass es sich nicht um die bloße Kombination der beiden Einzelspektren handelt. Die Carbonylschwingungsbande der Laurinsäure bei 1696 cm^{-1} ist nahezu vollständig verschwunden und wird ersetzt durch zwei Signale bei

1549 cm^{-1} und 1380 cm^{-1} , welche die Carbonylschwingungen von Carboxylaten repräsentieren.^[248] Die Abwesenheit einer Amidcarbonylschwingungsbande im Bereich 1640 cm^{-1} schließt die Bildung signifikanter Mengen von Laurinsäureimidazolid unter diesen Umständen aus.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der genannten Mischung bestätigt diesen Befund. Es sind Signale der Imidazoliumspezies bei 13,57 ppm, 7,75 ppm und 7,09 ppm sowie Signale des Laurates bei 2,34 ppm, 1,24 ppm und 0,86 ppm zu erkennen. Die Abwesenheit eines $-\text{COOH}$ -Signals (erwarteter Wert: 12-9 ppm) deutet auch auf die Bildung des Carboxylates hin. Sehr kleine Signale bei 8,17 ppm, 7,47 ppm und 2,85 ppm können Laurinsäureimidazolid zugeordnet werden, bestätigen aber, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur vernachlässigbare Mengen gebildet werden. Dieser Weg kann also für die Entstehung des Laurinsäurestärkeesters ausgeschlossen werden.

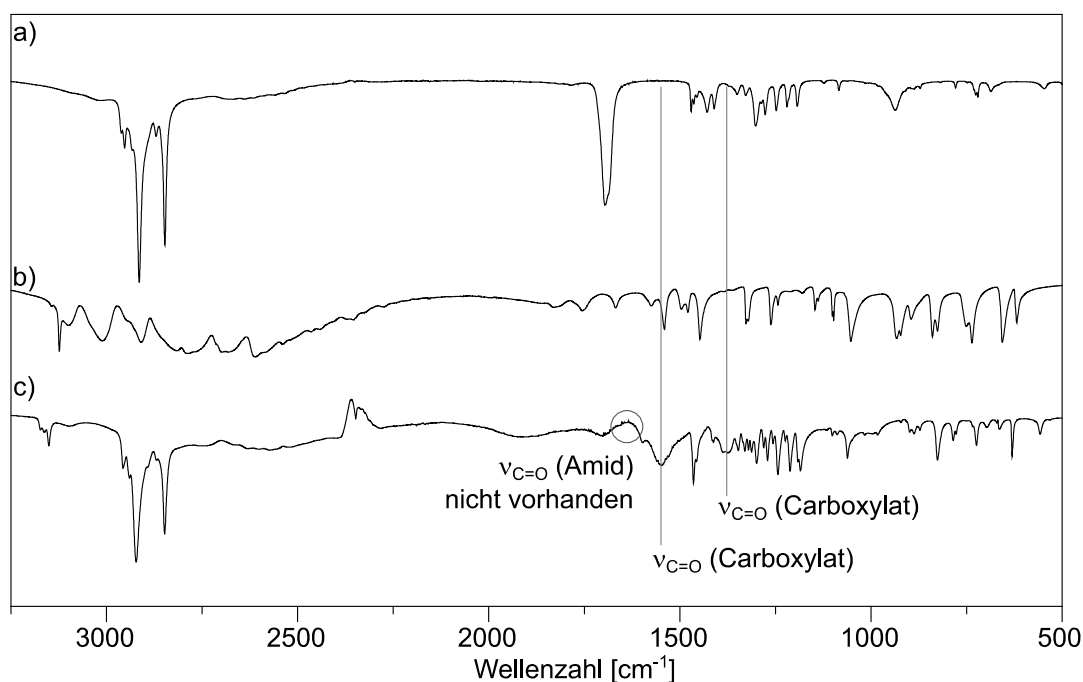


Abbildung 48: ATR-FTIR-Spektrum (Auflösung: 2 cm^{-1} , Mittelwert aus 64 Messungen) von a) Laurinsäure, b) Imidazol und c) einer Mischung von Laurinsäure und Imidazol nach zweistündigem Erhitzen auf 100 °C.

Als zweites wurde die erwartete Reaktion zwischen Laurinsäure und Propionsäureanhydrid (Reaktion C) bei 100 °C und zwei Stunden Reaktionszeit untersucht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung in **Abbildung 50** sind Signale der Edukte Laurinsäure und Propionsäureanhydrid vorhanden. Zusätzlich erscheinen aber auch α -Methylen- und Methylgruppensignale von Propionsäure, die durch die Reaktion des Propionsäureanhydrids mit Laurinsäure gebildet wird. Weiterhin sind im Bereich 2,6 ppm bis 2,3 ppm auch die

α -Methylensignale des gemischten Anhydrids sowie des symmetrischen Laurinsäureanhydrids detektierbar. Integrationen der Multipletts in diesem Bereich erlauben eine Umsatzberechnung. Danach wurden 59 % der eingesetzten Laurinsäure in beide möglichen Anhydridspezies umgesetzt. Dieser Wert deckt sich gut mit dem für den Umsatz von Propionsäureanhydrid berechneten Wert von 56 %. In Teil b) der **Abbildung 50** ist ein Ausschnitt des quantitativ gemessenen ^{13}C -NMR-Spektrums zu sehen, das den Carbonylbereich des Spektrums zeigt. Auch die Integration der hier detektierten Signale bestätigt den Umsatz von 59 % nach zwei Stunden Reaktion bei 100 °C. Zur Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden weitere Messungen durchgeführt und der jeweilige Umsatz berechnet. Bei Raumtemperatur war zunächst gar keine Reaktion nachzuweisen. Nach Erhöhung der Temperatur auf 50 °C konnten Umsätze von <5 %, <12 % und <19 % nach 5 min, 45 min und 95 min berechnet werden. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass es sich bei der Umsetzung von Laurinsäure mit Propionsäureanhydrid um eine langsame Reaktion handelt.

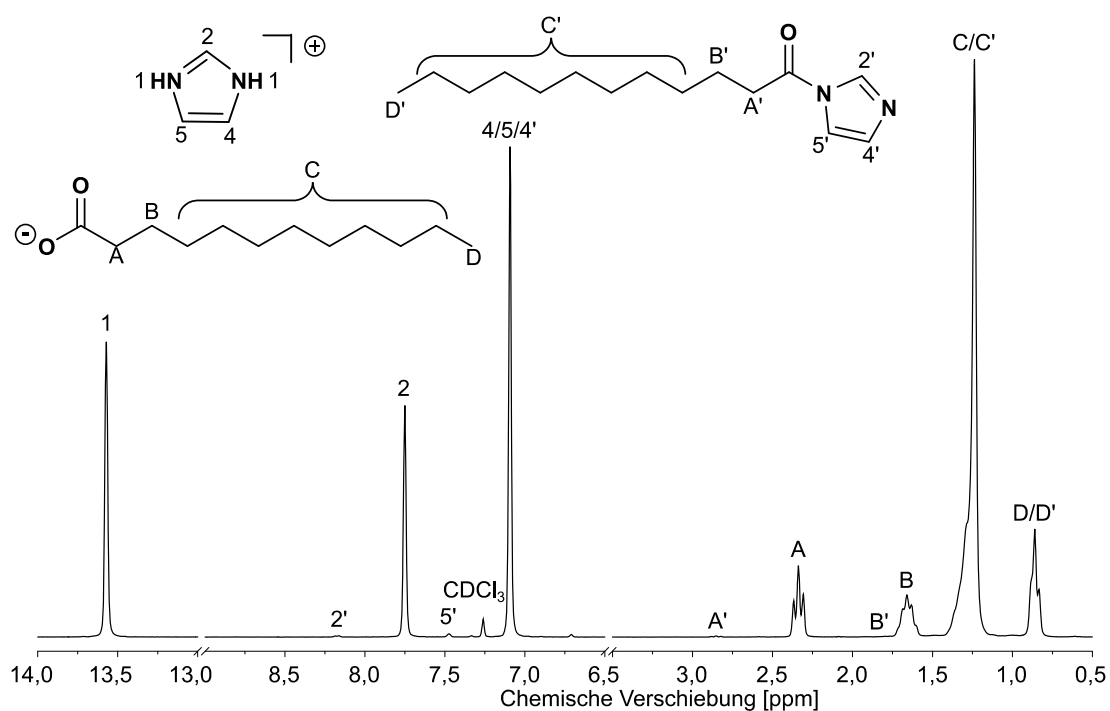


Abbildung 49: ^1H -NMR-Spektrum (250,13 MHz, 297 K, CDCl_3) einer Mischung von Laurinsäure und Imidazol nach zweistündigem Erhitzen auf 100 °C.

Bei der nächsten untersuchten Reaktion handelt es sich um die Umsetzung von Propionsäureanhydrid mit Imidazol zu Propionsäureimidazolid und Propionsäure (Reaktion D). **Abbildung 51** zeigt einen Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der äquimolaren Mischung aus Propionsäureanhydrid und Imidazol nach zweiminütiger Reaktion bei -40 °C in CDCl_3 . Es lassen sich keine Signale für Imidazol mehr detektieren. Stattdessen können bei

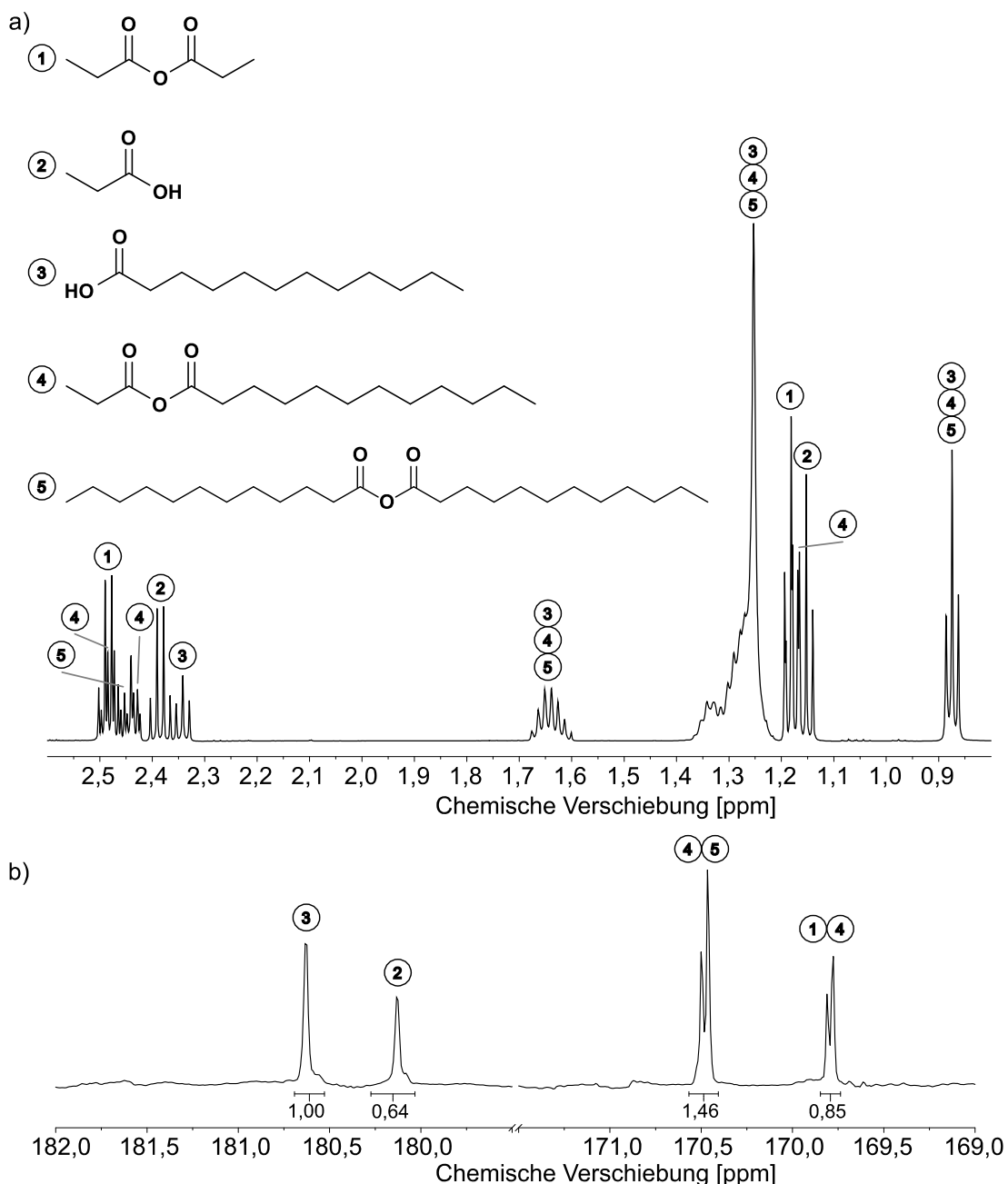


Abbildung 50: Ausschnitte aus a) dem ^1H -NMR-Spektrum (600,15 MHz, 297 K, CDCl_3) und b) dem quantitativen ^{13}C -NMR-Spektrum (100,63 MHz, 297 K, CDCl_3) einer Mischung von Propionsäureanhydrid und Laurinsäure nach zweistündigem Erhitzen auf 100 °C.

8,25 ppm, 7,48 ppm, 7,10 ppm, 2,91 ppm und 1,30 ppm alle Signale des erwarteten Propionsäureimidazolides gefunden werden. Die Reaktion ist demnach bereits nach etwa zwei Minuten bei -40 °C vollständig abgelaufen. Trotz der wesentlich niedrigeren Temperatur und der angewandten Verdünnung mit Chloroform verläuft die Reaktion von Propionsäureanhydrid mit Imidazol zum Propionsäureimidazolid wesentlich schneller als die Reaktion von Propionsäureanhydrid mit Laurinsäure zum gemischten Anhydrid. Dadurch kann

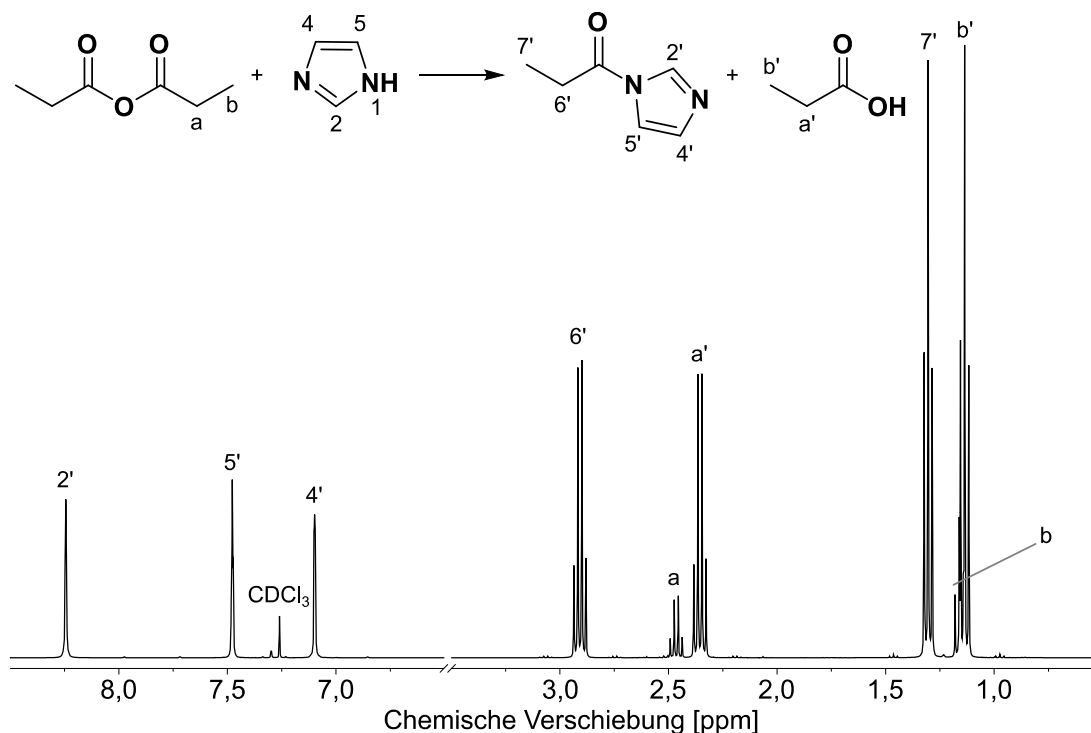


Abbildung 51: ¹H-NMR-Spektrum (400,20 MHz, 233 K, CDCl₃) einer Mischung von Propionsäureanhydrid und Imidazol zwei Minuten nach deren Vermischung bei -40 °C.

die Bildung von Laurinsäureanhydriden ausgeschlossen werden. Es muss also eine andere Reaktion geben, die den Einbau von Laurinsäureresten ins Polymerrückgrat ermöglicht. Dafür kommt nur noch ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Carbonsäureimidazoliden durch Reaktion mit Carbonsäuren in Betracht (Reaktion G). Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wurde Laurinsäureimidazolid äquimolar mit Propionsäure gemischt und zur Reaktion gebracht. Das von der Reaktionsmischung aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum (**Abbildung 52**) beinhaltet Signale bei 7,83 ppm und 7,10 ppm sowie 2,35 ppm und 1,15 ppm, die von Imidazol bzw. Propionsäure verursacht werden. Das eingesetzte Laurinsäureimidazolid ist ebenfalls erkennbar an den Signalen bei 8,20 ppm, 7,48 ppm, 7,10 ppm, 2,85 ppm und 1,79 ppm. Neu sind jedoch Signale bei 2,91 ppm und 1,31 ppm, welche sich der Methylen- bzw. Methylgruppe von Propionsäureimidazolid zuordnen lassen. In deuteriertem Chloroform ist es nicht möglich, die Signale der beiden Imidazolidspezies im aromatischen Bereich zu unterscheiden. Wird jedoch Aceton-*d*₆ als Lösungsmittel verwendet, sind zwar die Multipletts der Gruppen in α- bzw. β-Position zur Carbonylgruppe nicht mehr separiert, dafür sind aber die aromatischen Signale der Imidazole unterscheidbar. Die entsprechende Zuordnung ist in **Abbildung 52** getroffen. Das angesprochene chemische Gleichgewicht zwischen verschiedenen Carbonsäureimidazoliden durch Reaktion mit den Carbonsäuren liegt also tatsächlich vor. Damit kann nun auch erklärt werden, auf welche Art Laurinsäure mit Stärke reagieren kann, ohne dass ein Katalysator oder Aktivierungsreagens eingesetzt wird.

Zuletzt wurde die Reaktion zwischen Laurinsäure, Propionsäureanhydrid und Imidazol betrachtet, um das gesamte System, abgesehen von Stärke, abzubilden. Dabei werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der untersuchten Reaktionsmischung (**Abbildung 53**) Signale für Laurinsäure bei 2,34 ppm, 1,66 ppm und 1,26 ppm sowie Signale für Propionsäure bei 2,36 ppm und 1,14 ppm detektiert. Es treten aber auch Signale bei 2,91 ppm und 1,31 ppm sowie 2,85 ppm und 1,79 ppm auf, welche die Existenz von sowohl Propionsäureimidazolid als auch Laurinsäureimidazolid in der Reaktionsmischung belegen. Bemerkenswert ist auch die Beobachtung, dass im Bereich 2,50 ppm bis 2,40 ppm keine Signale vorhanden sind. In diesem Bereich würden die Anhydride detektiert.

Aus den durchgeführten Untersuchungen zum Mechanismus lassen sich Schlussfolgerungen ziehen, die wie folgt zusammenfasst werden können:

1. Anhydride werden in einer rasch ablaufenden Reaktion vollständig in die entsprechenden Imidazole umgesetzt.
2. Imidazole verschiedener Carbonsäuren stehen miteinander in einem chemischen Gleichgewicht, sobald diese Carbonsäuren in der Reaktionsmischung enthalten sind.
3. Alle zur Veresterung fähigen Carbonsäurespezies werden aus dem initial eingesetzten Anhydrid gebildet, wodurch der DS_{ges} durch die vorhandene Stoffmenge an diesem Anhydrid limitiert wird.

Die Frage nach dem Einbau von nicht aktivierter Laurinsäure in das Polymerrückgrat ist damit beantwortet. Jedoch ist noch nicht klar wie der DS_{ges} das eingesetzte Molverhältnis an Propionsäureanhydrid übersteigen kann, was jedoch beobachtet wurde.

Die Reaktion von Stärke mit Laurinsäure und Propionsäure in geschmolzenem Imidazol zum Stärkeester findet nicht statt. In der Literatur wird in einigen Fällen ein Phänomen beschrieben, bei welchem das jeweilige Polysaccharid durch Substitution der Hydroxylgruppen während einer Reaktion reaktiver für die daran durchgeführte Reaktion wird als das native Polysaccharid.^[249] Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde zunächst ein Stärkepropionat mit einem $\text{DS}_{\text{Propionat}}$ von 2,10 durch Umsetzung von Stärke mit Propionsäurechlorid in DMAc synthetisiert. Anschließend wurde dieses Stärkepropionat in geschmolzenem Imidazol mit Laurinsäure umgesetzt. Es konnte ein Stärkelauratpropionat mit einem $\text{DS}_{\text{Laurat}}$ von 0,66 und einem $\text{DS}_{\text{Propionat}}$ von 1,90 isoliert werden. Diese Untersuchung zeigt, dass zwar einige Propionatgruppen abgespalten wurden, aber auch die Einführung von Lauratgruppen möglich war. Die Tatsache, dass der DS_{ges} von 2,56 nach der Reaktion größer war als der $\text{DS}_{\text{Propionat}}$ vor der Reaktion schließt auch eine einfache Umesterung aus, da hierbei der $\text{DS}_{\text{Propionat}}$ nicht überschritten worden wäre.

Die eingesetzten Molverhältnisse AGE:Laurinsäure:Propionsäureanhydrid lassen sich durch den beschriebenen Mechanismus nicht einfach in DS-Werte übersetzen, da die reaktiven Spezies erst durch vorgelagerte Reaktionen gebildet werden, bevor die Umsetzung mit Stärke stattfindet. Die Stoffmengenverhältnisse in der Reaktionsmischung unterscheiden sich daher

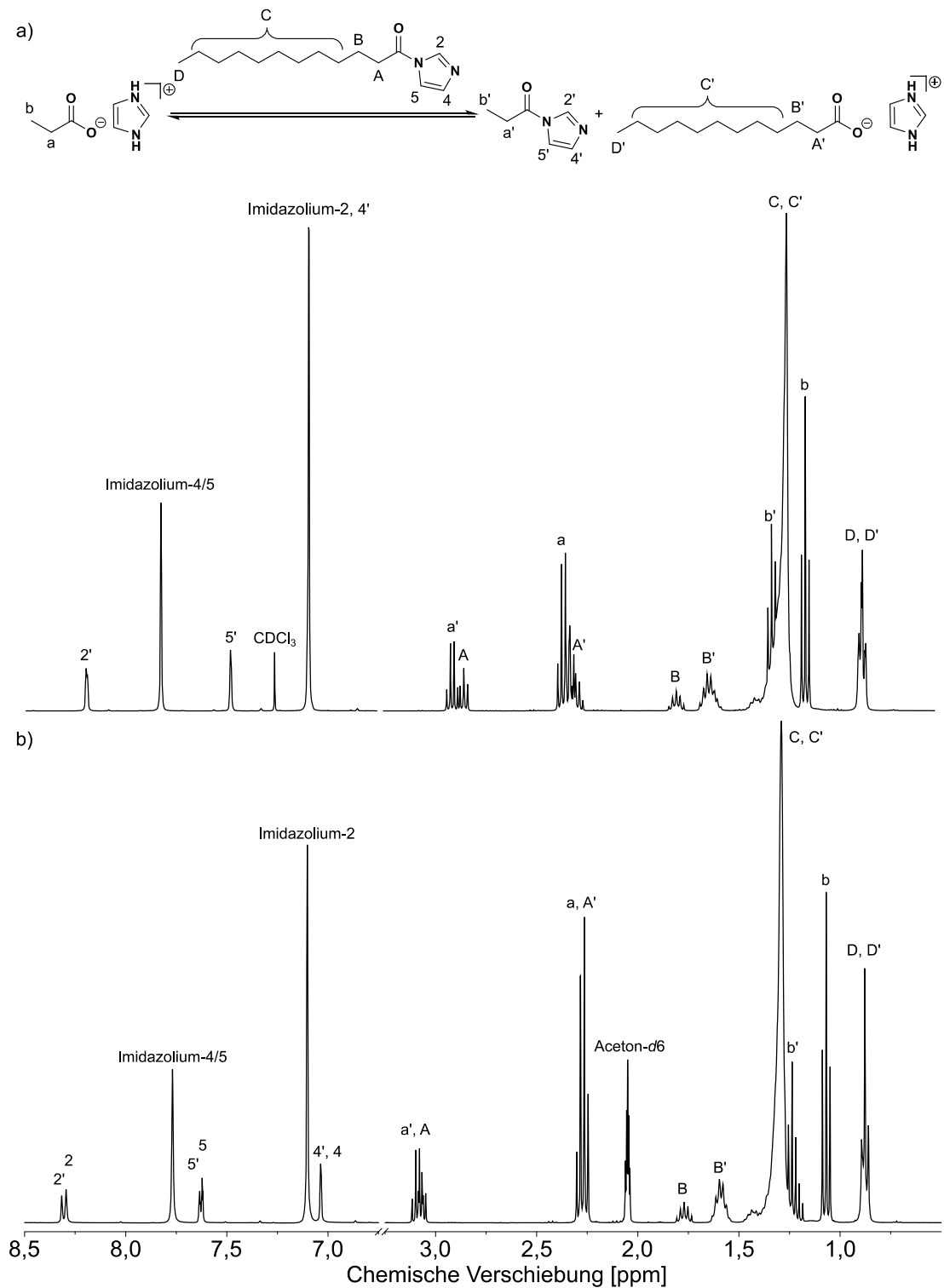


Abbildung 52: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400,13 MHz, 297 K) einer Mischung aus Propionsäure, Imidazol und Laurinsäureimidazolid nach zweistündigem Erwärmen auf 100 °C in a) CDCl_3 und b) Aceton- d_6 .

von denen der eingesetzten Reagenzien. Eine Reihe von Experimenten wurde daher mit Laurinsäure, Propionsäureanhydrid und Imidazol, aber ohne Stärke unter den gleichen

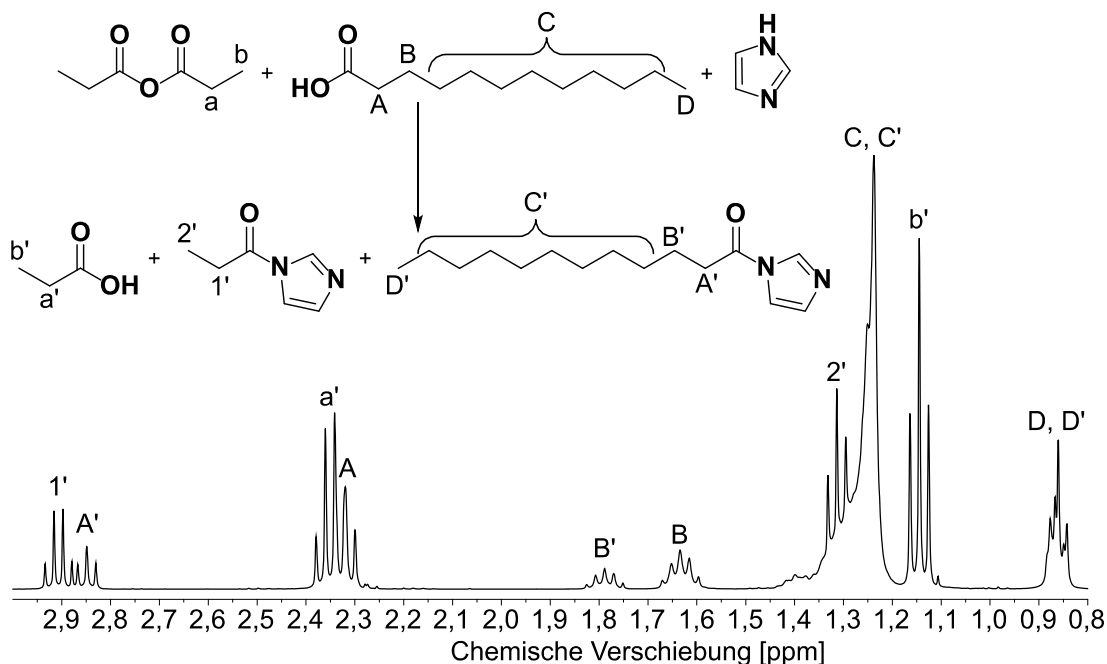


Abbildung 53: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400,21 MHz, 297 K, CDCl_3) einer Mischung von Laurinsäure, Propionsäureanhydrid und Imidazol nach zweistündigem Erhitzen auf 100 °C.

Bedingungen durchgeführt wie ursprünglich. Dabei wurde der Anteil von Laurinsäureimidazolid an allen Imidazoliden bestimmt und mit dem Anteil des $\text{DS}_{\text{Laurat}}$ am DS_{ges} verglichen (Gleichungen 8 – 14). Die Berechnungen basieren auf den oben getroffenen Annahmen, die sich aus der Mechanismusuntersuchung ergaben. Die gefundenen Werte sind in **Tabelle 20** zusammengefasst.

Die Werte für den berechneten Umsatz von Laurinsäure zum Laurinsäureimidazolid gelten für den Gleichgewichtszustand nach zweistündiger Reaktion bei 100 °C und bilden daher die ebenfalls geltende Kinetik der Reaktion in Gegenwart von Stärke nicht ab. Dennoch lassen sich die daraus erhaltenen Werte für die tatsächlich vorliegenden Molverhältnisse besser mit den gefundenen Anteilen der Lauratgruppen an allen Substituenten korrelieren als die eingesetzten Molverhältnisse AGE:Laurinsäure:Propionsäureimidazolid. Dabei bedingt eine größere eingesetzte Stoffmenge an Propionsäureanhydrid relativ zur eingesetzten Laurinsäure einen niedrigeren $\text{DS}_{\text{Laurat}}$.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die homogene Reaktion von Stärke mit Propionsäureanhydrid in Gegenwart von Laurinsäure in geschmolzenem Imidazol thermoplastische Stärkemischester zugänglich macht. Der Schmelzbereich ist abhängig vom DS_{ges} und in hohem Maße vom $\text{DS}_{\text{Laurat}}$. Der DS_{ges} sowie die Partialsubstitutionsgrade können durch die Wahl des Molverhältnisses AGE:Laurinsäure:Propionsäureanhydrid eingestellt werden. So kann der Schmelzbereich unter den untersuchten Bedingungen im Bereich von 90 °C bis 180 °C angepasst werden. Der ablaufende Mechanismus konnte aufgeklärt werden.

Zuerst wird aus Imidazol und dem eingesetzten Carbonsäureanhydrid das entsprechende Carbonsäureimidazolid gebildet. Das Imidazolid und die eingesetzte Carbonsäure stehen im chemischen Gleichgewicht mit dem neu gebildeten Imidazolid und der neu gebildeten Carbonsäure. Auch wurde gefunden, dass die gebildeten Stärkeester für eine weitere Acylierung reaktiver sind als unsubstituierte Stärke. Der maximal erreichbare Substitutionsgrad kann deshalb das ursprünglich angenommene Limit, welches sich aus der eingesetzten Stoffmenge an Carbonsäureanhydrid ergeben sollte, überschreiten. Dadurch wird die Reaktion sehr effizient. Die so gewonnenen Stärkemischester bergen ein enormes Potenzial für die Anwendung als biobasierte und potenziell bioabbaubare Basispolymere für die Herstellung von Schmelzklebstoffen.

Tabelle 20: Gegenüberstellung der Ergebnisse der mechanistischen Untersuchungen zur Umsetzung von Propionsäureanhydrid mit Laurinsäure in Imidazol und den gefundenen DS-Werten bei der Reaktion von Stärke mit Propionsäureanhydrid und Laurinsäure in Imidazol.

Molverhältnis Laurinsäure:Propion- säureanhydrid	U_{Lalm}	Tatsächliches		
		Molverhältnis AGE:Lalm:PrIm	$Lalm/Im_{ges}$	DS_{Laurat}/DS_{ges}
1,00:1,00	0,43	1,00:0,43:0,57	0,43	0,35
1,00:3,00	0,39	1,00:0,39:2,61	0,31	0,16
1,00:5,00	0,43	1,00:0,43:4,57	0,09	0,25
3,00:1,00	0,19	1,00:0,57:0,43	0,57	0,37
3,00:3,00	0,30	1,00:0,90:2,10	0,30	0,34
3,00:5,00	0,50	1,00:1,50:3,50	0,30	0,23
5,00:1,00	0,16	1,00:0,80:0,20	0,80	0,50
5,00:3,00	0,27	1,00:1,35:1,65	0,45	0,49
5,00:5,00	0,21	1,00:1,05:3,95	0,21	0,37

U_{Lalm} – Umsatz von Laurinsäure zu Laurinsäureimidazolid nach zweistündiger Reaktion bei 100 °C, AGE:Lalm:PrIm – tatsächlich in der Reaktionsmischung vorhandenes Molverhältnis Anhydroglucoseeinheit:Laurinsäureimidazolid:Propionsäureimidazolid, $Lalm/Im_{ges}$ – Anteil des Laurinsäureimidazolides an allen vorliegenden Imidazoliden, DS_{Laurat}/DS_{ges} – Anteil des DS_{Laurat} am DS_{ges}

3.6. Darstellung von Stärkeformiatlaurat

3.6.1. Synthese und Charakterisierung von Stärkeformiat

Aus den bereits vorgenommenen Untersuchungen geht hervor, dass die Thermoplastizität von Stärkederivaten darauf beruht, dass die intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen des Polysaccharids gestört werden. Diese verhindern in nativen Mehrfachzuckern die Schmelzbarkeit. Mit größerer Kettenlänge des ins

Polymerrückgrat eingeführten Substituenten nimmt die Schmelztemperatur ab, da die Abstände zwischen den Polymersträngen größer werden und die Ausbildung der Wasserstoffbrücken zusätzlich erschwert wird. Stärkeacetat ist der Stärkeester mit dem kleinsten untersuchten Substituenten, der thermoplastisches Verhalten ermöglicht. Interessant wäre jedoch auch, ob die kleinste homologe Carbonsäure, nämlich Ameisensäure, ebenfalls in der Lage ist, die Wasserstoffbrückenbindungen zu stören.

In der Literatur ist Stärkeformiat bereits bekannt, wurde jedoch in keinem Fall auf Schmelzbarkeit untersucht.^[219-224, 227, 228, 250] Dargestellt wurde Stärkeformiat dabei durch die Reaktion von Stärke mit Ameisensäure. Die Reaktion ist jedoch sehr anfällig gegen Spuren von Wasser und führt meist nur zu Stärkeformiaten mit geringen DS-Werten. Wünschenswert wäre die effiziente Einführung von Formiatgruppen durch die Veresterung von Stärke mit Ameisensäurechlorid oder -anhydrid. Beide Verbindungen sind jedoch unter normalen Bedingungen nicht handhabbar. Jedoch ist die Reaktion von Ameisensäure mit CDI beschrieben.^[251] Das sich daraus ergebende Formylimidazol ist stabil bis ca. 60 °C, sehr hydrolyseempfindlich und äußerst reaktiv bezüglich der Reaktion mit Alkoholen. Daher wurde dieser Ansatz zur Einführung von Ameisensäureresten in das Stärkerückgrat gewählt.

Stärke wurde in DMSO gelöst und homogen mit durch CDI *in situ* aktivierter Ameisensäure umgesetzt (**Abbildung 54**). Die erhaltenen Stärkeformiate sind in **Tabelle 21** zusammengefasst. Es konnten DS-Werte zwischen 0,97 und 2,55 erreicht werden. Der höchste in der Literatur beschriebene Wert beläuft sich auf 2,14 und wird nur durch lange Reaktionszeiten, hohe Temperaturen und die Verwendung von getrockneter Stärke und einem hohen Überschuss an konzentrierter Ameisensäure erhalten.^[221] Der sonst bei der Reaktion mit Ameisensäure auf ca. 1 limitierte DS wird in der vorliegenden Arbeit bereits bei einem zweifachen Überschuss an Ameisensäure und CDI deutlich überschritten. Die erhaltenen Produkte wurden mittels FTIR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das FTIR-Spektrum ist in **Abbildung 55** gezeigt und die Signalzuordnung in **Tabelle 22** zusammengefasst.

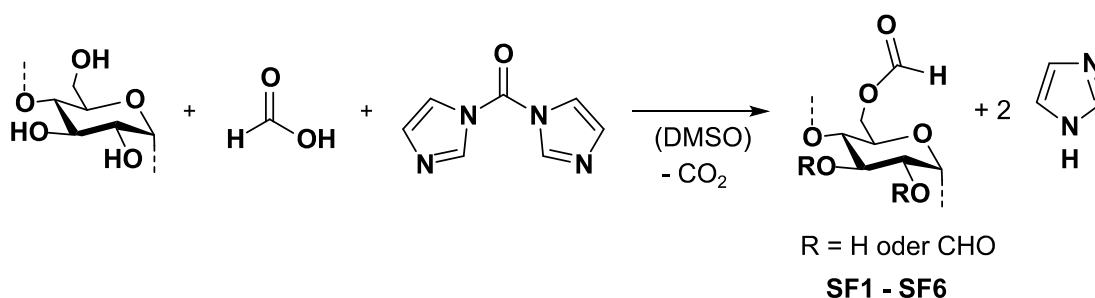


Abbildung 54: Schema zur Reaktion von Ameisensäure mit CDI und der anschließenden Reaktion mit Stärke in DMSO.

Tabelle 21: Ergebnisse der Synthese von Stärkeformiat durch Umsetzung mit Ameisensäure/CDI in DMSO.

Probe	Bedingungen			Produkteigenschaften	
	T [°C]	Molverhältnis AGE:Ameisen- säure:CDI	t [h]	DS _{Formiat}	Effizienz [%]
SF1	60	1:1:1	3	0,97	97
SF2	60	1:2:2	3	1,86	93
SF3	60	1:3:3	3	2,15	72
SF4	60	1:5:5	3	2,44	49
SF5	50	1:3:3	3	1,99	66
SF6	50	1:5:5	16	2,55	51

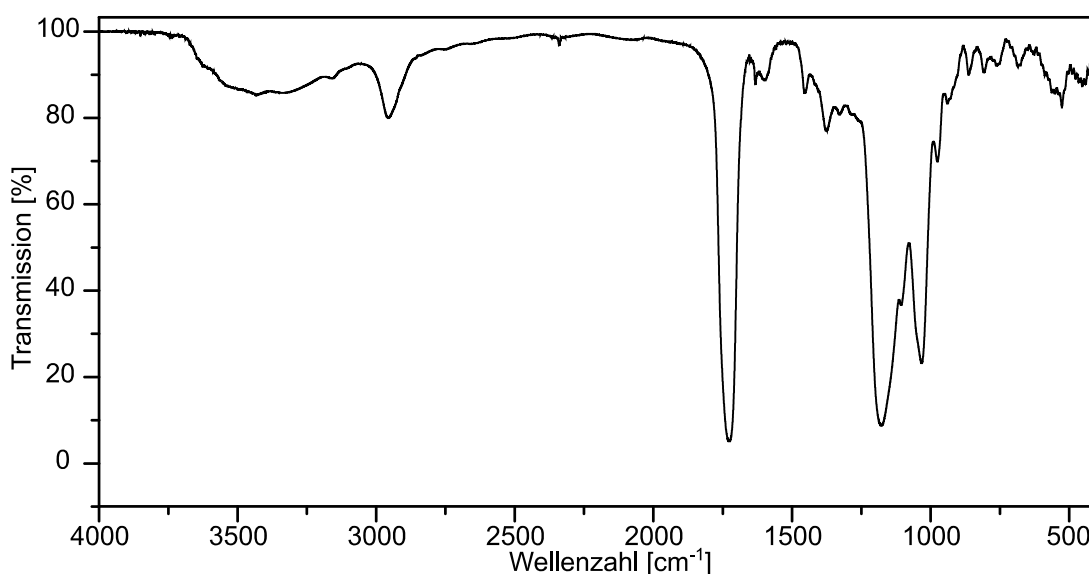


Abbildung 55: FTIR-Spektrum (KBr, Auflösung: 1 cm⁻¹, Mittelwert aus 64 Messungen) von SF4 (Stärkeformiat DS = 2,44).

Die Schwingungsbande der intra- und intermolekularen O-H-Bindungen ist hier wenig intensiv, was zum hohen DS passt. Dominant ist die Carbonylstreckschwingung bei 1727 cm⁻¹. Diese ist im Vergleich zu den anderen Stärkeestern somit um ca. 20 cm⁻¹ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was typisch für Ameisensäureester ist.^[252]

Die ¹³C-NMR-Spektren ausgewählter Stärkeformiate mit unterschiedlichem DS sind in **Abbildung 56** dargestellt. Die Signale der AGE befinden sich im Bereich von 100 ppm bis 60 ppm. Beim geringsten DS-Wert erscheint nur ein Signal für die Position 1 der AGE ohne veresterte Position 2 in Nachbarschaft bei 99,95 ppm. Das Signal bei 79,00 ppm kann der Position 4 zugeordnet werden. Bei 77,27 ppm ist ein Signal des Kohlenstoffatoms 3 zu sehen, wenn die Position 2 mit einem elektronenziehenden Rest versehen ist. Das Signal der

benachbarten Position wird durch einen elektronenziehenden Rest ins Hochfeld verschoben, wohingegen die substituierte Position selbst eine Verschiebung ins Tieffeld erfährt. Die Signale der Kohlenstoffatome 2 und 3 ohne Substituenten sowie das des Kohlenstoffatoms 5 der AGE sind bei 73,11 ppm, 71,56 ppm und 69,94 ppm zu sehen. Das Signal für die Position 3 mit veresterter Position 2 in Nachbarschaft erscheint bei 68,35 ppm. Die Signale bei 62,85 ppm sowie 60,38 ppm lassen sich der veresterten bzw. unveränderten Position 6 der AGE zuordnen. Aus diesen Signalen kann geschlossen werden, dass bevorzugt die Positionen 3 und 6 der AGE an der Reaktion mit Ameisensäureimidazolid teilnehmen. Bei einem DS von 1,68 ist dann auch ein deutliches Signal für ein Kohlenstoffatom in Position 1 der AGE mit veresterter Position 2 zu erkennen. Erreicht der DS den Wert 2,15, ist die Position 6 vollständig verestert, bei 2,44 dann auch die Position 2. Das bedeutet, dass die initial reaktive Position 3 im weiteren Verlauf kaum noch an der Reaktion teilnimmt, bis die anderen beiden Hydroxylgruppen vollständig in Estergruppen überführt sind. Die Signale im Carbonylbereich befinden sich im Bereich um 161 ppm. Sie sind damit gegenüber anderen Carbonsäureestern der Stärke um ca. 10 ppm ins Hochfeld verschoben.

Tabelle 22: Zuordnung der Signale im FTIR-Spektrum von **SF4**.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Signalzuordnung
3434, breit	$\nu(\text{O-H, intra- und intermolekular})$
2957	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1727	$\nu(\text{C=O})$
1455	$\nu_{\text{s}}(\text{Pyranring})$
1377	$\delta(\text{C-H})$
1178	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$
1106	$\nu_{\text{as}}(\text{Pyranring})$
1032	$\nu(\text{C-O})$
976	$\nu(\text{C-O})$

ν_{s} – symmetrische Streckschwingung, ν_{as} – asymmetrische Streckschwingung,
 δ – Deformationsschwingung in der Molekülebene

Zur Untersuchung der beschriebenen Hydrolyselabilität der Stärkeformiate wurde das Stärkeformiat **SF4** in einer Mischung aus DMF und Wasser gerührt und der pH-Wert fortlaufend kontrolliert. Die Konzentration war so gewählt, dass bei vollständiger Hydrolyse ein pH-Wert von 1 erreicht worden wäre. Selbst nach drei Stunden war jedoch keine Abweichung vom pH 7 zu beobachten. Daraus kann geschlossen werden, dass die Stärkeformiate beständiger gegen Hydrolyse sind als bisher angenommen. Der Test konnte nicht mit reinem Wasser wiederholt werden, da keines der Derivate in Wasser löslich war.

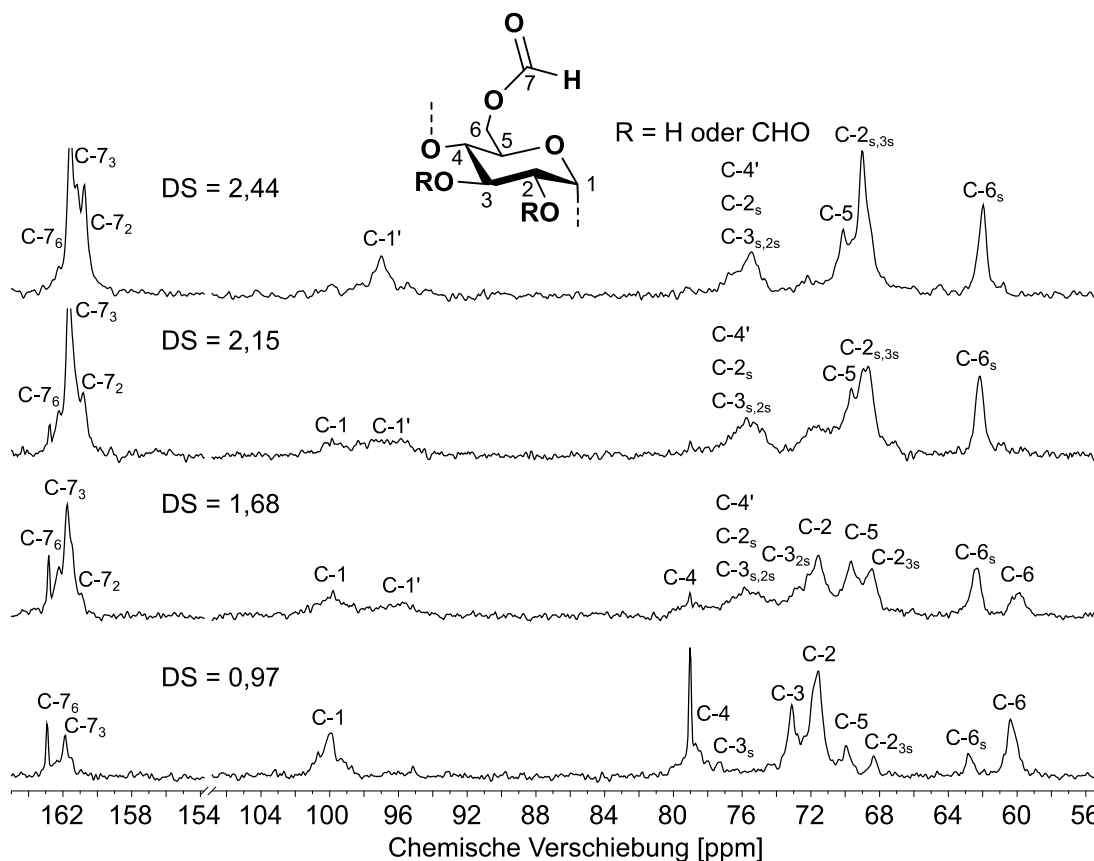


Abbildung 56: ^{13}C -NMR-Spektren (62,90 MHz, 323 K, $\text{DMSO-}d_6$) von Stärkeformiaten. Die DS-Werte und Signalzuordnungen sind in der Abbildung angegeben.

Alle erhaltenen Proben waren löslich in polar aprotischen Lösungsmitteln wie DMF, DMAc und DMSO. Die für die Unlöslichkeit verantwortlichen Wasserstoffbrückenbindungen scheinen also zu einem gewissen Maß gestört zu sein. Jedoch konnte für keines der synthetisierten Derivate ein Schmelzbereich nachgewiesen werden. Daher kann angenommen werden, dass der erforderliche Abstand zwischen den Ketten durch den sehr kurzen Ameisensäurerest nicht gewährleistet werden kann. Stärkeformiate sind demnach nicht als Schmelzklebstoffbasispolymere anwendbar.

3.6.2. Funktionalisierung von Stärkeformiat durch Reaktion mit Lauroylchlorid

Um die Thermoplastizität noch zu erreichen, wurden die oben beschriebenen Stärkeformiate mit Laurinsäurechlorid umgesetzt (**Abbildung 57**). Dadurch konnten Laurinsäurereste implementiert werden. Im Verlauf der Reaktion wurden jedoch Formiatgruppen abgespalten, was vermutlich durch die in der Reaktionslösung enthaltenen Chloridionen geschehen konnte. Diese könnten die Carbonylgruppe des Ameisensäureesters nukleophil angegriffen haben.

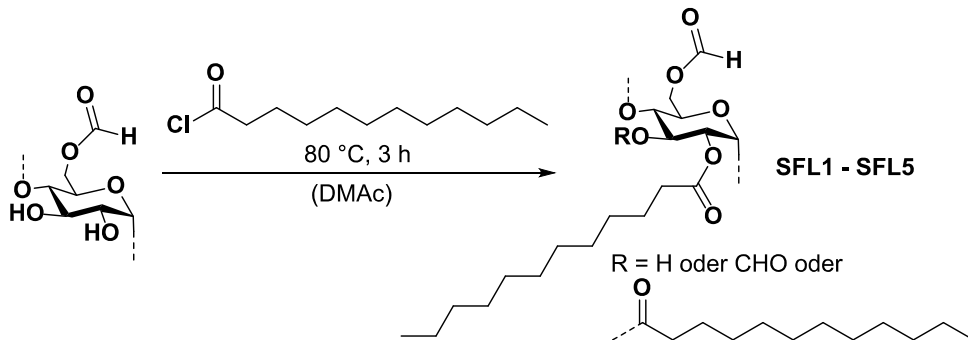


Abbildung 57: Schema zur Reaktion von Stärkeformiat mit Laurinsäurechlorid in DMAc.

Dadurch würde Ameisensäurechlorid abgespalten werden, was nicht stabil ist und in Chlorwasserstoff und Kohlenstoffmonoxid zerfällt. Es wurden DS_{ges} -Werte zwischen 1,47 und 3,00 erhalten (**Tabelle 23**). Die so synthetisierten Mischester wurden per NMR-Spektroskopie untersucht. Das entsprechende ^{13}C -NMR-Spektrum von **SFL1** ist in **Abbildung 58** dargestellt. Es beinhaltet die typischen Signale für hoch substituierte Stärkefettsäureester. Das Kohlenstoffatom des Fettsäureesters verursacht das Signal bei 173,35 ppm. Weiterhin sind die Signale der AGE bei 95,93 ppm sowie im Bereich 72 ppm bis 69 ppm und 62,23 ppm zu sehen. Die Methylen- und Methylgruppen des Fettsäurerestes werden durch die Signale bei 34,06 ppm, 32,07 ppm, 29,70 ppm, 24,96 ppm, 22,81 ppm und 14,23 ppm repräsentiert. Zusätzlich gibt es ein Signal bei 160,65 ppm, welches dem Kohlenstoffatom des Ameisensäureesters zugeordnet werden kann.

Die Löslichkeit der Stärkeformiatlaurate ist abhängig von den Partialsubstitutionsgraden. Dabei bedingt ein hoher $\text{DS}_{\text{Formiat}}$ eine Löslichkeit in polar aprotischen Lösungsmitteln wie DMF, DMAc oder DMSO. Mit steigendem $\text{DS}_{\text{Laurat}}$ hingegen werden die Proben löslich in zunehmend unpolaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Aceton, Ethylacetat oder Chloroform.

Die Stärkeformiatlaurate zeigen nun thermoplastische Eigenschaften. Die Schmelzbereiche sind dabei nur schwach abhängig vom DS_{ges} , aber stark abhängig vom $\text{DS}_{\text{Laurat}}$. Je höher der $\text{DS}_{\text{Laurat}}$ ausfällt, umso niedriger ist der gemessene Schmelzbereich. Wie aus der Untersuchung der reinen Stärkeformiate bereits zu vermuten war, ist der Effekt der Ameisensäurereste sehr schwach und reicht nicht aus, um Thermoplastizität zu induzieren. Die längeren Laurinsäurereste hingegen schaffen den nötigen Abstand zwischen den Polymerketten zusätzlich zum Effekt der Wasserstoffbrückenhemmung und sorgen so für schmelzbare Produkte. Die Schmelzbereiche der Stärkeformiatlaurate sind bei vergleichbarem DS_{ges} auch höher als die der Stärkeacetatlaurate aus Abschnitt **3.2.2.**, was ebenfalls für den unzureichenden Einfluss der Formiatgruppen auf die thermoplastischen Eigenschaften der Produkte spricht.

Tabelle 23: Ergebnisse der Umsetzung von Stärkeformiat mit Lauroylchlorid in DMAc bei 80 °C für 3 h.

Probe	Bedingungen		Produkteigenschaften			
	DS _{Formiat}	Molverhältnis AGE: Lauroylchlorid	DS _{Formiat}	DS _{Laurat}	DS _{ges}	Schmelzpunkt [°C]
SFL1	0,97	1:3	0,47	2,53	3,00	125-150
SFL2	1,86	1:2	1,31	1,15	2,46	150-175
SFL3	1,99	1:2	0,22	1,25	1,47	160-185
SFL4	2,15	1:2	1,58	0,75	2,33	160-185
SFL5	2,44	1:1	2,51	0,11	2,62	keine Schmelze bis 200 °C

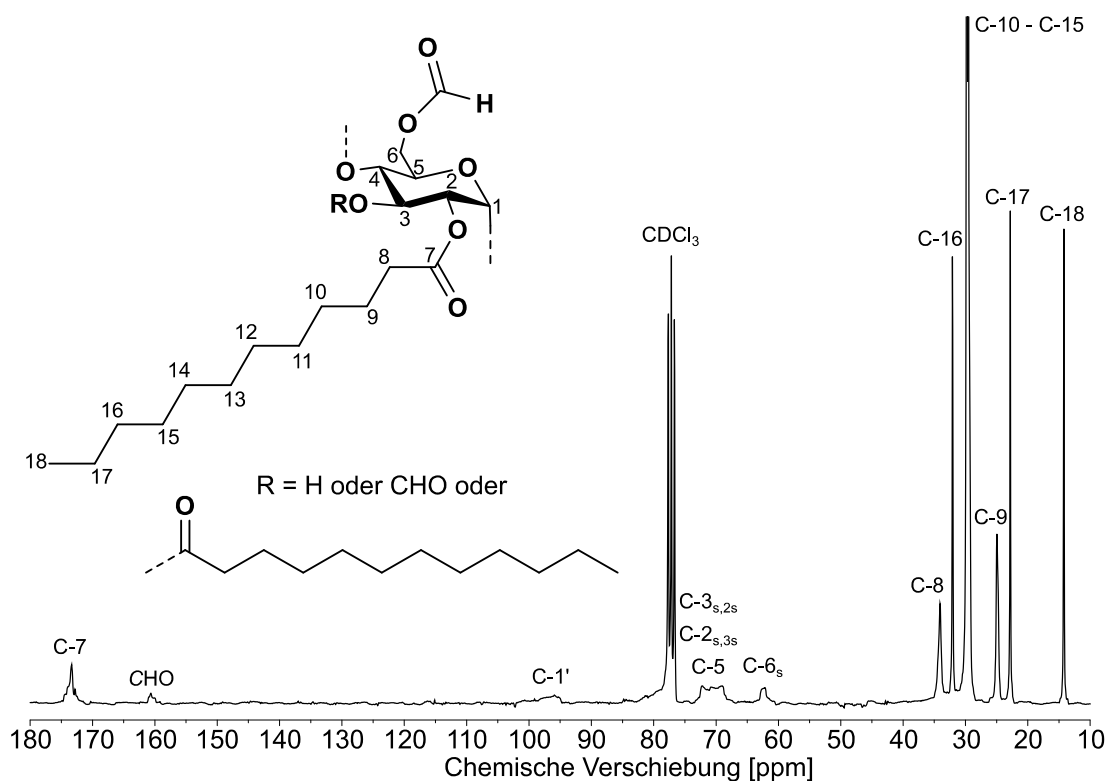


Abbildung 58: ¹³C-NMR-Spektrum (62,90 MHz, 297 K, CDCl₃) von SFL1 (Stärkeformiatlaurat DS_{Formiat} = 0,47; DS_{Laurat} = 2,53).

Es konnte ein neues Verfahren zur Darstellung reiner Stärkeformiate durch *in situ*-Aktivierung von Ameisensäure, gefolgt von der Umsetzung mit Stärke, entwickelt werden. Die effiziente

Reaktion führt bei kurzen Reaktionszeiten zu bisher noch nicht bekannten hoch substituierten Stärkeformiaten im DS-Bereich von 0,97 bis 2,55. Der DS lässt sich dabei über die Wahl des eingesetzten Molverhältnisses an AGE:Ameisensäure:CDI einstellen. Die Stärkeformiate zeigten nicht die erwartete Labilität gegen Hydrolyse, waren löslich in polaren aprotischen Lösungsmitteln, jedoch nicht schmelzbar. Die Überführung der Stärkeformiate in Stärkeformiatlaurate durch eine Folgereaktion mit Laurinsäurechlorid lieferte schmelzbare Mischester, deren Schmelzbereiche maßgeblich durch den DS_{Laurat} determiniert werden. Stärkeformiatlaurate wären somit prinzipiell geeignet, als Basispolymer für einen Schmelzklebstoff zu fungieren.

4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Ansätze zur Synthese von Stärkefettsäureestern erarbeitet. Im Schwerpunkt wurden die Auswirkungen der Synthesestrategie auf die molekulare Struktur und die daraus resultierenden Eigenschaften der Stärkeester untersucht. Die Umesterungsreaktion von Stärke mit Laurinsäuremethylester führte bei den untersuchten Reaktionsbedingungen ausschließlich bei basischer Katalyse zum Erfolg. Dabei wurden aber nur niedrige durchschnittliche Substitutionsgrade (DS) bis 0,32 erhalten. Die so gewonnenen Produkte sind nicht schmelzbar und daher für eine potenzielle Anwendung als Schmelzklebstoffgrundlage nicht geeignet. Die Umesterung von Carbonsäurevinylestern in Dimethylsulfoxid (DMSO) unter basischer Katalyse hingegen generierte innerhalb kurzer Reaktionszeiten in einer effizienten Reaktion Stärkeester und -mischester mit hohen DS-Werten. Die DS-Werte bzw. Partial-DS-Werte konnten durch das Molverhältnis Anhydroglucoseeinheit (AGE):Laurinsäurevinylester:Essigsäurevinylester eingestellt werden. Dabei konnten Derivate mit Schmelzbereichen zwischen 100 und 250 °C erhalten werden. Die erhaltenen Stärkeester sind als Grundlage für einen Schmelzklebstoff prinzipiell geeignet.

Die zunächst homogen durchgeführte Reaktion von Stärke mit Laurinsäurechlorid führte zu hoch substituierten Produkten im DS-Bereich von 1,80 bis 2,52. Die DS-Werte werden beeinflusst durch die Wahl der Reaktionszeit und der verwendeten Base. Die Wahl der Base nimmt hier erheblichen Einfluss auf die Molmasse der Produkte. Die Molmasse hat wiederum einen signifikanten Einfluss auf den Schmelzbereich der Stärkeester. So waren Produkte in einem Schmelzbereich von 50 bis 145 °C zugänglich. Das Reaktionssystem, welches zunächst aus dem Lösungsmittelsystem *N,N*-Dimethylacetamid/Lithiumchlorid (DMAc/LiCl), Stärke und einer Base wie Pyridin oder Triethylamin bestand, wurde vereinfacht. Es wurde gefunden, dass auch eine heterogen begonnene Reaktion mit einer Stärkesuspension in DMAc nach kurzer Zeit in eine homogene übergeht, wenn entweder Pyridin oder keine Base genutzt wird. Durch die initial heterogenen Reaktionen von Stärke mit Laurinsäurechlorid konnten Stärkelaurate im DS-Bereich von 0,63 bis 2,34 generiert werden. Der DS-Wert ist abhängig von der gewählten Reaktionszeit, der Temperatur und der verwendeten Base. Der Bereich der untersuchten Schmelzbereiche belief sich auf 75 bis 200 °C. Auch hier war für die Höhe des Schmelzbereiches nicht nur der DS, sondern auch der durchschnittliche zahlenmittlere Polymerisationsgrad (DP_n) des jeweiligen Derivates entscheidend. Wurde Pyridin oder keine Base genutzt, waren auch Acetatgruppen in den Produkten vertreten. Als Acetylierungsreagens wurde durch eine Untersuchung dieser Nebenreaktion das verwendete Lösungsmittel DMAc identifiziert. Die Einführung von Acetatgruppen in das Rückgrat des Biopolymers hat jedoch keinen nachteiligen Effekt hinsichtlich der Anwendung als Schmelzklebstoffbasispolymer, da auch die Acetylierung die Thermoplastizität unterstützt. Die Stärkelaurate sind also je nach Schmelzbereich als Basispolymer oder als Harzersatz in Schmelzklebstoffen potenziell anwendbar. Für eine Anwendung im industriellen Maßstab sind Fettsäurechloride jedoch zu teuer. Außerdem limitiert die Bildung von Chlorwasserstoff während der Reaktion die Anwendung der gezeigten Synthesemethode auf korrosions-

beständige Reaktionsgefäße.

Alternativ kann hier die *in situ*-Aktivierung von Carbonsäuren durch geeignete Aktivierungsreagenzien wie *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (Tosylchlorid), *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI) oder Oxalylchlorid/*N,N*-Dimethylformamid (DMF) in Betracht gezogen werden. Die homogene Reaktion von Stärke mit aktivierten Carbonsäuren in DMAc/LiCl machte Derivate im DS-Bereich von 0,66 bis 2,13 zugänglich. Der DS ist hier sehr gut einstellbar durch die Wahl der Reaktionszeit und -temperatur sowie der verwendeten Aktivierungsreagenzien. Die höchsten DS-Werte wurden bei der Anwendung von Oxalylchlorid/DMF oder Tosylchlorid erreicht. Mit den hohen DS-Werten dieser beiden Aktivierungsreagenzien gehen jedoch auch Nebenreaktionen einher, bei denen 6-Desoxy-6-chloroderivate bzw. partiell acetylierte Produkte erhalten wurden. Auch der DP_n erwies sich hier als wichtiger Parameter für die Einstellung des Schmelzbereiches, was sich vor allem bei der Aktivierung mit Tosylchlorid bemerkbar machte. Die nach der Reaktion mit aktivierten Carbonsäuren erhaltenen Stärkelaurate wiesen Schmelzbereiche von 100 bis 220 °C auf und sind als Schmelzklebergrundstoff denkbar.

Als neue Synthesemethode konnte die Reaktion von Stärke mit Propionsäureanhydrid in Gegenwart von Laurinsäure in geschmolzenem Imidazol als Lösungsmittel, Base und Katalysator beschrieben werden. Die Reaktion verläuft schnell und effizient und führt bei einem dreifachen Überschuss an Anhydrid, bezogen auf die AGE, immer zur nahezu vollständigen Veresterung der Hydroxylgruppen der AGE. Dadurch konnten Schmelztemperaturen von 100 bis 180 °C realisiert werden. Die so erhaltenen Produkte bergen ein enormes Potenzial hinsichtlich ihrer Anwendung als Schmelzklebstoffbasispolymer.

Eine neue Methode zur Synthese von Stärkeformiaten nach der Aktivierung von Ameisensäure mit CDI konnte etabliert werden. Stärkeformiate sind jedoch auch bei hohen DS-Werten nicht schmelzbar und daher erst nach einer nachfolgenden Substitution mit Laurinsäurechlorid als thermoplastische Materialien in Betracht zu ziehen.

Bei allen betrachteten Methoden musste ein DS von 0,8 überschritten werden, um thermoplastische Produkte zu generieren. Die DS-Werte ließen sich durch die Wahl des Molverhältnisses, der Reaktionstemperaturen oder -zeiten sowie der verwendeten Basen steuern und Nebenreaktionen durch Zugabe geeigneter Inhibitoren unterbinden. Die Schmelzbereiche sind abhängig vom DP_n, dem DS_{ges} und in stärkerem Maße noch vom DS_{Laurat}. Sie sind durch die Wahl der Synthesebedingungen und der verwendeten Reagenzien im Bereich von 50 bis 250 °C einstellbar. So können niedrig schmelzende, harzartige Produkte durch Reaktion von Stärke mit Laurinsäurechlorid in DMAc ohne Base erhalten werden, wohingegen die Umesterung mit Vinylaurat in DMSO hochschmelzende Derivate ergibt oder die in Imidazol erhaltenen Mischester zur Bildung elastischer Derivate mit mittleren Schmelzpunkten geeignet sind. Die so zugänglichen biobasierten thermoplastischen Produkte besitzen ein großes Potenzial für eine Applikation als potenziell bioabbaubare Schmelzklebstoffbasispolymere und könnten petrochemisch erzeugte Materialien in diesem Bereich ersetzen.

5. Experimenteller Teil

5.1. Materialien

Als Ausgangsmaterial diente Maisstärke FLOJEL 60 CE9126 des Herstellers Ingredion mit der zahlenmittleren Molmasse $\bar{M}_n = 60.572$ g/mol (entspricht einem zahlenmittleren Polymerisierungsgrad $DP_n = 374$), einer gewichtsmittleren Molmasse $\bar{M}_w = 179.166$ g/mol und einer Dispersität $\bar{D} = 2,96$. Die Stärke wurde vor ihrer Verwendung acht Stunden bei 110 °C im Vakuum getrocknet.

Laurinsäure (99 %), *p*-Toluolsulfonylchlorid (>99 %), Lauroylchlorid (98 %), Pyridin (99,5 %, extra trocken über Molsieb), *N,N*-Dimethylformamid (99,8 %, extra trocken), *N,N*-Dimethylacetamid (99,5 %, extra trocken über Molsieb) und Dimethylsulfoxid (99,7 %, extra trocken über Molsieb) wurden von Acros Organics bezogen. Imidazol (99 %) war bei abcr erhältlich. Oxalylchlorid (>98 %) wurde bei TCI Chemicals Germany erworben. Lithiumchlorid (>98 %), Methyllaurat (>98 %), Vinylaurat (>98 %) und Triethylamin (>99 %) stammen von Sigma-Aldrich bzw. Aldrich. Die Trocknung von Lithiumchlorid im Vakuum vor dessen Verwendung erfolgte für mindestens 8 h bei 110 °C. Propionsäureanhydrid (>96 %), *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (>99 %), 4-(1-Pyrrolidinyl)pyridin (>98 %), Vinylacetat (>99 %) 1,1'-Carbonyldiimidazol (>97 %) wurden bei Fluka erworben. Triphenylphosphan (>99 %) war bei Alfa Aesar erhältlich. Ameisensäure (>98 %) stammt von Carl Roth. Alle Chemikalien wurden, sofern nicht anders genannt, ohne vorherige Aufreinigung eingesetzt.

Die deuterierten Lösungsmittel $CDCl_3$, $DMSO-d_6$, THF-*d*8, DMF-*d*4 und DMAc-*d*9 wurden von Deutero bezogen.

5.2. Synthesevorschriften

5.2.1. Lösen von Stärke in Dimethylsulfoxid

In einem typischen Beispiel wurden 2,00 g Stärke (12,34 mmol) in 16 mL Dimethylsulfoxid suspendiert und 2 h bei 100 °C gerührt, wodurch eine klare Lösung entstand.

5.2.2. Lösen von Stärke in *N,N*-Dimethylacetamid und Lithiumchlorid

In einem typischen Beispiel wurden 2,00 g Stärke (12,34 mmol) in 50 mL *N,N*-Dimethylacetamid suspendiert und für 2 h bei 120 °C gerührt. Anschließend wurde die Suspension auf 80 °C abgekühlt und mit 0,60 g wasserfreiem Lithiumchlorid versetzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur entstand eine klare Lösung.

5.2.3. Lösen von Stärke in Imidazol

In einem typischen Beispiel wurden 2,00 g Stärke (12,34 mmol) in 8,00 g Imidazol 2 h auf 120 °C erhitzt und mechanisch gerührt. Dabei entstand eine klare Lösung.

5.2.4. Umsetzung von Stärke mit Methyllaurat in Anwesenheit eines Katalysators in Dimethylsulfoxid (SL2, typisches Beispiel)

Zu einer Lösung von 2,00 g Stärke (12,34 mmol) in 16 mL DMSO wurden 9,12 mL Methyllaurat (37,01 mmol; 3,0 eq.) und 510 mg K_2CO_3 (3,70 mmol; 0,3 eq.) gegeben und 6 h bei 100 °C gerührt. Dabei wurde mittels einer Pumpe ein Druck von 100 mbar eingestellt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT gekühlt, in 200 mL 90 % (v/v) Ethanol gefällt, der erhaltene Feststoff abfiltriert und gewaschen mit zweimal je 150 mL 90 % Ethanol und je einmal mit 200 mL 96 % (v/v) Ethanol, Ethylacetat und Aceton. Das Produkt wurde bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,44 g (12,34 mmol modifizierte AGE; 100 % der Theorie), DS: 0,14 (6 % Effizienz)

Elementaranalyse gefunden [%]: C = 50,14 H = 7,58 S = 0

^{13}C -NMR (62,90 MHz, 333 K, DMSO- d_6) [ppm]: δ = 172,45 (C-7), 99,72 (C-1), 78,52 (C-4), 72,91 (C-3), 71,84 (C-2), 68,36 (C-5), 62,77 (C-6_s), 60,43 (C-6), 33,21 (C-8), 31,04 (C-16), 28,60 (C-10 – C-15), 24,17 (C-9), 21,79 (C-17), 13,56 (C-18).

5.2.5. Umsetzung von Stärke mit Vinylaurat in Anwesenheit von Kaliumcarbonat in Dimethylsulfoxid (SL18, typisches Beispiel)

Zu einer Lösung von 5,00 g Stärke (30,84 mmol) in 41 mL DMSO wurden 24,00 mL Vinylaurat (92,51 mmol; 3,0 eq.) gegeben und das Gemisch auf 110 °C erwärmt. Danach wurden 128 mg K_2CO_3 (0,93 mmol; 3 % bezogen auf Stärke) zugegeben und bei 110 °C 2 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt, in 500 mL Ethanol gefällt, dekantiert und der Rückstand viermal mit je 200 mL 90 % (v/v) Ethanol gewaschen und anschließend bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 16,79 g (28,49 mmol modifizierte AGE; 92 % der Theorie), DS: 2,35 (78 % Effizienz)

Elementaranalyse gefunden [%]: C = 69,60 H = 10,40 S = 0

^{13}C -NMR (62,90 MHz, 297 K, $CDCl_3$) [ppm]: δ = 174-172 (C-7), 95,50 (C-1_{2s}), 72-68 (C-3, C-2, C-5), 62,03 (C-6_s), 34,23 (C-9), 32,07 (C-16), 29,68 (C-10 – C-15), 24,87 (C-9), 22,82 (C-17), 14,22 (C-18).

5.2.6. Umsetzung von Stärke mit Lauroylchlorid in *N,N*-Dimethylacetamid/LiCl (SL28, typisches Beispiel)

Zu einer Lösung von 2,00 g Stärke (12,34 mmol) in 50 mL DMAc und 0,60 g LiCl wurden 8,8 mL Lauroylchlorid (37,01 mmol; 3,0 eq.) zugegeben und die Reaktionsmischung für 3 h bei 120 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt und in 400 mL deionisiertes Wasser gefällt und filtriert. Der Rückstand wurde dreimal mit deionisiertem Wasser und dreimal mit Ethanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,37 g (8,39 mmol modifizierte AGE; 68 % der Theorie), DS: 1,97 (66 % Effizienz)

Elementaranalyse gefunden [%]: C = 68,35 H = 10,19 N = 0 Cl = 0

¹³C-NMR (100,61 MHz, 297 K, CDCl₃) [ppm]: δ = 173,31 (C-7), 170,64 (C=O, Acetat), 95,82 (C-1_{2s}), 72-69 (C-3, C-2_s, C-2, C-5), 61,77 (C-6_s), 34,25 (C-8), 32,07 (C-16), 29,54 (C-10 - C-15), 25,03 (C-9), 22,82 (C-17), 21,08 (CH₃, Acetat), 14,22 (C-18).

5.2.7. Umsetzung von Stärke mit Laurinsäure und *p*-Toluolsulfonylchlorid in *N,N*-Dimethylacetamid/LiCl (SL33, typisches Beispiel)

Zu einer Lösung von 2,00 g Stärke (12,34 mmol) in 50 mL DMAc und 0,60 g LiCl wurde eine Lösung von 7,41 g Laurinsäure und 7,05 g TosCl (je 37,01 mmol; 3,0 eq.) in 10 mL DMAc gegeben. Die Mischung wurde 3 h bei 60 °C gerührt und anschließend auf RT abgekühlt und in 500 mL 80 % (v/v) wässriges Ethanol gefällt und filtriert. Der Rückstand wurde zweimal mit 200 mL deionisiertem Wasser und dreimal mit 200 mL Ethanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,59 g (9,05 mmol modifizierte AGE; 73 % der Theorie), DS: 0,68 (23 % Effizienz)

Elementaranalyse gefunden [%]: C = 59,53 H = 8,73 S = 0,64 Cl = 0,85

¹³C-NMR (62,90 MHz, 297 K, DMF-*d*₇) [ppm]: δ = 173,43-171,02 (C-7), 102,43 (C-1), 81,66 (C-4), 73,98 (C-3), 73,03 (C-2), 69,72 (C-5), 63,93 (C-6_s), 34,20 (C-8), 32,37 (C-16), 30,07 (C-10 - C-15), 25,39 (C-9), 23,07 (C-17), 14,28 (C-18).

5.2.8. Umsetzung von Stärke mit Laurinsäure, *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid und 4-(1-Pyrrolidiny)pyridin in *N,N*-Dimethylacetamid/LiCl (SL36, typisches Beispiel)

In einem typischen Beispiel wurden 7,41 g Laurinsäure und 7,64 g DCC (je 37,01 mmol; 3,0 eq.) in 10 mL DMAc bei RT 1 h gerührt. Die Mischung wurde zu einer Lösung von 2,00 g Stärke (12,34 mmol) in 50 mL DMAc und 0,60 g LiCl gegeben und mit 21 mg PP versetzt. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei 60 °C gerührt, anschließend auf RT abgekühlt, in 400 mL

Methanol gefällt und filtriert. Der Rückstand wurde dreimal mit 200 mL Methanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,11 g (12,32 mmol modifizierte AGE; 100 % der Theorie), DS: 0,94 (31 % Effizienz)

Elementaranalyse gefunden [%]: C = 62,27 H = 9,30 N = 0

¹³C-NMR (62,90 MHz, 297 K, CDCl₃) [ppm]: δ = 173,47 (C-7), 99,35 (C-1), 74-69 (C-3, C-2, C-5), 61,86 (C-6_s), 58,77 (C-6), 34,11 (C-8), 32,08 (C-16), 29,81 (C-10 – C-15), 25,01 (C-9), 22,83 (C-17), 14,24 (C-18).

5.2.9. Umsetzung von Stärke mit Laurinsäure und 1,1'-Carbonyldiimidazol in *N,N*-Dimethylacetamid/LiCl (SL40, typisches Beispiel)

In einem typischen Beispiel wurden 7,41 g Laurinsäure und 6,00 g CDI (je 37,01 mmol; 3,0 eq.) bei RT in 35 mL DMAc über Nacht gerührt. Die entstandene Lösung wurde zu einer Lösung von 2,00 g Stärke (12,34 mmol) in 50 mL DMAc und 0,60 g LiCl gegeben und 3 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde auf RT abgekühlt, in 500 mL 80 % (v/v) wässriges Isopropanol gefällt und filtriert. Der Rückstand wurde dreimal mit 200 mL Isopropanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,43 g (11,55 mmol modifizierte AGE; 94 % der Theorie), DS: 0,74 (25 % Effizienz)

Elementaranalyse gefunden [%]: C = 60,16 H = 8,95 N = 0

¹³C-NMR (62,90 MHz, 297 K, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 172,81 (C-7), 100,40 (C-1), 95,60 (C-1_{2s}), 80-69 (C-4, C-3, C-2, C-5), 60,35 (C-6), 33,48 (C-8), 31,42 (C-16), 29,14 (C-10 – C-15), 24,35 (C-9), 22,17 (C-17), 13,88 (C-18).

5.2.10. Umsetzung von Stärke mit Laurinsäure und Oxalylchlorid/*N,N*-Dimethylformamid in *N,N*-Dimethylacetamid/LiCl (SL44, typisches Beispiel)

In einem typischen Beispiel wurden 30 mL DMF auf -30 °C gekühlt und tropfenweise mit 3,17 mL Oxalylchlorid (37,01 mmol; 3,0 eq.) versetzt, sodass die Innentemperatur -25 °C nicht überstieg. Nach beendeter Gasentwicklung wurden 7,41 g Laurinsäure (37,01 mmol; 3,0 eq.) zugegeben und bei -20 °C 1 h gerührt. Die erhaltene Suspension wurde zu einer Lösung von 2,00 g Stärke (12,34 mmol) in 50 mL DMAc und 0,60 g LiCl gegeben und bei 60 °C 3 h gerührt. Anschließend wurde auf RT abgekühlt, in 500 mL Ethanol gefällt und abfiltriert. Der Rückstand wurde zweimal mit 200 mL 80 % (v/v) wässrigem Ethanol und dreimal mit 200 mL Ethanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5,18 g (11,23 mmol modifizierte AGE; 91 % der Theorie), DS: 1,67 (55 % Effizienz)

Elementaranalyse gefunden [%]: C = 67,06 H = 10,16 N = 0 Cl = 0

^{13}C -NMR (100,61 MHz, 297 K, CDCl_3) [ppm]: δ = 173,34 (C-7), 95,93 (C-1_{2s}), 80-69 (C-4, C-3, C-2, C-2_s, C-5), 62,73 (C-6_s), 34,06 (C-8), 32,07 (C-16), 29,82 (C-10 – C-15), 24,96 (C-9), 22,82 (C-17), 14,22 (C-18).

5.2.11. Umsetzung von Stärke mit Lauroylchlorid in *N,N*-Dimethylacetamid (SL88, typisches Beispiel)

In einem typischen Beispiel wurden 2,00 g Stärke (12,34 mmol) in 50 mL DMAc suspendiert und für 2 h bei 120 °C gerührt. Anschließend wurde die Temperatur auf 80 °C eingestellt. Die Mischung wurde mit 8,8 mL Lauroylchlorid (37,01 mmol; 3,0 eq.) versetzt und 3 h bei 80 °C gerührt, anschließend auf RT abgekühlt und in 400 mL deionisiertes Wasser gefällt und filtriert. Der Rückstand wurde dreimal mit 200 mL deionisiertem Wasser und dreimal mit 200 mL Ethanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5,93 g (12,34 mmol modifizierte AGE; 100 % der Theorie), DS: 1,72 (57 % Effizienz)

Elementaranalyse gefunden [%]: C = 67,31 H = 10,18 N = 0 Cl = 0,16

^{13}C -NMR (62,90 MHz, 297 K, CDCl_3) [ppm]: δ = 173,38 (C-7), 95,81 (C-1_{2s}), 72-68 (C-3, C-2_s), C-2, C-5), 62,93 (C-6_s), 34,04 (C-8), 32,08 (C-16), 29,82 (C-10 – C-15), 24,96 (C-9), 22,82 (C-17), 14,23 (C-18).

5.2.12. Umsetzung von Stärke mit Lauroylchlorid in *N,N*-Dimethylformamid/LiCl (SL94, typisches Beispiel)

Eine Lösung von 2,00 g Stärke (12,34 mmol) in 50 mL DMF und 0,60 g LiCl wurde analog zu 5.2.2. erhalten. Zu dieser Lösung wurden 8,8 mL Lauroylchlorid (37,01 mmol; 3,0 eq.) gegeben und 3 h bei 120 °C gerührt. Danach wurde auf RT abgekühlt und in 500 mL Ethanol gefällt und filtriert. Der Rückstand wurde zweimal mit 200 mL deionisiertem Wasser und zweimal mit 200 mL Aceton gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5,13 g (9,10 mmol modifizierte AGE; 74 % der Theorie), DS: 2,21 (74 % Effizienz)

Elementaranalyse gefunden [%]: C = 69,17 H = 10,42 N = 0 Cl = 0,72

^{13}C -NMR (100,61 MHz, 297 K, CDCl_3) [ppm]: δ = 173,34 (C-7), 95,781 (C-1_{2s}), 72-69 (C-3, C-2_s, C-2, C-5), 62,38 (C-6_s), 34,06 (C-8), 32,08 (C-16), 29,83 (C-10 – C-15), 25,01 (C-9), 22,83 (C-17), 14,24 (C-18).

5.2.13. Lösung von Stärke in *N,N*-Dimethylacetamid durch Einleiten von Chlorwasserstoff

In eine Suspension von 2,00 g Stärke (12,34 mmol) in 50 mL DMAc bei 120 °C wurde extern über die Reaktion von CaCl₂ und konzentrierte Schwefelsäure entwickelter Chlorwasserstoff geleitet. Nach 15 min wurde eine klare Lösung erhalten. Diese wurde auf RT abgekühlt und in 400 mL Ethanol gefällt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit je 200 mL Ethanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,57 g (9,68 mmol AGE; 78 % der Theorie)

Elementaranalyse gefunden [%]: C = 41,36 H = 6,23 N = 0 Cl = 0,32

5.2.14. Umsetzung von 1-Pentanol mit Lauroylchlorid in *N,N*-Dimethylacetamid

In 185 mL DMAc wurden 15 mL 1-Pentanol (137,83 mmol) und 33 mL Lauroylchlorid (137,83 mmol) 3 h bei 120 °C gerührt und anschließend auf RT abgekühlt. 300 mL Diethylether und 300 mL Wasser wurden zugegeben und gerührt. Die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde viermal mit je 150 mL Diethylether extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden achtmal mit je 150 mL Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in einer Vakuumdestillation bei 10 mbar in zwei Fraktionen getrennt, die bei 35 °C (Fraktion a) bzw. 160 °C (Fraktion b) übergangen.

¹H-NMR (Fraktion a, 250,13 MHz, 297 K, CDCl₃) [ppm]: δ = 4,03 (t, 2 H, H-3), 2,02 (s, 3 H, H-1), 1,60 (m, 2 H, H-4), 1,30 (m, 4 H, H-5 und H-6), 0,88 (t, 3 H, H-7).

¹³C-NMR (Fraktion a, 62,90 MHz, 297 K, CDCl₃) [ppm]: δ = 171,33 (C-2), 64,73 (C-3), 28,40 (C-4), 28,16 (C-5), 22,42 (C-6), 21,09 (C-1), 14,04 (C-7).

¹H-NMR (Fraktion b, 250,13 MHz, 297 K, CDCl₃) [ppm]: δ = 4,04 (t, 2 H, H-13), 2,27 (s, 2 H, H-11), 1,60 (m, 2 H, H-14), 1,30 (m, 22 H, H-2 – H-10, H-15 und H-16), 0,88 (t, 6 H, H-1 und H-17).

¹³C-NMR (Fraktion b, 62,90 MHz, 297 K, CDCl₃) [ppm]: δ = 174,13 (C-12), 64,49 (C-13), 34,53 (C-11), 32,04 (C-3), 30-29 (C-4 - C-9, C-14 und C-15), 25,15 (C-10), 22,81 (C-2), 22,45 (C-16), 14,22 (C-1), 14,04 (C-17).

5.2.15. Umsetzung von Lauroylchlorid mit *N,N*-Dimethylacetamid

Zu 5 mL DMAc wurden 0,9 mL Lauroylchlorid gegeben und 1 h auf 80 °C erhitzt. Von der resultierenden Mischung wurden Proben mittels FTIR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht.

5.2.16. Umsetzung von Lauroylchlorid mit *N,N*-Dimethylacetamid-*d*9

Zu 500 μL DMAc-*d*9 wurden 0,09 mL Lauroylchlorid gegeben, 1 h auf 80 °C erhitzt und die resultierende Mischung mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

5.2.17. Umsetzung von Stärke mit Laurinsäure und Propionsäureanhydrid in geschmolzenem Imidazol (SLP12, typisches Beispiel)

Zu einer Lösung von 2,00 g Stärke (12,34 mmol) in 8,00 g Imidazol wurden 12,35 g Laurinsäure (37,01 mmol; 3,0 eq.) und 4,74 mL Propionsäureanhydrid (37,01 mmol; 3,0 eq.) gegeben und bei 100 °C 2 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt, in 200 mL Methanol gefällt und der erhaltene Feststoff fünfmal mit je 100 mL Methanol gewaschen und anschließend bei 40°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,86 g (9,40 mmol modifizierte AGE; 76 % der Theorie), $\text{DS}_{\text{Laurat}}$: 1,48; $\text{DS}_{\text{Propionat}}$: 1,51

^{13}C -NMR (62,90 MHz, 297 K, CDCl_3) [ppm]: δ = 174 – 172 (C-7_{Laurat} und C-7_{Propionat}), 95,71 (C-1'), 72,03 (C-3_{s,2s}), 70,38 (C-2_{s,3s}), 69,23 (C-5), 61,46 (C-6_s), 34,28 (C-8_{Laurat}), 32,03 (C-16), 29,50 (C-10 – C-15), 27,50 (C-8_{Propionat}), 24,80 (C-9_{Laurat}), 22,81 (C-17), 14,23 (C-18), 9,82 (C-9_{Propionat}).

5.2.18. NMR-Experimente zur Mechanismusuntersuchung der Reaktionen von Laurinsäure, Propionsäureanhydrid und Imidazol

Bei 100 °C wurden 8,00 g Imidazol (117,51 mmol) und 7,41 g Laurinsäure (37,01 mmol) 2 h gerührt. Eine Probe von 30 mg wurde in 500 μL CDCl_3 gelöst und per NMR-Spektroskopie (297 K, 250,13 MHz) untersucht.

Bei 100 °C wurden 7,41 g Laurinsäure (37,01 mmol) geschmolzen, mit 4,74 mL Propionsäureanhydrid (37,01 mmol) versetzt und bei 100 °C 2 h gerührt. Eine Probe von 30 mg wurde in 500 μL CDCl_3 gelöst und per NMR-Spektroskopie (297 K, 250,13 MHz) untersucht.

In jeweils 250 μL CDCl_3 wurden 5,00 mg Imidazol (0,0734 mmol) und 9,84 mg Propionsäureanhydrid (0,0734 mmol) separat gelöst und auf -32 °C gekühlt. Die Lösungen wurden vereinigt, sogleich ins NMR-Spektrometer überführt, welches auf -40 °C gekühlt war, und umgehend gemessen (233 K, 250,13 MHz).

Bei 100 °C wurden 915 μL Propionsäure (12,34 mmol) und 3,09 g Laurinsäureimidazolid (12,34 mmol) 2 h gerührt. Eine Probe von 30 mg wurde in 500 μL CDCl_3 gelöst und per NMR-Spektroskopie (297 K, 400,13 MHz) untersucht.

Bei 100 °C wurden 2,47 g Laurinsäure (12,34 mmol) und 8,00 g Imidazol (117,51 mmol) geschmolzen, mit 1,58 mL Propionsäureanhydrid (12,34 mmol) versetzt und bei 100 °C 2 h gerührt. Eine Probe von 30 mg wurde in 500 µL CDCl₃ gelöst und per NMR-Spektroskopie (297 K, 250,13 MHz) untersucht.

5.2.19. Umsetzung von Stärke mit Ameisensäure und 1,1'-Carbonyldiimidazol in Dimethylsulfoxid (SF4, typisches Beispiel)

In einem typischen Beispiel wurden 25,00 g CDI (154,19 mmol) und 5,82 mL Ameisensäure (154,19 mmol) in 91 mL DMSO 1 h bei RT und 30 min bei 60 °C gerührt. Die entstandene klare Lösung wurde zu einer Lösung von 5,00 g Stärke (30,84 mmol) in 40 mL DMSO gegeben und die Mischung für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Mischung in 1000 mL Chloroform gefällt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert, sechsmal mit je 200 mL Chloroform gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6,58 g (28,55 mmol modifizierte AGE; 93 % der Theorie); DS: 2,44 (49 % Effizienz)

Elementaranalyse gefunden [%]: C = 43,63 H = 4,28 N = 0,59

¹H-NMR (250,13 MHz, 323 K, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 8,23 (-CHO), 5,5 – 3,5 (AGE).

¹³C-NMR (62,90 MHz, 323 K, DMSO-*d*₆) [ppm]: δ = 162 – 160 (C-7), 97,04 (C-1'), 75,53 (C-4), 72,20 (C-3_s), 70,14 (C-2_s), 69,02 (C-5), 61,96 (C-6_s).

5.2.20. Umsetzung von Stärkeformiat mit Lauroylchlorid in *N,N*-Dimethylacetamid (SFL1, typisches Beispiel)

Zu einer Lösung von 1,00 g Stärkeformiat (SF1, DS 0,97; 5,28 mmol) in 25 mL DMAc wurden 3,77 mL Lauroylchlorid (15,84 mmol; 3,0 eq.) gegeben und 3 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde auf RT abgekühlt, in 250 mL Methanol gefällt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert, viermal mit je 100 mL Methanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,08 g (3,27 mmol modifizierte AGE; 62 % der Theorie); DS_{Formiat}: 0,48; DS_{Laurat}: 2,52

¹H-NMR (250,13 MHz, 297 K, CDCl₃) [ppm]: δ = 8,10 (CHO), 5,75 – 3,50 (AGE), 2,35 (H-8), 1,51 (H-9), 1,25 (H-10 – H-17), 0,87 (H-18).

¹³C-NMR (62,90 MHz, 297 K, CDCl₃) [ppm]: δ = 173,37 (C-7_{Laurat}), 160,65 (CHO), 95,93 (C-1'), 72,20 – 68,98 (C-3_{s,2s}, C-2_{s,3s}, C-5), 62,31 (C-6_s), 34,09 (C-8), 32,08 (C-16), 29,54 (C-10 – C-15), 24,97 (C-9), 22,81 (C-17), 14,23 (C-18).

5.3. Charakterisierung und Eigenschaften

5.3.1. Messmethoden

Elementaranalysen (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Chlor) wurden am VARIO EL III CHNS der Firma Elementar Analysensysteme GmbH Hanau durchgeführt. Die Gehalte an Kohlenstoff wurden zur Berechnung des DS genutzt (Gleichung 4).

Zur Größenausschlusschromatographie (SEC) von Stärke bzw. niedrig substituierten Stärkeestern wurden Lösungen der Probe in DMSO (1 mg/mL) hergestellt. Dazu wurde die Probe 24 h bei 80 °C und 5 h bei 120 °C gerührt, anschließend über einen Spritzenfilter (0,45 µm) filtriert und in das Gerät Jasco PSS NOVEMA 3000 Å/300 Å (Pumpe PU-980, RI-Detektor RI-930) injiziert. Die Flussrate betrug 0,5 mL/min und die Messung wurde bei 65 °C durchgeführt. Als Eluent diente DMSO mit 0,5 % LiBr (w/V). Die Werte der Ausgangsstärke wurden als Mittelwerte aus fünf Einzelmessungen gegen einen Pullulan-Standard bestimmt. Die Molmassen hoch substituierter Stärkeester wurden dazu analog in THF gegen einen Polystyrol-Standard bestimmt.

Fourier-Transformations-Infrarotspektren wurden am Gerät Shimadzu IRAffinity-1 als Mittelwerte von 64 Messungen mit einer Auflösung von 1-2 cm⁻¹ erhalten.

Kernresonanzspektren (NMR) wurden mit Bruker Avance I (250 MHz) bzw. Bruker Avance III (400 MHz) Spektrometern aufgenommen. Dazu wurden 55 mg Probe in 550 µL deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Für Protonenspektren wurden dazu 16 Messungen und für die Kohlenstoffspektren >10.000 Messungen genutzt. in DMSO-*d*₆ aufgenommene Proben wurden bei 60 °C gemessen. Spektren in allen anderen Lösungsmitteln wurden bei RT aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind angegeben in parts per million (ppm) und normalisiert auf Tetramethylsilan (TMS).

Zur Aufnahme des DOSY-Spektrums wurden 500 mg Stärke in 12,5 mL DMAc und 150 mg LiCl gelöst. Dazu wurden bei 0 °C 2,32 g Laurinsäureimidazolid, gelöst in 8 mL DMAc, gegeben und eine Probe für die Messung entnommen.

UV-Vis-Spektren wurden an einem Lambda 25 Spektrometer von Perkin Elmer unter Verwendung von Quartzglasküvetten und für Spektroskopie geeigneten Lösungsmitteln aufgenommen.

Messungen der relativen, reduzierten und inhärenten Viskosität erfolgten am Lauda PVS 1 Kapillarviskosimeter. Gemessen wurde bei 25,00 °C (±0,02 °C) in einer 1 %-igen Lösung der Probe in DMSO oder Chloroform mit einer Mikro-Ostwald-Kapillare (1c, K = 0,03).

Für die Messung am Massenspektrometer Finnigan MAT95 wurden *N,N*-Dimethylacetamid und Lauroylchlorid zusammen eine Stunde lang auf 80 °C erhitzt, anschließend mit Acetonitril verdünnt und mit positiver Elektronensprayionisation (ESI) gemessen.

Für die Überprüfung der Kornstruktur wurde im Vakuum getrocknete Stärke in deionisiertem Wasser suspendiert und unter einem Lichtmikroskop mit Polarisationsfilter betrachtet.

Zur Bestimmung des Amylosegehalts der Stärke wurde eine in Wasser gelöste Stärkeprobe mit einer Iod-Kaliumiodid-Lösung versetzt und 30 min zur Farbentwicklung inkubiert. Anschließend wurde im UV-Vis-Spektrometer die Absorbanz im Bereich 400-700 nm bestimmt. Zur Berechnung des Amylosegehaltes wurde Gleichung (5) genutzt.^[43]

Zur Untersuchung der Helixbildung von Stärke in DMAc/LiCl wurde 1,00 g Stärke (6,17 mmol) nach der in 5.2.1. beschriebenen Methode in 25 mL DMAc/0,30 g LiCl gelöst. Davon wurden 100 µL mit 2 mL einer Lösung aus 1620,71 mg Lil (12,00 mmol) und 200,44 mg Iod (0,79 mmol) in 100 mL DMAc versetzt und auf 100 mL aufgefüllt und 1 h zur Farbentwicklung inkubiert.

Zur Bestimmung des DS_{Formiat} wurde eine konduktometrische Titration nach alkalischer Hydrolyse der Formiate durchgeführt. Dazu wurden jeweils 650 mg Substanz eingewogen und mit 25 mL 0,5 M Natronlauge bei 60 °C 16 h gerührt. Anschließend wurden Aliquote von 10,0 mL entnommen und mit Salzsäure konduktometrisch titriert. Der DS_{Formiat} wurde in einer Doppelbestimmung nach den Gleichungen 6 und 7 bestimmt. Um den Wert für ΔV zu bestimmen, wurden die drei Bereiche der Titrationskurve durch lineare Regression angenähert und die Schnittpunkte der sich daraus ergebenden Geraden bestimmt. Der mittlere Bereich entspricht dem Verbrauch an Maßlösung zur Titration der Formiatsubstituenten.

Zur Bestimmung der Hydrolysestabilität von Stärkeformiat wurden 500 mg Stärkeformiat ($DS = 2,44$; 2,17 mmol) in einer Mischung aus 9,54 mL *N,N*-Dimethylformamid und 1,06 mL deionisiertem Wasser gelöst und bei RT 3 h gerührt. Dabei wurde fortlaufend der pH-Wert über eine pH-Elektrode kontrolliert.

Die Schmelzpunkte der erhaltenen Verbindungen wurden an einem Lichtmikroskop mit beheizbarer Probenaufnahme überprüft.

5.3.2. Gleichungen

$$\text{Ausbeute [\%]} = \frac{m_{\text{PS}}}{162,14 \text{ g/mol} + DS * (M_{\text{Sub}} - 1,008 \text{ g/mol})} * 100 \% \quad (1)$$

$n_{\text{PS,Edukt}}$

mit m_{PS} – Masse des erhaltenen Polysaccharidderivates, DS – durchschnittlicher Substitutionsgrad des Produktes, M_{Sub} – Molare Masse des Substituenten, $n_{\text{PS,Edukt}}$ – Stoffmenge des eingesetzten Polysaccharids.

$$\text{Effizienz [\%]} = \frac{DS}{\frac{\text{mol}_{\text{Reagens}}}{\text{mol}_{\text{AGE}}}} * 100 \% \quad (2)$$

mit DS - Substitutionsgrad des Produktes, $(\text{mol}_{\text{Reagens}}/\text{mol}_{\text{AGE}})$ - Molverhältnis des eingesetzten Reagens, welches den Substituenten am Polysaccharid ergibt, bezogen auf die Anhydroglucoseeinheit.

$$\text{DP}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_{\text{AGE,mod}}} \quad (3)$$

mit \bar{M}_n - Zahlenmittlere Molmasse (aus SEC), $M_{\text{AGE,mod}}$ - Molmasse der modifizierten Anhydroglucoseeinheit.

$$\text{DS} = \frac{\frac{\%C}{100\%} + M_{\text{AGE}} - n_{\text{C,AGE}} * M_{\text{C}}}{M_{\text{C}} * n_{\text{C,Sub}} - \frac{\%C}{100\%} * (M_{\text{Sub}} - M_{\text{H}})} \quad (4)$$

mit %C – Gehalt an Kohlenstoff (aus Elementaranalyse), M_{AGE} – Molare Masse der Anhydroglucoseeinheit, $n_{\text{C,AGE}}$ – Anzahl der Kohlenstoffatome in der Anhydroglucoseeinheit, M_{C} – Molare Masse eines Kohlenstoffatoms, $n_{\text{C,Sub}}$ – Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten, M_{Sub} – Molare Masse des Substituenten, M_{H} – Molare Masse eines Wasserstoffatoms.

$$\text{Amylosegehalt [\%]} = \frac{\text{Abs}_{620} - \text{Abs}_{510} + 0,0542}{0,3995} * 100 \% \quad (5)$$

$$\text{wt}\%_{\text{Formiat}} = \frac{\Delta V * c_{\text{Maßlösung}} * M_{\text{Formiat}}}{m_{\text{Probe}}} * 100 \% \quad (6)$$

mit $\text{wt}\%_{\text{Formiat}}$ - Massenanteil der Formiatsubstituenten an der gesamten Probe, ΔV – zur Titration der Formiatsubstituenten benötigtes Volumen an Maßlösung in L, $c_{\text{Maßlösung}}$ – Stoffmengenkonzentration der Maßlösung in $\text{mol} * \text{L}^{-1}$, M_{Formiat} – $29,02 \text{ g} * \text{mol}^{-1}$, m_{Probe} – Masse der eingesetzten Probe in g.

$$\text{DS}_{\text{Formiat}} = \frac{M_{\text{AGE}}}{\frac{100 * M_{\text{Formiat}}}{\text{wt}\%_{\text{Formiat}}} - M_{\text{Formiat}} + M_{\text{H}}} \quad (7)$$

mit M_{H} – Molare Masse eines Wasserstoffatoms ($1,008 \text{ g} * \text{mol}^{-1}$).

$$\text{DS}_{\text{Laurat}} = \frac{I_{0,84} * 7}{I_{5,75-3,50} * 3} \quad (8)$$

zur Berechnung des $\text{DS}_{\text{Laurat}}$ über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nach Zugabe von Trifluoressigsäure mit $I_{0,84}$ – Integral des Signals bei 0,84 ppm und $I_{5,75-3,50}$ – Integral des Signals im Bereich 5,75-3,50 ppm.

$$\text{DS}_{\text{Propionat}} = \text{DS}_{\text{Laurat}} * \frac{I_{27}}{I_{34}} \quad (9)$$

zur Berechnung des $DS_{\text{Propionat}}$ über ^{13}C -NMR-Spektroskopie mit I_{27} – Integral des Signals bei 27 ppm und I_{34} – Integral des Signals bei 34 ppm.

$$DS_{\text{ges}} = DS_{\text{Laurat}} + DS_{\text{Propionat}} \quad (10)$$

$$U_{\text{LaIm}} = \frac{I_{1,79}}{I_{1,79} + I_{1,65}} \quad (11)$$

mit U_{LaIm} – Umsatz von Laurinsäure zu Laurinsäureimidazolid [$0 \leq U_{\text{LaIm}} \leq 1$], $I_{1,79}$ – Integral des Signals bei 1,79 ppm, $I_{1,65}$ – Integral des Signals bei 1,65 ppm im ^1H -NMR-Spektrum.

$$n_{\text{LaIm}} = n_{\text{LaOH},0} * U_{\text{LaIm}} \quad (12)$$

mit n_{LaIm} – Stoffmenge an Laurinsäureimidazolid, $n_{\text{LaOH},0}$ – initial eingesetzte Stoffmenge an Laurinsäure.

$$n_{\text{PrIm}} = n_{\text{PSA},0} - n_{\text{LaIm}} \quad (13)$$

mit n_{PrIm} – Stoffmenge an Propionsäureimidazolid, $n_{\text{PSA},0}$ – eingesetzte Stoffmenge an Propionsäureanhydrid.

$$\frac{\text{LaIm}}{\text{Im}_{\text{ges}}} = \frac{n_{\text{LaIm}}}{n_{\text{LaIm}} + n_{\text{PrIm}}} \quad (14)$$

mit $\text{LaIm}/\text{Im}_{\text{ges}}$ – Anteil des Laurinsäureimidazolids an allen vorliegenden Imidazolidspezies [$0 \leq \text{LaIm}/\text{Im}_{\text{ges}} \leq 1$].

Literaturverzeichnis

- [1] S. Jovanović, J. Džunuzović, Ý. Stojanović, *Kem. Ind.* **2013**, 62, 315.
- [2] Industrieverband Klebstoffe e.V., unter: <https://www.klebstoffe.com/die-welt-des-klebens/konjunkturdaten.html> (abgerufen am 08.04.2020).
- [3] K. Hübner, *Plastik - gut verträglich*, in: Max Planck Forschung (**2018**), 1, 56-63.
- [4] EU-Parlament, *Pressemitteilung zu Wegwerfprodukten aus Plastik*, **2018**.
- [5] F. N. R. e.V., *Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe*, in: Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe (**2014**), Band 34, 114 ff.
- [6] GESTIS Stoffdatenbank, **2020**, [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/012160.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/012160.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0) (abgerufen am 09.07.2020).
- [7] F. J. Rodriguez-Gonzalez, B. A. Ramsay, B. D. Favis, *Carbohydr. Polym.* **2004**, 58, 139.
- [8] C. Martin, A. M. Smith, *Plant Cell* **1995**, 7, 971.
- [9] T. Heinze, T. Liebert, A. Koschella, *Esterification of polysaccharides*, Springer Science & Business Media, Berlin, Heidelberg **2006**.
- [10] H. P. Ramesh, R. N. Tharanathan, *Crit. Rev. Biotechnol.* **2003**, 23, 149.
- [11] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive cellulose chemistry. Volume 2: Functionalization of cellulose*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim **1998**.
- [12] G. Tegge, *Stärke und Stärkederivate*, Behr's Verlag, Hamburg **2004**.
- [13] R. F. Tester, J. Karkalas, in: *Biopolymers*, (S. D. Baets, E. J. Vandamme, A. Steinbüchel), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim **2002**, 381-438.
- [14] H. Eierdanz, U. Sommer, *Agrarwirtschaft* **1996**, 45, 378.
- [15] A. Gonera, *Aminofunctional starch derivatives: synthesis, analysis, and application*, Cuvillier Verlag, Göttingen **2004**.
- [16] M. A. Araújo, A. M. Cunha, M. Mota, *Biomaterials* **2004**, 25, 2687.
- [17] Verband der Getreide-, Mühlen und Stärkewirtschaft VGMS e.V., unter: <https://www.vgms.de/staerkeindustrie/staerkeindustrie/> (abgerufen am 15.10.2019).
- [18] R. Belhassen, F. Vilaseca, P. Mutjé, S. Boufi, *Ind. Crop. Prod.* **2014**, 53, 261.
- [19] R. A. Wallace, G. P. Sanders, R. J. Ferl, *Biology, the science of life*, HarperCollins, New York **1996**.
- [20] F. Mikus, R. Hixon, R. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1115.
- [21] M. J. Gidley, S. M. Bociek, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3820.
- [22] W. R. Morrison, *J. Cereal Sci.* **1988**, 8, 1.
- [23] M. C. Godet, V. Tran, P. Colonna, A. Buleon, M. Pezolet, *Int. J. Biol. Macromol.* **1995**, 17, 405.
- [24] I. A. M. Appelqvist, M. R. M. Debet, *Food Rev. Int.* **1997**, 13, 163.
- [25] J. A. Putseys, L. Lamberts, J. A. Delcour, *J. Cereal Sci.* **2010**, 51, 238.
- [26] C. Chatterjee, F. Pong, A. Sen, *Green Chem.* **2015**, 17, 40.
- [27] A. G. Cunha, A. Gandini, *Cellulose* **2010**, 17, 1045.
- [28] Z. Nikuni, *Starch - Stärke* **1978**, 30, 105.

-
- [29] C. G. Biliaderis, in: *Starch: Chemistry and Technology*, (J. Bemiller, R. Whistler, E. F. Paschall), Academic Press, San Diego **2009**, 293-372.
- [30] K. Svegmak, A.-M. Hermansson, *Food Struct.* **1993**, *12*, 6.
- [31] H. N. Soh, M. J. Sissons, M. A. Turner, *Cereal Chem.* **2006**, *83*, 513.
- [32] N. Vignaux, D. C. Doehlert, E. M. Elias, M. S. McMullen, L. A. Grant, S. F. Kianian, *Cereal Chem.* **2005**, *82*, 93.
- [33] F. Xie, L. Yu, B. Su, P. Liu, J. Wang, H. Liu, L. Chen, *J. Cereal Sci.* **2009**, *49*, 371.
- [34] A. M. Smith, *Curr. Opin. Plant Biol.* **1999**, *2*, 223.
- [35] R. Shogren, *Carbohydr. Polym.* **2008**, *72*, 439.
- [36] D. L. Kaplan, in: *Biopolymers from Renewable Resources*, (D. L. Kaplan), Springer, Berlin, Heidelberg **1998**, 1-29.
- [37] F. Ullmann, W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, J. F. Rounsaville, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1985**.
- [38] G. Moad, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 218.
- [39] J. Alexander, *J. Soc. Chem. Ind.* **1936**, *55*, 206.
- [40] S. Radosta, M. Haberer, W. Vorwerg, *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 970.
- [41] S. Madhu, H. A. Evans, V. V. T. Doan-Nguyen, J. G. Labram, G. Wu, M. L. Chabinyk, R. Seshadri, F. Wudl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8032.
- [42] M. Ulmann, S. Augustat, *Fresen. J. Anal. Chem.* **1958**, *162*, 337.
- [43] T. Zhu, D. S. Jackson, R. L. Wehling, B. Geera, *Cereal Chem.* **2008**, *85*, 51.
- [44] H. Chi, K. Xu, X. Wu, Q. Chen, D. Xue, C. Song, W. Zhang, P. Wang, *Food Chem.* **2008**, *106*, 923.
- [45] J.-F. Zhang, X. Sun, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1446.
- [46] D. Phan The, F. Debeaufort, A. Voilley, D. Luu, *J. Food Eng.* **2009**, *90*, 548.
- [47] J. Babic, D. Subaric, D. Ackar, D. Kovacevic, V. Pilizota, M. Kopjar, *Deut. Lebensm.-Rundsch.* **2007**, *103*, 580.
- [48] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, M. D. Rosa, *Trends Food Sci. Technol.* **2008**, *19*, 634.
- [49] X. Qiao, W. Jiang, K. Sun, *Starch - Stärke* **2005**, *57*, 581.
- [50] R. L. Whistler, J. N. BeMiller, E. F. Paschall, *Starch: chemistry and technology*, Academic Press, San Diego **2009**.
- [51] R. E. Langan, S. L. Maher, C. W. Cremer, K. W. Kirby, R. H. Williams, (O. B. Wurzburg), CRC Press Inc., Boca Raton, Florida **1986**, 199-266.
- [52] H. Röper, *Starch - Stärke* **2002**, *54*, 89.
- [53] S. G. Kumbar, A. R. Kulkarni, A. M. Dave, T. M. Aminabhavi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 2863.
- [54] L. Chen, Z. Xie, X. Zhuang, X. Chen, X. Jing, *Carbohydr. Polym.* **2008**, *72*, 342.
- [55] S. M. Reddy, V. R. Sinha, D. S. Reddy, *Drugs Today* **1999**, *35*, 537.
- [56] V. R. Sinha, R. Kumria, *Int. J. Pharm.* **2001**, *224*, 19.

-
- [57] A. V. Reis, M. R. Guilherme, T. A. Moia, L. H. C. Mattoso, E. C. Muniz, E. B. Tambourgi, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2008**, *46*, 2567.
- [58] S. C. Mendes, R. L. Reis, Y. P. Bovell, A. M. Cunha, C. A. van Blitterswijk, J. D. de Bruijn, *Biomaterials* **2001**, *22*, 2057.
- [59] A. P. Marques, R. L. Reis, J. A. Hunt, *Biomaterials* **2002**, *23*, 1471.
- [60] H. S. Azevedo, F. M. Gama, R. L. Reis, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1703.
- [61] E. R. Balmayor, K. Tuzlakoglu, A. P. Marques, H. S. Azevedo, R. L. Reis, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2008**, *19*, 1617.
- [62] J. B. Hirsch, J. L. Kokini, *Cereal Chem.* **2002**, *79*, 102.
- [63] D. J. Thomas, W. A. Atwell, *Starches*, Eagan Press handbook series, St. Paul **1999**.
- [64] K. N. Nakorn, T. Tongdang, P. Sirivongpaisal, *Starch - Stärke* **2009**, *61*, 101.
- [65] R. N. Waduge, R. Hoover, T. Vasanthan, J. Gao, J. Li, *Food Res. Int.* **2006**, *39*, 59.
- [66] R. F. Tester, S. J. J. Debon, *Int. J. Biol. Macromol.* **2000**, *27*, 1.
- [67] L. Jayakody, R. Hoover, *Carbohydr. Polym.* **2008**, *74*, 691.
- [68] O. S. Lawal, *Int. J. Biol. Macromol.* **2005**, *37*, 268.
- [69] A. Gunaratne, R. Hoover, *Carbohydr. Polym.* **2002**, *49*, 425.
- [70] K. O. Adebawale, O. S. Lawal, *Food Hydrocolloids* **2003**, *17*, 265.
- [71] W. Jiranuntakul, C. Puttanlek, V. Rungsardthong, S. Pancha-arnon, D. Uttapap, *J. Food Eng.* **2011**, *104*, 246.
- [72] M. Miyazaki, N. Morita, *Food Res. Int.* **2005**, *38*, 369.
- [73] O. O. Olayinka, K. O. Adebawale, B. I. Olu-Owolabi, *Food Hydrocolloids* **2008**, *22*, 225.
- [74] C. Pukkahuta, B. Suwannawat, S. Shobsngob, S. Varavinit, *Carbohydr. Polym.* **2008**, *72*, 527.
- [75] Y. Watcharatewinkul, C. Puttanlek, V. Rungsardthong, D. Uttapap, *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75*, 505.
- [76] W. Błaszczak, S. Valverde, J. Fornal, *Carbohydr. Polym.* **2005**, *59*, 377.
- [77] W. Błaszczak, J. Fornal, V. I. Kiseleva, V. P. Yuryev, A. I. Sergeev, J. Sadowska, *Carbohydr. Polym.* **2007**, *68*, 387.
- [78] B. Wang, D. Li, L.-J. Wang, Y. L. Chiu, X. D. Chen, Z.-h. Mao, *J. Food Eng.* **2008**, *87*, 436.
- [79] R. Czechowska-Biskup, B. Rokita, S. Lotfy, P. Ulanski, J. M. Rosiak, *Carbohydr. Polym.* **2005**, *60*, 175.
- [80] Y. Iida, T. Tuziuti, K. Yasui, A. Towata, T. Kozuka, *Innov Food Sci. Emerg.* **2008**, *9*, 140.
- [81] H. Liu, J. Bao, Y. Du, X. Zhou, J. F. Kennedy, *Carbohydr. Polym.* **2006**, *64*, 553.
- [82] M. Margulis, I. Margulis, *Ultrason. Sonochem.* **2003**, *10*, 343.
- [83] J. Kaasova, B. Hubackova, P. Kadlec, J. Prihoda, Z. Bubnik, *Czech J. Food Sci.* **2002**, *20*, 74.
- [84] D. Lu, C. Xiao, S. Xu, *Express. Polym. Lett.* **2009**, *3*, 366.
- [85] A. Lehmann, B. Volkert, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114*, 369.
- [86] S. Richardson, L. Gorton, *Anal. Chim. Acta* **2003**, *497*, 27.

-
- [87] R. Hoover, *Food Rev. Int.* **2000**, *16*, 369.
- [88] N. Atichokudom-chai, S. Shobsngob, P. Chinachoti, S. Varavinit, *Starch - Stärke* **2001**, *53*, 577.
- [89] A. V. Singh, L. K. Nath, A. Singh, *EJEAFChe* **2010**, *9*, 1214.
- [90] O. S. Lawal, K. O. Adebowale, B. M. Ogunsanwo, L. L. Barba, N. S. Ilo, *Int. J. Biol. Macromol.* **2005**, *35*, 71.
- [91] D. Kuakpetoon, Y.-J. Wang, *Starch - Stärke* **2001**, *53*, 211.
- [92] N. Nattapulwat, N. Purkkao, O. Suwithayapanth, *SEHS* **2008**, 18.
- [93] N. Nattapulwat, N. Purkkao, O. Suwithayapan, *AAPS Pharm. Sci. Tech.* **2009**, *10*, 193.
- [94] M. Rinaudo, C. Noik, *Polym. Bull.* **1983**, *9*, 543.
- [95] D.-O. Krentz, C. Lohmann, S. Schwarz, S. Bratskaya, T. Liebert, J. Laube, T. Heinze, W.-M. Kulicke, *Starch - Stärke* **2006**, *58*, 161.
- [96] D. Solarek, in: *Modified Starches: Properties and Uses*, (O. B. Wurzburg), CRC Press Inc., Boca Raton **1986**, 97-112.
- [97] N. A. Landerito, Y.-J. Wang, *Cereal Chem.* **2005**, *82*, 271.
- [98] M. Rinaudo, J. Reguant, in: *Natural Polymers and Agrofibers Based Composites*, (E. Frollini, A. L. Leao, L. H. C. Mattoso), Embrapa Instrumentacao Agropecuaria, Sao Carlos **2000**, 15-39.
- [99] A. Boutboul, P. Giampaoli, A. Feigenbaum, V. Ducruet, *Carbohydr. Polym.* **2002**, *47*, 73.
- [100] M. Elomaa, T. Asplund, P. Soininen, R. Laatikainen, S. Peltonen, S. Hyvärinen, A. Urtili, *Carbohydr. Polym.* **2004**, *57*, 261.
- [101] R. L. Shogren, *Carbohydr. Polym.* **2003**, *52*, 319.
- [102] J. M. Fang, P. A. Fowler, J. Tomkinson, C. A. S. Hill, *Carbohydr. Polym.* **2002**, *47*, 245.
- [103] P. Trubiano, in: *Modified Starches: Properties and Uses*, (O. B. Wurzburg), CRC Press Inc., Boca Raton **1986**.
- [104] W. R. Mason, in: *Starch*, (J. BeMiller, R. Whistler, E. F. Paschall), Academic Press, San Diego **2009**, 745-795.
- [105] S. Kiatkamjornwong, K. Mongkolsawat, M. Sonsuk, *Polym. J.* **2002**, *43*, 3915.
- [106] L. Chen, X. Qiu, Z. Xie, Z. Hong, J. Sun, X. Chen, X. Jing, *Carbohydr. Polym.* **2006**, *65*, 75.
- [107] E.-J. Choi, C.-H. Kim, J.-K. Park, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1999**, *37*, 2430.
- [108] J. Y. Cha, M. A. Hanna, *Ind. Crop. Prod.* **2002**, *16*, 109.
- [109] J. Hasjim, J.-I. Jane, *J. Food Sci.* **2009**, *74*, C556.
- [110] L. Wang, Y.-J. Wang, *Starch - Stärke* **2001**, *53*, 570.
- [111] P. Tomasik, M. F. Zaranyika, in: *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, (D. Horton), Academic Press, San Diego **1995**, 243-318.
- [112] P. Tomasik, J. Gładkowski, *Food. Science. Technology. Quality* **2001**, *2*, 17.
- [113] P. Forssell, A. Hamunen, K. Autio, P. Suortti, K. Poutanen, *Starch - Stärke* **1995**, *47*, 371.

-
- [114] S.-D. Zhang, Y.-R. Zhang, J. Zhu, X.-L. Wang, K.-K. Yang, Y.-Z. Wang, *Starch - Stärke* **2007**, *59*, 258.
- [115] P. Tomasik, C. H. Schilling, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **2004**, *59*, 175.
- [116] J. Tuschhoff, in: *Modified Starches: Properties and uses*, (O. B. Wurzburg), CRC Press Inc., Boca Raton **1986**, 89-96.
- [117] A. van Warners, E. J. Stamhuis, A. A. Beenackers, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 981.
- [118] D. French, in: *Starch: Chemistry and Technology*, (R. Whistler, J. BeMiller, E. F. Paschall), Academic Press, San Diego **1984**, 184-248.
- [119] G. Lammers, E. J. Stamhuis, A. A. Beenackers, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 835.
- [120] G. Ezra, A. Zilkha, *Eur. Polym. J.* **1970**, *6*, 1305.
- [121] V. K. Villwock, J. N. BeMiller, *Starch - Stärke* **2005**, *57*, 281.
- [122] J.-A. Han, J. N. BeMiller, *Carbohydr. Polym.* **2006**, *64*, 158.
- [123] S. Radosta, W. Vorwerg, A. Ebert, A. H. Begli, D. Grölc, M. Wastyn, *Starch - Stärke* **2004**, *56*, 277.
- [124] J. Bendoraitiene, R. Kavaliauskaite, R. Klimaviciute, A. Zemaitaitis, *Starch - Stärke* **2006**, *58*, 623.
- [125] G. Hellwig, D. Bischoff, A. Rubo, *Starch - Stärke* **1992**, *44*, 69.
- [126] F. Bien, B. Wiege, S. Warwel, *Starch - Stärke* **2001**, *53*, 555.
- [127] U. Funke, M. G. Lindhauer, *Starch - Stärke* **2001**, *53*, 547.
- [128] B. Wiege, U. Neumann, F. Bruse, F. Bien, S. Warwel, *Agro. Food Ind. Hi Tec.* **2004**, *15*, 38.
- [129] G. D. Valle, P. Colonna, J. Tayeb, *Starch - Stärke* **1991**, *43*, 300.
- [130] A. Tara, F. Berzin, L. Tighzert, B. Vergnes, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 201.
- [131] A. Ayoub, F. Berzin, L. Tighzert, C. Bliard, *Starch - Stärke* **2004**, *56*, 513.
- [132] M. E. Carr, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *54*, 1855.
- [133] F. Berzin, A. Tara, B. Vergnes, *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47*, 814.
- [134] A. Ayoub, C. Bliard, *Starch - Stärke* **2003**, *55*, 297.
- [135] T. Heinze, V. Haack, S. Rensing, *Starch - Stärke* **2004**, *56*, 288.
- [136] Ž. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, *Starch - Stärke* **2000**, *52*, 413.
- [137] C. J. Tijssen, H. J. Scherpenkate, E. J. Stamhuis, A. A. C. M. Beenackers, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 2765.
- [138] J. Hong, X.-A. Zeng, C. Brennan, M. Brennan, Z. Han, *Foods* **2016**, *5*, 50.
- [139] W. Jarowenko, in: *Modified Starches: Properties and Uses*, (O. B. Wurzburg), CRC Press Inc., Boca Raton **1986**.
- [140] M. M. Tessler, R. L. Billmers, *J. Environ. Polym. Degrad.* **1996**, *4*, 85.
- [141] C. Xiao, J. Ye, *Chinese Journal of Applied Chemistry* **2005**, *22*, 646.
- [142] C. Xiao, F. Fang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 2255.
- [143] G. Engelmann, E. Bonatz, I. Bechthold, G. Rafler, *Starch - Stärke* **2001**, *53*, 560.
- [144] H. Wang, X. Sun, P. Seib, *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 133.
- [145] A. Ayoub, S. S. H. Rizvi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 3663.

-
- [146] S. Patel, R. A. Venditti, J. J. Pawlak, A. Ayoub, S. S. H. Rizvi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *111*, 2917.
- [147] W. S. Ratnayake, D. S. Jackson, *LWT-Food Sci. Technol.* **2008**, *41*, 346.
- [148] H.-J. Chung, K.-S. Woo, S.-T. Lim, *Carbohydr. Polym.* **2004**, *55*, 9.
- [149] M. Seker, M. A. Hanna, *Ind. Crop. Prod.* **2006**, *23*, 249.
- [150] G. Ezra, A. Zilkha, *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1493.
- [151] M. Tahan, A. Zilkha, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1969**, *7*, 1815.
- [152] P. Dubois, M. Krishnan, R. Narayan, *Polym. J.* **1999**, *40*, 3091.
- [153] J. Yu, F. Ai, A. Dufresne, S. Gao, J. Huang, P. R. Chang, *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 763.
- [154] D. Rutot-Houzé, P. Degée, R. Gouttebaron, M. Hecq, R. Narayan, P. Dubois, *Polym. Int.* **2004**, *53*, 656.
- [155] Q. Gong, L.-Q. Wang, K. Tu, *Carbohydr. Polym.* **2006**, *64*, 501.
- [156] L. Chen, X. Qiu, M. Deng, Z. Hong, R. Luo, X. Chen, X. Jing, *Polym. J.* **2005**, *46*, 5723.
- [157] Q. Xu, J. F. Kennedy, L. Liu, *Carbohydr. Polym.* **2008**, *72*, 113.
- [158] I. Kim, J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 1875.
- [159] I. A. Wolff, D. W. Olds, G. Hilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 346.
- [160] A. Hayashi, K. Kinoshita, Y. Miyake, C.-H. Cho, *Agric. Biol. Chem.* **1983**, *47*, 1699.
- [161] R. E. Cameron, C. M. Durrani, A. M. Donald, *Starch - Stärke* **1994**, *46*, 285.
- [162] J. I. Morán, V. P. Cyras, S. L. Giudicessi, R. Erra-Balsells, A. Vázquez, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 3410.
- [163] M. R. Campbell, H. Yeager, N. Abdubek, L. M. Pollak, D. V. Glover, *Cereal Chem.* **2002**, *79*, 317.
- [164] P. Williams, F. Kuzina, I. Hlynka, *Cereal Chem.* **1970**.
- [165] X.-Q. Wang, X.-F. Zhou, *BioRes.* **2011**, *6*, 1926.
- [166] T. Jordan, S. Schmidt, T. Liebert, T. Heinze, *Green Chem.* **2014**, *16*, 1967.
- [167] H. Muljana, F. Picchioni, H. J. Heeres, L. P. Janssen, *Carbohydr. Polym.* **2010**, *82*, 653.
- [168] R. L. Shogren, A. Biswas, *Carbohydr. Polym.* **2010**, *81*, 149.
- [169] J. Aburto, I. Alric, S. Thiebaud, E. Borredon, D. Bikiaris, J. Prinos, C. Panayiotou, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 1440.
- [170] J. M. Fang, P. A. Fowler, C. Sayers, P. A. Williams, *Carbohydr. Polym.* **2004**, *55*, 283.
- [171] Y. Xu, V. Miladinov, M. A. Hanna, *Cereal Chem.* **2004**, *81*, 735.
- [172] R. L. Shogren, *Carbohydr. Polym.* **1996**, *29*, 57.
- [173] A. Lopez-Rubio, J. M. Clarke, S. Ben, D. L. Topping, E. P. Gilbert, *Food Hydrocolloids* **2009**, *23*, 1940.
- [174] R. Hui, C. Qi-he, F. Ming-liang, X. Qiong, H. Guo-qing, *Food Chem.* **2009**, *114*, 81.
- [175] R. Bhosale, R. Singhal, *Carbohydr. Polym.* **2006**, *66*, 521.
- [176] J. Bao, J. Xing, D. L. Phillips, H. Corke, *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 2283.
- [177] F. F. Shih, K. W. Daigle, *Food / Nahrung* **2003**, *47*, 64.
- [178] Z. Söyler, M. A. R. Meier, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 182.

-
- [179] J. Otera, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1449.
- [180] R. Dicke, *Cellulose* **2004**, 11, 255.
- [181] W. Mormann, M. Al-Higari, *Starch - Stärke* **2004**, 56, 118.
- [182] H. Winkler, W. Vorweg, H. Wetzel, *Carbohydr. Polym.* **2013**, 98, 208.
- [183] H. Winkler, W. Vorweg, R. Rihm, *Carbohydr. Polym.* **2014**, 102, 941.
- [184] X. Cao, X. Peng, L. Zhong, S. Sun, D. Yang, X. Zhang, R. Sun, *Cellulose* **2014**, 21, 581.
- [185] C. Grote, T. Heinze, *Cellulose* **2005**, 12, 435.
- [186] T. Heinze, T. F. Liebert, K. S. Pfeiffer, M. A. Hussain, *Cellulose* **2003**, 10, 283.
- [187] M. A. Hussain, T. Liebert, T. Heinze, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 916.
- [188] M. A. Hussain, T. Liebert, T. Heinze, *Polym. News* **2004**, 29, 14.
- [189] K. Lee, J. Hwang, Y. Ahn, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **2014**, 35, 1545.
- [190] U. Neumann, B. Wiege, S. Warwel, *Starch - Stärke* **2002**, 54, 449.
- [191] P. A. Stadler, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 1675.
- [192] M. C. Sheikh, S. Takagi, T. Yoshimura, H. Morita, *Tetrahedron* **2010**, 66, 7272.
- [193] H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 407.
- [194] R. Dicke, K. Rahn, V. Haack, T. Heinze, *Carbohydr. Polym.* **2001**, 45, 43.
- [195] T. Heinze, P. Talaba, U. Heinze, *Carbohydr. Polym.* **2000**, 42, 411.
- [196] R. Hampe, T. Heinze, *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, 299, 1188.
- [197] R. Hampe, T. Heinze, *Starch - Stärke* **2016**, 68, 505.
- [198] E.-J. Choi, C.-H. Kim, J.-K. Park, *Macromolecules* **1999**, 32, 7402.
- [199] A. D. Sagar, E. W. Merrill, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 58, 1647.
- [200] A.-C. Albertsson, S. Karlsson, *Acta Polym.* **1995**, 46, 114.
- [201] C. I. K. Diop, H. L. Li, B. J. Xie, J. Shi, *Food Chem.* **2011**, 126, 1662.
- [202] Y. Xu, W. Ding, J. Liu, Y. Li, J. F. Kennedy, Q. Gu, S. Shao, *Carbohydr. Polym.* **2010**, 80, 1078.
- [203] A. O. Ashogbon, E. T. Akintayo, *Starch - Stärke* **2014**, 66, 41.
- [204] A. Lehmann, B. Volkert, M. Hassan-Nejad, T. Greco, H.-P. Fink, *Green Chem.* **2010**, 12, 2164.
- [205] R. Carmona-Garcia, M. M. Sanchez-Rivera, G. Méndez-Montevalvo, B. Garza-Montoya, L. A. Bello-Pérez, *Carbohydr. Polym.* **2009**, 76, 117.
- [206] B. Muhamedbegović, D. Šubarić, J. Babić, Đ. Ačkar, M. Jašić, H. Keran, A. Budimlić, I. Matas, *Technol. Acta* **2012**, 5, 1.
- [207] P. Schuetzenberger, *Seances Acad. Sci.* **1865**, 61, 465.
- [208] W. M. Kulicke, T. Heinze, *Macromol. Symp.* **2006**, 231, 47.
- [209] T. Liebert, W.-M. Kulicke, T. Heinze, *React. Funct. Polym.* **2008**, 68, 1.
- [210] A. Vanmarcke, L. Leroy, G. Stoclet, L. Duchatel-Crépy, J.-M. Lefebvre, N. Joly, V. Gaucher, *Carbohydr. Polym.* **2017**, 164, 249.
- [211] S. E. Barrios, G. Giammanco, J. M. Contreras, E. Laredo, F. López-Carrasquero, *Int. J. Biol. Macromol.* **2013**, 59, 384.
- [212] B. Y. Yang, R. Montgomery, *Starch - Stärke* **2008**, 60, 146.

- [213] L. Junistia, A. K. Sugih, R. Manurung, F. Picchioni, L. P. B. M. Janssen, H. J. Heeres, *Starch - Stärke* **2008**, *60*, 667.
- [214] L. Junistia, A. K. Sugih, R. Manurung, F. Picchioni, L. P. B. M. Janssen, H. J. Heeres, *Starch - Stärke* **2009**, *61*, 69.
- [215] J. Aburto, I. Alric, E. Borredon, *Starch - Stärke* **2005**, *57*, 145.
- [216] H. Muljana, S. van der Knoop, D. Keijzer, F. Picchioni, L. P. B. M. Janssen, H. J. Heeres, *Carbohydr. Polym.* **2010**, *82*, 346.
- [217] H. Muljana, F. Picchioni, H. J. Heeres, L. P. B. M. Janssen, *Carbohydr. Polym.* **2010**, *82*, 653.
- [218] I. A. Wolff, D. W. Olds, G. Hilbert, *Ind. Eng. Chem.* **1957**, *49*, 1247.
- [219] D. Gottlieb, C. Caldwell, R. Hixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 3342.
- [220] H. Tarkow, A. J. Stamm, *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 266.
- [221] I. Wolff, D. Olds, G. Hilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3860.
- [222] T. Divers, I. Pillin, J.-F. Feller, G. Levesque, Y. Grohens, *Starch - Stärke* **2004**, *56*, 389.
- [223] I. Pillin, T. Divers, J.-F. Feller, Y. Grohens, *Macromol. Symp.* **2005**, *222*, 233.
- [224] T. Divers, E. Balnois, J.-F. Feller, J. Spevacek, Y. Grohens, *Carbohydr. Polym.* **2007**, *68*, 136.
- [225] F. Bossard, I. Pillin, T. Aubry, Y. Grohens, *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 1862.
- [226] J. Spěváček, J. Brus, *Macromol. Symp.* **2008**, *265*, 69.
- [227] A. Lancuški, G. Vasilyev, J.-L. Putaux, E. Zussman, *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 2529.
- [228] A. Lancuški, A. Abu Ammar, R. Avrahami, R. Vilensky, G. Vasilyev, E. Zussman, *Carbohydr. Polym.* **2017**, *158*, 68.
- [229] J. R. Ochoa-Gómez, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, B. Maestro-Madurga, A. Pesquera-Rodríguez, C. Ramírez-López, L. Lorenzo-Ibarreta, J. Torrecilla-Soria, M. C. Villarán-Velasco, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *366*, 315.
- [230] C. D. Holley, J. C. Brier, *J. Soc. Chem. Ind.* **1915**, *34*, 623.
- [231] M. L. Hallensleben, R. Fuss, F. Mummy, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (B. Elvers), Wiley-VCH, Weinheim **2002**, 1-23.
- [232] L. Junistia, A. K. Sugih, R. Manurung, F. Picchioni, L. P. Janssen, H. J. Heeres, *Starch-Stärke* **2008**, *60*, 667.
- [233] F. W. Sweat, W. W. Epstein, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 835.
- [234] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, *1981*, 165.
- [235] A. Sakakura, K. Kawajiri, T. Ohkubo, Y. Kosugi, K. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14775.
- [236] T. Heinze, J. Schaller, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1214.
- [237] S. S. Gupta, A. Meena, T. Parikh, A. T. Serajuddin, *J. Excip. Food Chem.* **2016**, *5*, 1001.
- [238] M. Nadgorny, D. T. Gentekos, Z. Xiao, S. P. Singleton, B. P. Fors, L. A. Connal, *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1700352.
- [239] D. Gräbner, T. Liebert, T. Heinze, *Cellulose* **2002**, *9*, 193.
- [240] G. Samaranayake, W. G. Glasser, *Carbohydr. Polym.* **1993**, *22*, 1.

-
- [241] C. L. McCormick, T. R. Dawsey, J. K. Newman, *Carbohydr. Res.* **1990**, *208*, 183.
- [242] S. Blohm, T. Heinze, *Carbohydr. Res.* **2019**, *486*, 107833.
- [243] T. Liebert, M. C. Nagel, T. Jordan, A. Heft, B. Grünler, T. Heinze, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1312.
- [244] C. L. McCormick, P. A. Callais, *Polym. J.* **1987**, *28*, 2317.
- [245] P. A. Koutentis, M. Koyioni, S. S. Michaelidou, *Molecules* **2011**, *16*, 8992.
- [246] Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), *Evaluation Report for Imidazole*, **2018**.
- [247] E. P. Serjeant, B. Dempsey, *Ionisation constants of organic acids in aqueous solution*, Pergamon Press, Oxford **1979**.
- [248] H. Manfred, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **2012**.
- [249] M. Gericke, L. Gabriel, K. Geitel, S. Benndorf, P. Trivedi, P. Fardim, T. Heinze, *Carbohydr. Polym.* **2018**, *193*, 45.
- [250] J. Spěváček, J. Brus, T. Divers, Y. Grohens, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 1866.
- [251] H. A. Staab, B. Polenski, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *655*, 95.
- [252] R. M. Powers, M. T. Tetenbaum, H. Tai, *Analytical Chemistry* **1962**, *34*, 1132.

Danksagung

Zuerst möchte ich Herrn Prof. Dr. Thomas Heinze für die Möglichkeit zur Durchführung meiner Forschungen in seiner Arbeitsgruppe sowie für die inspirierenden konzeptionellen Ratschläge und die vortrefflichen Arbeitsbedingungen danken.

Herrn PD Dr. habil. Dieter Weiß danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Heinze möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre danken. Peggy Hermann, Annett Pfeifer und Antje Tied danke ich für die zahlreichen praktischen Ratschläge, durchgeführten Synthesen, gemessenen SEC- oder HPLC-Proben sowie die vielen angenehmen Gespräche. Für die anregenden wissenschaftlichen und weniger wissenschaftlichen Gespräche möchte ich Lars Gabriel, Dr. Peter Schulze, Agnes Kemmer, Dr. Christian Achtel, Dr. Hendryk Würfel, Dr. Konrad Hotzel, Dr. Martin Gericke und Dr. Andreas Koschella danken.

Mein Dank gebührt auch Frau Dr. Grit Festag für die Messung vieler SEC-Proben, Frau Beate Lentvogt und Frau Sandra Köhn für die Messungen der zahlreichen Elementaranalysen sowie Herrn Dr. Peter Bellstedt, Herrn Dr. Wolfgang Günther, Frau Gabriele Sentis, Frau Friederike Pielenz, Frau Bärbel Rambach und Frau Rica Patzschke für die Messung aller NMR-Proben und die gute Zusammenarbeit in neu zu konzipierenden NMR-Experimenten.

Selbstständigkeitserklärung

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

Jena, 30.11.2020

Sascha Blohm

Publikationsliste

Veröffentlichungen in *Peer Reviewed Journals* vor der Promotion

1. *Synthesis and Characterization of Manganese(I) Carbonyl Complexes of the Type $[(OC)_4Mn\{\mu-P(R)Aryl\}]_2$*
R. Mede, S. Blohm, H. Görls, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, 642, 508.

Veröffentlichungen in *Peer Reviewed Journals* während der Promotion

1. *Studies About the Acylation of Starch in Dipolar Aprotic Solvents*
S. Blohm, T. Heinze, *Starch - Stärke* **2019**, 71, 1900053.
2. *Synthesis and properties of thermoplastic starch laurates*
S. Blohm, T. Heinze, *Carbohydr. Res.* **2019**, 486, 107833.
3. *Mechanistic Considerations of Efficient Esterification of Starch with Propionic Anhydride/Lauric Acid in the Green Solvent Imidazole*
S. Blohm, T. Heinze, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2020**, 2000264.

Anhang

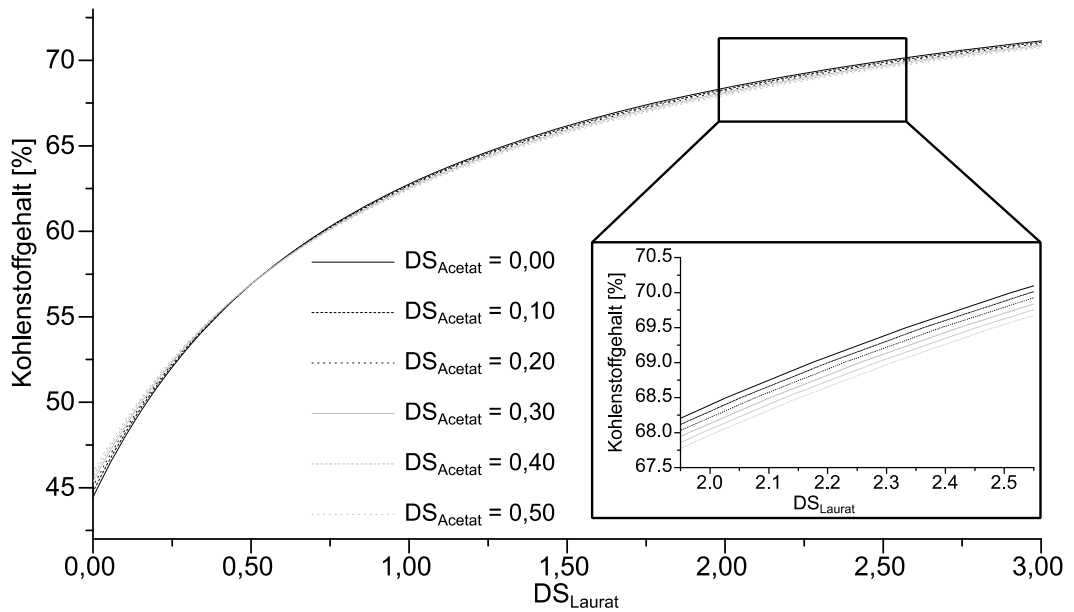


Abbildung 59: Entwicklung des Kohlenstoffgehaltes in Abhängigkeit vom DS_{Laurat} bei verschiedenen DS_{Acetat} . Der für die Untersuchung relevante Bereich ist vergrößert im grauen Kasten dargestellt.

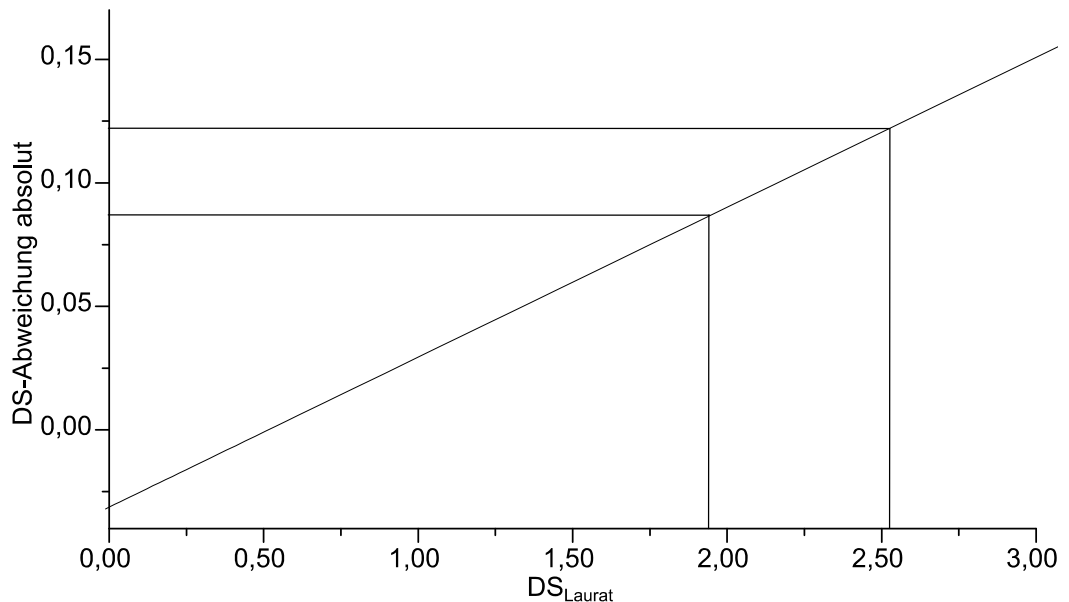


Abbildung 60: Auftragung der absoluten DS-Abweichung von Stärkelauraten verschiedener DS-Werte bei einem DS_{Acetat} von 0,50. Der für die Untersuchung relevante Bereich ist durch graue Geraden auf die Achsen projiziert.

Für die Berechnung des DS_{Laurat} mit Hilfe der Elementaranalyse gemäß Gleichung (4) ist es natürlich relevant, ob noch andere Substituenten vorhanden sind. Unabhängig von deren elementarer Zusammensetzung werden die Massenanteile des resultierenden Polymers verändert und somit auch die Berechnungsgrundlage für die DS-Bestimmung. **Abbildung 59** zeigt die Entwicklung des Kohlenstoffgehaltes von Stärkelaurat in Abhängigkeit des DS_{Laurat} für verschiedene Acetatgehalte. Dabei wurde der DS_{Acetat} von 0 an bis zu einem absichtlich hoch gewählten Wert von 0,5 variiert. Es ist aus der Abbildung ersichtlich, dass bis zu einem DS_{Laurat} von etwa 0,5 der wahre DS_{Laurat} unterrepräsentiert wird. Wird dieser DS überschritten, weicht der bestimmte DS_{Laurat} vom wahren DS_{Laurat} nach oben ab. In **Abbildung 60** ist diese Abweichung für einen sehr hoch gewählten DS_{Acetat} von 0,50 über dem DS_{Laurat} aufgetragen. Im für die Untersuchung relevanten Bereich beträgt die maximale Abweichung vom wahren DS_{Laurat} etwa 0,12 Punkte. Diese Abweichung ist niedriger für geringere DS_{Acetat} -Werte. Die im ^{13}C -NMR detektierten Signale der Acetatgruppen legen nahe, dass der DS_{Acetat} deutlich geringer ist als hier beispielhaft angenommen. Der Fehler ist also so gering, dass er bereits im Fehlerbereich der Elementaranalyse liegt und daher für die hier betrachteten Untersuchungen nicht relevant ist.

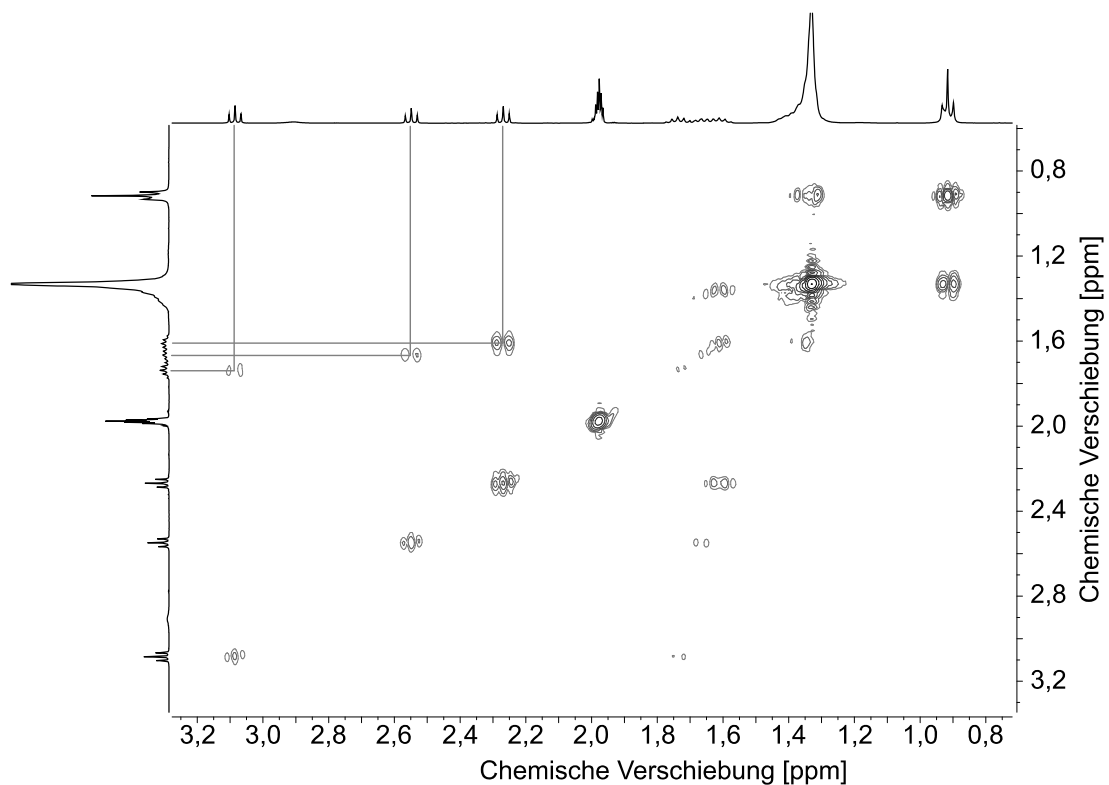


Abbildung 61: H,H-COSY Spektrum einer Mischung aus DMAc- d_9 und Laurinsäurechlorid nach einstündigem Erwärmen auf 80 °C

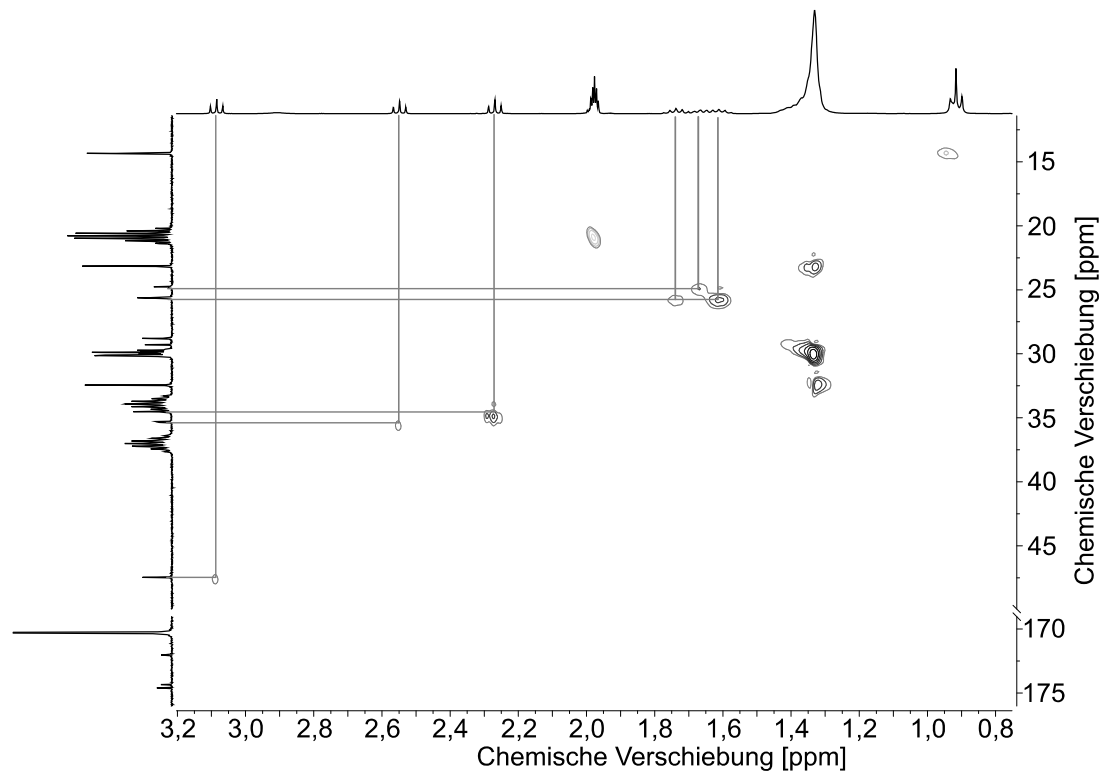


Abbildung 62: HSQC-Spektrum einer Mischung aus DMSO- d_6 und Laurinsäurechlorid nach einstündigem Erwärmen auf 80 °C

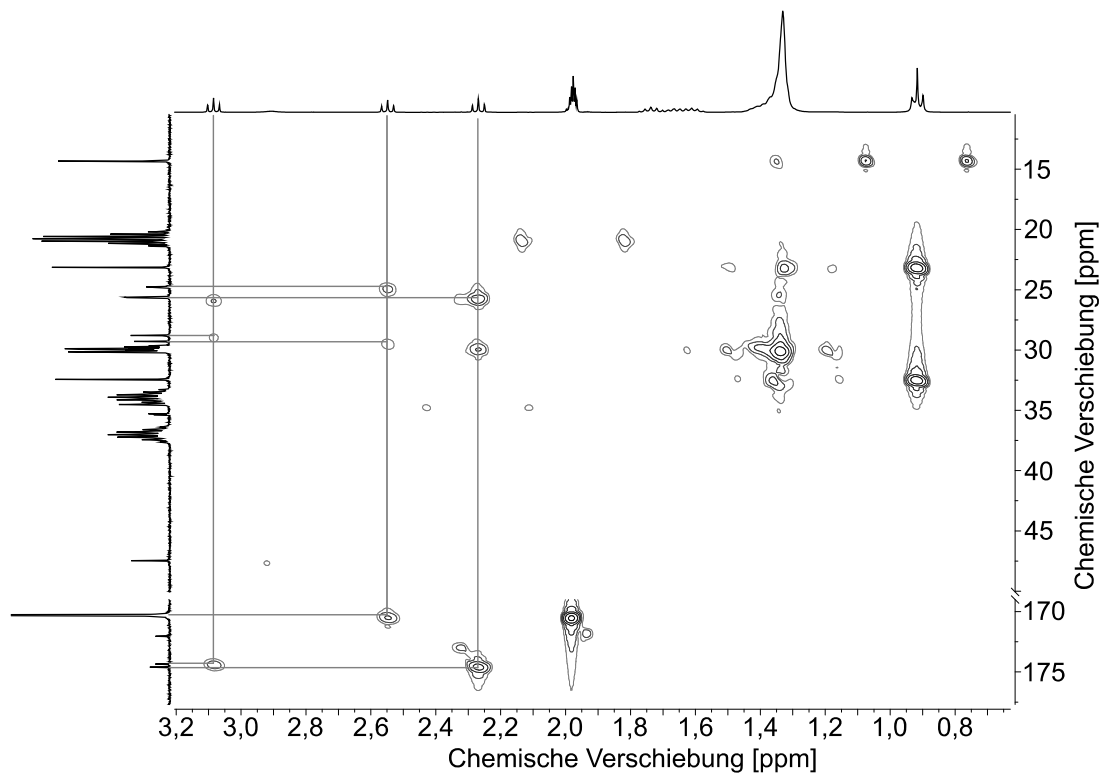


Abbildung 63: HMBC-Spektrum einer Mischung aus DMSO- d_6 und Laurinsäurechlorid nach einstündigem Erwärmen auf 80 °C