

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Substituentenverteilung einer Reihe von Cellulosederivaten auf zwei wichtigen strukturellen Ebenen, der Monomereinheit und der Polymerkette, bestimmt. Diese Untersuchungen wurden an Methylcellulosen und Celluloseacetaten durchgeführt.

In einem zweiten Komplex wurde eine neue Methode zur Isolierung carboxylhaltiger Gruppen in Ethylcellulose entwickelt.

Die enantioselektive gaschromatographische Trennung von permethylierten Zuckern und deren korrespondierender Anhydroalditole konnte an neuen regioselektiv derivatisierten Cyclodextrinphasen erreicht werden. Dies erlaubte die simultane Bestimmung der absoluten Konfiguration und der Verknüpfungspositionen von Galactosebausteinen in Schneckengalactanen.

Bestimmung der Substituentenverteilung von Cellulosederivaten in der Monomereinheit und in der Polymerkette

Bestimmung der Substituentenverteilung in der Monomereinheit

Die Bestimmung des Substitutionsmusters in der Anhydroglucoseeinheit von Cellulosederivaten erfolgt prinzipiell analog der Standardmethylierungsanalyse. Methylcellulosen werden dabei direkt säurehydrolytisch abgebaut, Celluloseacetate hingegen erst nach Überführung in das inverse Methylmuster durch Methylierung unter milden Bedingungen. Das Substitutionsmuster erhält man nach gaschromatographischer Trennung und Quantifizierung der in flüchtigen Derivate überführten Abbauprodukte. Diese Analysenmethode konnte durch den Einsatz der HPAEC-PAD deutlich verkürzt werden. An der Ionenaustauschersäule CarboPac PA1[®] konnten alle partiell methylierten Glucosebausteine und Glucose getrennt und anhand von Modellsubstanzen Responsefaktoren für jede Komponente relativ zur Glucose bestimmt werden. Somit entfallen die zeitaufwendigen Schritte Reduktion und Acetylierung der klassischen SMA. Die reaktionskinetischen Modelle von Spurlin- und Reuben erlauben mit Hilfe der so erhaltenen Daten eine Aussage über die Abweichung der Substituentenverteilung von einer rein statistischen. Sie können mit ihren Modellen aber keine Aussage über die direkte Nachbarschaft einer AGU in der Polymerkette treffen, da diese Information durch den Totalabbau verlorengegangen ist.

Bestimmung der Substituentenverteilung in der Polymerkette

Auf der Ebene des Polymermoleküls war bereits am Modell von Methylamylosen und -cellulosen eine massenspektrometrische Methode zur Bestimmung der Substituentenverteilung entlang der Polymerkette entwickelt worden. Sie umfaßt die chemische Vereinheitlichung der Probe durch Perdeuteromethylierung mit anschließendem Partialabbau mittels Methanolyse zu gemischt methyl-/deuteromethylierten Cellooligomeren, deren jeweils relative Zusammensetzung massenspektrometrisch erfaßt werden kann. Mit Hilfe der Monomerzusammensetzung kann man nach der Bernoulli-Statistik für jede Oligomerfraktion ein Substitutionsmuster berechnen und Abweichungen von dieser statistischen Verteilung sichtbar machen. Die chemische Vereinheitlichung ist bei Methylcellulosen durch direkte Deuteromethylierung möglich, in methylierten Celluloseacetaten müssen hingegen die Acetylgruppen gegen Methyl- d_3 -Gruppen ausgetauscht werden. Hier hat sich der Austausch mit Hilfe eines äquimolaren Basengemisches an Natriumhydroxid und Natriumhydrid in DMAc als überlegen erwiesen.

Die Bestimmung der Substituentenverteilung in der Polymerkette mittels Partialabbau und massenspektrometrischer Analyse hat sich als sehr leistungsfähig erwiesen. So konnte Probenmaterial aus Methylcellulosen, das aufgrund der Monomeranalyse und Vergleich mit dem Reuben-Modell eine nur leichte Heterogenität aufwies, als sehr heterogene Probe identifiziert werden. Um eine Heterogenität 1. Art auszuschließen, ist immer auf Fraktionierbarkeit zu prüfen.

Diese Methode eignet sich auch zur Aufdeckung von Fehlstellen, wie sie bei regioselektiven Derivatisierungen auftreten können. Eine regioselektiv hergestellte 2,3-Di-*O*-methylcellulose wies beispielsweise Bereiche auf, die sehr wahrscheinlich aus blockartig trisubstituierten Glucoseeinheiten bestehen.

Labeling für die massenspektrometrische Analyse

Die Möglichkeit mittels massenspektrometrischer Analyse auch andere Derivattypen zu untersuchen wurde am Beispiel gemischt ethylierter/methylierter Cellulose geprüft. Dabei sollten die Probleme, die durch die Diskriminierung hoch methylierter Cellooligomere in der FAB-MS in Voruntersuchungen aufgetreten waren, gelöst werden. Die Einführung einer quartären Ammoniumfunktion in das Oligomer erschien am erfolgversprechendsten. Modelluntersuchungen wurden an Tetra-*O*-methylglucose und gemischt methylierter/deuteromethylierter Cellulose durchgeführt. Die reduktive Aminierung mit anschließender Peralkylierung erwies sich als die beste Methode. Die Übertragung auf gemischt ethylierte/methylierte Cellooligomere brachte in der FAB-MS kaum eine Verbesserung. Bei der MALDI-TOF-MS hingegen wurde eine gegenteilige Diskriminierung gefunden. Hier werden die hoch ethylierten Cellooligomere zu schwach detektiert, so daß ein zu hoher Methyl-DS resultiert. Die Probleme hängen sehr wahrscheinlich mit Matrixeffekten zusammen. Eine

Verbesserung des Analyseergebnisses ist eventuell mit ESI-MS zu erreichen. Erste Modelluntersuchungen hierzu sind vielversprechend.

Bestimmung von Oxidations- und Peelingprodukten in Ethylcellulose

Die carboxylhaltigen Gruppen in säurehydrolytisch abgebauter Ethylcellulose konnten nicht mittels Ionenchromatographie nach Johansson und Samuelson isoliert werden. Es wurde daher ein neuer Analysengang entwickelt, der den methanolytischen Totalabbau des Polymers, die Perethylierung der Abbauprodukte und die Abtrennung der Neutralfraktion nach Verseifen der sauren Komponenten umfaßt. Durch Ansäuern der wässrigen Phase lassen sich diese in der freien Säureform gewinnen. Der entscheidende Trennschritt (Verseifung - Abtrennung der per-*O*-ethylierten Methylglucoside - quantitative Freisetzung der ethylierten Säuren in der H⁺-Form) wurde mehrfach mit Modellsubstanzen reproduzierbar durchgeführt.

Wie erwartet wurden 3-Desoxy-D-*arabino/ribo*-hexonsäuren als Hauptprodukte unter den Aldonsäuren gefunden. Die dritte Leitsubstanz, 2-*C*-Methylglycerinsäure, konnte hingegen nicht gefunden werden. Aufgrund der basischen Ethylierung mit NaOH wurden für die weiteren identifizierten Aldonsäuren zu hohe C-2-Epimere gefunden. Dies kann durch den Einsatz von NaH unterdrückt werden.

Im Gegensatz zum klassischen Verfahren wurde zu 80 % ein Methylglycosid isoliert, das von Muus als Methyl-3-desoxy-2-*C*-carboxyl-2,5-di-*O*-ethyl- α/β -D-pentofuranosid identifiziert wurde.

Galactane

Fortschritte bei der Synthese enantioselektiver Phasen auf der Basis regioselektiv derivatisierter Cyclodextrine haben neue Möglichkeiten, Zuckerenantiomere zu trennen, eröffnet. War es zunächst nur möglich pertrifluoracetylierte Zucker, bzw. trifluoacetylierte Methylglycoside zu trennen, konnte der Anteil an Methylgruppen im Zuckermonomer neben den sonst für die Ausbildung von diastereomeren Assoziaten nötigen Trifluoracetylgruppen ständig erhöht werden.

Mit den in dieser Arbeit verwendeten Phasen war es erstmals möglich, eine große Anzahl an permethylierten Methyl-D/L-glycosiden und deren korrespondierenden 1,4- und 1,5- bzw. 2,5- und 2,6-Anhydroalditolen zu trennen. Die besten Ergebnisse wurden an Heptakis[2,6-di-*O*-methyl-3-*O*-pentyl]- β -cyclodextrin insbesondere für die Anhydroalditole erzielt.

Damit war auch die simultane Bestimmung der Verknüpfungspositionen und der absoluten Konfiguration der Galactoseeinheiten im Schneckengalactan aus *Helix pomatia* durch reduktiven Abbau des permethylierten Polysaccharids möglich. L-Galactose wurde ausschließlich an nicht-reduzierenden Endgruppen gefunden.

Die Trennung aller möglichen partiell methylierten 1,5-Anhydrodulcitacetaten ist bislang noch nicht gelungen.