

# **Modifikation von Xylanen mit cyclischen organischen Carbonaten**

(Modification of xylans by cyclic organic carbonates)

DISSERTATION

zur Erlangung der Würde des  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Fachbereich Biologie  
Der Universität Hamburg

Vorgelegt von  
YOUSSEF AKIL aus Stade

Hamburg

2019



**Tag der Disputation:** 05. Juli 2019

**Gutachter:** **Prof. Dr. Bodo Saake**  
Universität Hamburg  
Fachbereich Biologie  
Institut für Holzwissenschaften

**Prof. Dr. Sascha Rohn**  
Universität Hamburg  
Fachbereich Chemie  
Institut für Lebensmittelchemie

## **Danksagung**

Zu allererst gilt mein Dank Prof. Dr. Bodo Saake für die Überlassung dieses spannenden und herausfordernden Themas und die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe. Ich bin dankbar für die gewährten Freiheiten und Hilfestellungen, welche signifikant zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich bedanke mich auch bei Prof. Dr. Sascha Rohn für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Ebenfalls gilt mein Dank Prof. Dr. Tatiana Budtova und Dr. Romain Castellani, welche mir einen erfolgreichen und sehr lehrreichen Aufenthalt in Sophia-Antipolis ermöglicht haben.

Einen besonderen Dank möchte ich Dr. Ralph Lehnen aussprechen, welcher immer ein offenes Ohr für mich hatte und mir bei einer Vielzahl an Fragestellungen mit Rat und Tat zur Seite stand.

Gleiches gilt für Dr. Othar Kordsachia, welcher für mich ebenfalls ein zuverlässiger Ansprechpartner für verschiedenste Anliegen war.

Ich bedanke mich besonders bei Inge Stichweh für die dauerhafte Hilfe bei der Chemikalienbeschaffung und –bereitstellung.

Ebenfalls gilt ein besonderer Dank Bernhard Ziegler für viele NMR-Messungen und Hilfestellungen rund um das Gerät.

Ein großer Dank gilt allen Kollegen und Kolleginnen, welche die Arbeit in den letzten 4 Jahren einladend und abwechslungsreich gestaltet haben.

Der letzte Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, welche in guten wie in schweren Zeiten ein Rückhalt waren und mich ermutigt und inspiriert haben. Ohne euch wäre diese Arbeit wohl nicht entstanden.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>VII</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>XI</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>XV</b>
<b>Publikationen mit Beschreibung der eigenen Anteile .....</b>	<b>XVII</b>
<b>Sonstige Publikationen .....</b>	<b>XIX</b>
<b>1 Einführung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Zusammenfassung .....</b>	<b>2</b>
<b>3 Summary .....</b>	<b>5</b>
<b>4 Stand des Wissens</b>	
4.1 Xylan .....	9
4.1.1 Vorkommen und Struktur des Xylans .....	9
4.1.2 Isolation von Xylan.....	13
4.1.3 Chemische Modifizierung von Xylan.....	16
4.1.3.1 Derivatisierung von Xylan mittels Veresterung.....	16
4.1.3.1.1 Hydrophobierung mittels Acylierung .....	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.17</b>
4.1.3.1.2 Weitere Methoden der Hydrophobierung.....	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.20</b>
4.1.3.1.3 Weitere Kohlenstoffester des Xylans.....	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.20</b>
4.1.3.1.4 Xylansulfate.....	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.22</b>
4.1.3.2 Derivatisierung von Xylan mittels Veretherung .....	24
4.1.3.2.1 Carboxymethyl- und Carboxyethylxylan .....	24
4.1.3.2.2 Methyl- und Ethylxylan .....	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.27</b>
4.1.3.2.3 Kationische Xylanether durch Hydroxyalkylierung ...	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.29</b>
4.1.3.2.4 Nichtionische Xylanether durch Hydroxyalkylierung	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.34</b>
4.1.3.3 Weitere Methoden zur Derivatisierung von Xylan.....	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.37</b>
4.1.4 Analytik von Xylanen und Xylanderivaten... <b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b>	<b>40</b>
4.1.4.1 NMR-Spektroskopie .....	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.40</b>
4.1.4.2 Größenausschlusschromatographie .....	44
4.1.4.3 Untersuchung von Mono- und Oligosacchariden.....	46
4.1.4.3.1 Hydrolyse .....	46
4.1.4.3.2 Chromatographische Trennung von Mono- und Oligosacchariden .....	49

---

4.1.5 Anwendungsgebiete von Xylanen und Xylanderivaten.....	51
4.1.5.1 Lebensmittel.....	51
4.1.5.2 Pharmazie.....	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b> 52
4.1.5.3 Technische Anwendungen .....	54
4.1.5.4 Gele auf Xylanbasis.....	55
4.2 Cyclische organische Carbonate .....	59
4.2.1 Einführung und Synthese von cyclischen organischen Carbonaten .....	59
4.2.2 Anwendungsgebiete von cyclischen organischen Carbonaten.....	62
4.2.3 Hydroxyalkylierung von Biopolymeren mit cyclischen organischen Carbonaten...	64
<b>5 Material und Methoden</b>	
5.1 Materialien und Rohstoffe .....	69
5.2 Synthesevorschriften .....	70
5.3 Analytische Methoden.....	73
<b>6 Ergebnisteil</b> .....	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b> 77
6.1 Charakterisierung der verwendeten Xylane .....	77
6.2 Hydroxyalkylierung von Xylan mit Propylencarbonat .....	79
6.2.1 Reaktionsmechanismen der Hydroxyalkylierung.....	79
6.2.2 Homogene Hydroxyalkylierung von Xylan mit Propylencarbonat .....	82
6.2.2.1 Zusammenfassung .....	97
6.2.3 Heterogene Hydroxyalkylierung von Xylan mit Propylencarbonat .....	98
6.2.4 Vergleich der homogenen und heterogenen Hydroxyalkylierung von Xylan mit Propylencarbonat.....	101
6.2.4.1 Zusammenfassung .....	111
6.3 Hydroxyalkylierung von Xylan mit Vinylethylencarbonat .....	112
6.3.1 Radikalische Quervernetzung von hydroxyvinylethylierten Xylanen.....	117
6.4 Synthese von Xylancarbonaten mit Glycerincarbonat und Dimethylcarbonat .....	129
6.5 Alkalische Derivatisierung von Xylan mit Dimethylcarbonat .....	140
<b>7 Fazit und Ausblick</b> .....	<b>149</b>
<b>8 Literatur</b> .....	<b>153</b>
<b>9 Beigefügte Publikationen</b> .....	<b>176</b>
<b>10 Anhang</b> .....	<b>211</b>
<b>11 Eidesstattliche Erklärung</b> .....	<b>215</b>

**Abkürzungsverzeichnis**

4-DMAP	4-Dimethylaminopyridin
4-MGA	4-Methylglucuronsäure
A	Arabinose
AGE	Allylglycidylether
[Amim]Cl	1-Allyl-3-methylimidazoliumchlorid
APTT	Aktivierte partielle Thromboplastinzeit
ATR	<i>Attenuated total reflection</i> ; Abgeschwächte Totalreflexion
AX	Anhydroxylose
BC	Butylencarbonat
BGE	Butylglycidylether
BX	Buchenholzxylylan
[BMIM]Cl	1- <i>n</i> -Butyl-3-methylimidazoliumchlorid
CA	<i>Citric acid</i> ; Zitronensäure
CDI	Carbonyldiimidazol
CHPTMAC	3-Chlor-2-hydroxypropyl- <i>N,N,N</i> -trimethylammoniumchlorid
CMX	Carboxymethylxylylan
COC	Cyclisches organisches Carbonat
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i> ; Korrelationsspektroskopie
CP/MAS	<i>Cross polarization magic angle spinning</i>
$\mathcal{D}$	Dispersität
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0.]undec-7-en
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAc	Dimethylacetamid
DMC	Dimethylcarbonat
DMC-OX	Mit Dimethylcarbonat und KOH umgesetztes Xylan
DMC-OX-PEI	Reaktionsprodukt der Umsetzung von DMC-OX und PEI
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dn/dc	Brechungsindexinkrement
DP	<i>Degree of polymerization</i> ; Polymerisationsgrad
DS	Durchschnittlicher Substitutionsgrad
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> ; Dynamische Differenzkalorimetrie
DTBPO	Di-tert-butylperoxid
EC	Ethylencarbonat
EPTMAC	2,3-Epoxypropyl- <i>N,N,N</i> -trimethylammoniumchlorid
ESI	Elektronensprayionisation
EX	Eukalyptuszellstoffxylylan
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
G'	Rheologisches Speichermodul

---

G''	Rheologisches Verlustmodul
GC	Glycerincarbonat
GC-OX	Mit Glycerincarbonat umgesetztes Haferspelzenxylan
HEC	Hydroxyethylcellulose
HMBC	<i>Heteronuclear multiple bond correlation</i>
HP	Hydroxypropyl
HPAEC	<i>High performance anion exchange chromatography</i> ; Hochleistungs-Anionenaustauschchromatographie
HPC	Hydroxypropylcellulose
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> ; Hochleistungs-Flüssigchromatographie
HPTMA-Xylan	2-Hydroxypropyltrimethylammoniumxylan
HP-BX	Hydroxypropyliertes Buchenholzxytan
HP-OX	Hydroxypropyliertes Haferspelzenxylan
HPX	Hydroxypropylxylan
HRMAS	<i>High resolution magic angle spinning</i>
HSQC	<i>Heteronuclear single quantum coherence</i>
HV-OX	Hydroxyvinylethyliertes Haferspelzenxylan
IGATED	<i>Inverse-gated decoupling pulse sequence</i>
LACI	<i>Lipoprotein-associated coagulation inhibitor</i> ; Lipoproteinassoziierter Koagulationsinhibitor
LD <sub>50</sub>	Letale Dosis 50%
LOC	Lineares organisches Carbonat
LVR	Linear-viskoelastisches Regime
$\overline{M}_w$	Gewichtsmittel der Molmasse
MA	Maleinsäureanhydrid
MGC	Methylglycerincarbonat
MHK	Minimale Hemm-Konzentration
MS	Massenspektrometrie
MS	Molarer Substitutionsgrad
NBr	Tetra- <i>N</i> -butylammoniumbromid
NIPU	Nicht-isocyanatbasiertes Polyurethan
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i>
NOESY	<i>Nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy</i>
OX	<i>Oat spelt xylan</i> ; Haferspelzenxylan
PAD	<i>Pulse amperometric detection</i> ; pulsamperometrische Detektion
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethylen
PEI	Polyethylenimin
PET	Polyethylenterephthalat

PO	Propylenoxid
PT	Prothrombinzeit
PTFE	Polytetrafluorethylen
PU	Polyurethan
RP-HPLC	<i>Reverse phase high performance liquid chromatography</i> ; Umkehrphasen- Flüssigchromatographie
SEC	<i>Size exclusion chromatography</i> ; Größenausschlusschromatographie
SMCA	<i>Sodium monochloroacetate</i> ; Natriumchloracetat
SN <sub>2</sub>	Nucleophile Substitution zweiter Ordnung
SO <sub>3</sub> · Py	Schwefeltrioxid in Pyridin
TEA	Triethylamin
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
TFA	<i>Trifluoroacetic acid</i> ; Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TT	Thrombinzeit
UV/Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
V-601	Dimethyl-2,2'-azobis(2-methylpropionat)
VEC	Vinylethylencarbonat
XOS	Xylooligosaccharide



## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 4-1</b>	Überblick über die strukturellen Unterschiede der verschiedenen Xylantypen.....	12
<b>Abbildung 4-2</b>	Schema der Esterbildung von Alkoholen und (A) Säurechloriden und (B) Säureanhydriden.....	16
<b>Abbildung 4-3</b>	Strukturen der ionischen Flüssigkeit [BMIM]Cl sowie Succinylanhydrid.....	19
<b>Abbildung 4-4</b>	CDI.....	21
<b>Abbildung 4-5</b>	Schematische Darstellung von Xylansulfat.....	22
<b>Abbildung 4-6</b>	Schematische Darstellung von Carboxymethylxylan.....	24
<b>Abbildung 4-7</b>	Entstehung von Carboxyethylxylan als Produkt der Reaktion von Xylan mit Acrylamid.....	27
<b>Abbildung 4-8</b>	Kationisierung von Hydroxygruppen durch <i>in situ</i> gebildetes Epoxid und anschließender Hydroxyalkylierung.....	30
<b>Abbildung 4-9</b>	Hydroxyalkylierung von Xylan mit Propylenoxid.....	35
<b>Abbildung 4-10</b>	Allylglycidylether und Butylglycidylether.....	36
<b>Abbildung 4-11</b>	Bildung von Hexenuronsäure durch $\beta$ -Eliminierung von 4-MGA.....	42
<b>Abbildung 4-12</b>	Abbauprodukte von xylanhaltiger Biomasse.....	42
<b>Abbildung 4-13</b>	Trifluoressigsäure.....	48
<b>Abbildung 4-14</b>	Derivatisierung von Xylose und 4-Methylglucuronsäure nach Lorenz et al. (2015, 2017a).....	50
<b>Abbildung 4-15</b>	Xylit.....	52
<b>Abbildung 4-16</b>	Physikalische Darstellung verschiedener Trocknungsmethoden von Gelen anhand eines Phasendiagramms.....	57
<b>Abbildung 4-17</b>	Strukturen wichtiger COCs.....	59
<b>Abbildung 6-1</b>	Reaktionsmechanismen der Hydroxyalkylierung von Hydroxygruppen mit (A) Propylenoxid und (B) Propylencarbonat.....	80
<b>Abbildung 6-2</b>	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren von HP-OX, umgesetzt mit den Katalysatoren DBU und NBr (160 °C, 60 min).....	83
<b>Abbildung 6-3</b>	Hydroxypropylxylose mit Substitution der Hydroxygruppe an C-3. Eine Substitution an C-2 oder eine Doppelsubstitution beider Hydroxygruppen ist ebenfalls möglich.....	84
<b>Abbildung 6-4</b>	Quantitative IGATED- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von OX, BX, HP-OX und HP-BX (160 °C, 80 min). Mit schwarzer Schrift bezeichnete Signale zeigen den Erfolg der Reaktion. Die Indices A und MGA beziehen sich auf Arabinose und 4-Methylglucuronsäure, welche als Seitenkettensubstituenten in den nativen Xylanen vorkommen. Die farbigen Markierungen zeigen die relevanten Signale zur Bestimmung des DS (grün) sowie MS (orange).....	85
<b>Abbildung 6-5</b>	Werte für den (A) DS und (B) MS von HP-OX und HP-BX nach Synthese bei 140 und 160 °C für verschiedene Reaktionsdauern.....	87

<b>Abbildung 6-6</b>	HSQC-NMR-Spektren von (A) OX und (B) HP-OX (DS 1,11).....	89
<b>Abbildung 6-7</b>	FTIR-Spektren von OX und HP-OX (DS = 1,11; 1,51) inklusive Zuordnung der relevanten Signale.....	91
<b>Abbildung 6-8</b>	Massenspektrogramm von reduktiv aminierter Hydroxypropylxylose. Der dargestellte Hydroxypropylrest hat eine molare Masse von 58 g/mol.....	92
<b>Abbildung 6-9</b>	SEC-Diagramme von OX und HP-OX in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und -zeit. (A) Bei 140 °C hergestellte Derivate; (B) Bei 160 °C hergestellte Derivate.....	93
<b>Abbildung 6-10</b>	Ausbeuten von Xylan nach Inkubation in DMSO.....	94
<b>Abbildung 6-11</b>	Unlösliche Rückstände (in Wasser) von hydroxypropyliertem OX und BX in Abhängigkeit vom DS. Bei DS = 0 sind die nativen Xylane dargestellt.....	95
<b>Abbildung 6-12</b>	DLS-Messungen von HP-OX und HP-BX.....	96
<b>Abbildung 6-13</b>	HRMAS- und Flüssig- <sup>13</sup> C-NMR-Spektren eines homogen hergestellten HP-OX (160 °C, 80 min) inklusive bestimmte DS- (grün) sowie MS-Werte (orange).....	99
<b>Abbildung 6-14</b>	HRMAS- <sup>13</sup> C-NMR-Spektren von heterogen hergestellten HP-OX-Derivaten. Der Einschub des oberen Spektrums zeigt den Bereich bei 155 ppm.....	100
<b>Abbildung 6-15</b>	Vergleich der (A) DS- und (B) MS-Werte von heterogen und homogen synthetisierten HP-OX-Derivaten.....	101
<b>Abbildung 6-16</b>	Mit der HRMAS-Technik aufgenommenes HSQC-NMR-Spektrum eines heterogen synthetisierten HP-OX (DS 0,96) inklusive Integrale der Kohlenstoffatome C-2 und C-3, deren Hydroxygruppen substituiert wurden.....	102
<b>Abbildung 6-17</b>	FTIR-Spektren von OX sowie HP-OX mit niedrigem und hohem DS. Es sind Spektren von Produkten aus homogener und heterogener Synthese dargestellt. Die gestrichelte Linie bei 1750 cm <sup>-1</sup> deutet auf die An- oder Abwesenheit von Carbonylgruppen hin.....	104
<b>Abbildung 6-18</b>	(A) Hydroxyalkylierung von Xylan mit PC inklusive Decarboxylierung unter homogenen und heterogenen Bedingungen. (B) Nebenreaktion der heterogenen Hydroxyalkylierung. Die nukleophile Reaktion mit einem zweiten Molekül PC verläuft schneller als die Reprotonierung und Decarboxylierung.....	105
<b>Abbildung 6-19</b>	Mengen an (A) unveränderter Xylose und (B) unveränderter Arabinose in homogen und heterogen hergestellten HP-OX-Derivaten in Abhängigkeit vom DS.....	106
<b>Abbildung 6-20</b>	Scherratenabhängigkeit der Viskosität von OX und HP-OX (Lösungsmittel DMSO, Konzentration der Xylane 5% w/w).....	107
<b>Abbildung 6-21</b>	Intrinsische Viskositäten (Schwarz) und Überlappkonzentrationen (rot) von homogen synthetisierten HP-OX-Derivaten in Abhängigkeit vom DS.....	108
<b>Abbildung 6-22</b>	Messung der Module G' und G'' in Abhängigkeit von der Spannung. (A) HP-OX (DS 0,16); (B) HP-OX (DS 0,96).....	109
<b>Abbildung 6-23</b>	Messung der Module G' und G'' in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz.....	110

<b>Abbildung 6-24</b>	Hydroxyvinylethylxylose mit doppelter Substitution an C-3. Eine Substitution an C-2 oder eine Doppelsubstitution beider Hydroxygruppen ist ebenfalls möglich.....	112
<b>Abbildung 6-25</b>	<sup>13</sup> C-NMR-Spektren von OX und HV-OX.....	113
<b>Abbildung 6-26</b>	Vergleich der Hydroxyalkylierung von OX mit VEC und PC hinsichtlich der (A) DS-Werte; (B) DP <sub>Seite</sub> -Werte.....	114
<b>Abbildung 6-27</b>	HSQC-NMR-Spektrum von HV-OX (DS 0,93).....	115
<b>Abbildung 6-28</b>	FTIR-Spektren von OX und HV-OX (DS 0,93).....	116
<b>Abbildung 6-29</b>	Reaktionsmechanismus der radikalisch initiierten Quervernetzung von HV-OX.....	118
<b>Abbildung 6-30</b>	Radikalstarter Dimethyl-2,2'-azobis(2-methylpropionat) (V-601).....	119
<b>Abbildung 6-31</b>	Rheologische Untersuchung der radikalischen Quervernetzung von HV-OX (DS 0,89) mit V-601 bei 90 °C.....	119
<b>Abbildung 6-32</b>	Auswirkung der Veränderung der Kreisfrequenz auf die Module G' und G'' der gelierten Probe aus Abbildung 6-31 (HV-OX (DS 0,89)).....	120
<b>Abbildung 6-33</b>	Gelierungsdauer von HV-OX (DS 0,89) in Abhängigkeit von Temperatur und Menge des Radikalstarters.....	121
<b>Abbildung 6-34</b>	Durch V-601 hergestelltes Gel aus HV-OX (DS 0,89). Durch die Stickstoffbildung im Rahmen der Reaktion kommt es zu einer starken Blasenbildung.....	122
<b>Abbildung 6-35</b>	Schematische Darstellung der Bildung von tert-Butanolradikalen aus Di-tert-butylperoxid.....	124
<b>Abbildung 6-36</b>	Mit DTBPO als Radikalstarter in DMSO hergestelltes HV-Xylan-Gel (DS 1,0).....	125
<b>Abbildung 6-37</b>	Entwicklung der Parameter G' und G'' des Gels aus Abbildung 6-36 (HV-OX (DS 1,0)) bei Veränderung der Kreisfrequenz.....	126
<b>Abbildung 6-38</b>	Mit DTBPO als Initiator hergestelltes Gel nach Lösungsmittelaustausch gegen Wasser. Die Markierung auf dem Röhrchen zeigt das Volumen des Gels vor dem Austausch.....	127
<b>Abbildung 6-39</b>	Synthesestrategien zur Herstellung von Xylancarbonaten mit Glycerin- und Dimethylcarbonat - (A) ohne vorherige Hydroxypropylierung mit PC; (B) mit vorheriger Hydroxypropylierung mit PC.....	130
<b>Abbildung 6-40</b>	GC-derivatisierte Xyloseeinheit mit Substitution an C-2. Eine Substitution an C-3 oder eine Doppelsubstitution beider Hydroxygruppen ist ebenfalls möglich.....	131
<b>Abbildung 6-41</b>	<sup>13</sup> C-NMR-Spektren von OX und GC-OX (140 °C, 1200 min).....	132
<b>Abbildung 6-42</b>	HSQC-NMR-Spektrum von GC-OX (DS 0,52) .....	134
<b>Abbildung 6-43</b>	FTIR-Spektren der mit DMC umgeesterten GC-OX-Derivate. Markiert sind die Signale bei 1795 cm <sup>-1</sup> und 1750 cm <sup>-1</sup> , welche durch cyclische und lineare Carbonate entstehen.....	136
<b>Abbildung 6-44</b>	Mechanismus der Umesterung von Diolen mit DMC.....	137
<b>Abbildung 6-45</b>	<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von mit DMC umgeestertem GC-OX (5 h Reaktionszeit, 10% (w/w) Lösung). Das Spektrum wurde in Pyridin aufgenommen.....	138
<b>Abbildung 6-46</b>	Angestrebte Reaktion für die Herstellung von Xylancarbonaten basierend auf der Publikation von <i>Khiari et al.</i> (2011).....	140

---

<b>Abbildung 6-47</b>	FTIR-Spektren von OX und DMC-OX.....	141
<b>Abbildung 6-48</b>	HRMAS- <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von DMC-OX.....	142
<b>Abbildung 6-49</b>	Vergleich von Xylan, das mit ethanolischem KOH behandelt wurde und nativem Xylan mittels SEC.....	143
<b>Abbildung 6-50</b>	Mögliche Co-Polymerisation von Xylan und Dimethylcarbonat.....	144
<b>Abbildung 6-51</b>	DSC-Thermogramme von DMC-OX.....	145
<b>Abbildung 6-52</b>	(A) Struktur von Polyethylenimin (PEI); (B) Entstehung von Carbamaten durch Reaktion von Aminen mit organischen Carbonaten.....	146
<b>Abbildung 6-53</b>	Reaktionsprodukt der thermischen Umsetzung von DMC-OX und PEI.....	147
<b>Abbildung 6-54</b>	FTIR-Spektren von PEI, DMC-OX und DMC-OX-PEI. Banden die die Existenz von Carbamaten belegen wurden markiert.....	147

**Tabellenverzeichnis**

<b>Tabelle 6-1</b>	Charakterisierung der im Rahmen dieser Dissertation verwendeten Xylane hinsichtlich Monosaccharidzusammensetzung, Kohlenhydrat- und Ligninanteil sowie Molmassenverteilung (OX – Haferspelzenxylan, BX – Buchenholzxytan, EX – Eukalyptuszellstoffxytan).....	77
<b>Tabelle 6-2</b>	Auswirkung der Variation der Menge an PC und DBU auf DS, MS und DP <sub>Seite</sub> von HP-OX (160 °C, 80 min).....	88
<b>Tabelle 6-3</b>	Vergleich der Reaktivitäten von OX, BX und EX mit PC hinsichtlich DS, MS und DP <sub>Seite</sub> ..	89
<b>Tabelle 6-4</b>	Mittels Auswertung der <sup>13</sup> C-NMR-Spektren bestimmte DS- und MS-Werte der GC-OX-Proben in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und –dauer.....	133
<b>Tabelle 6-5</b>	Chemische Verschiebungen der Signale 2(sub) und 3(sub) der HSQC-NMR-Spektren von HP-OX und HV-OX.....	135



**Publikationen mit Beschreibung der eigenen Anteile**

I Youssef Akil, Dominic Lorenz, Ralph Lehnen, Bodo Saake

**Safe and non-toxic hydroxyalkylation of xylan using propylene carbonate**

*European Polymer Journal*, 2016, 77, 88-97.

- Idee, Konzeption und Planung
- Synthese und Aufarbeitung der Derivate
- Messung und Auswertung der NMR- und FTIR-Spektren
- Durchführung und Auswertung der Messung der Wasserlöslichkeiten
- Interpretation der Daten
- Anfertigung des Manuskriptes
- Überarbeitung des Manuskriptes im *Review*-Prozess

II Youssef Akil, Ralph Lehnen, Bodo Saake

**Novel synthesis of hydroxyvinylethyl xylan using 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one**

*Tetrahedron Letters*, 2016, 57, 4200-4202.

- Idee und Planung
- Synthese und Aufarbeitung der Derivate
- Messung und Auswertung der NMR- und FTIR-Spektren
- Interpretation der Daten
- Anfertigung des Manuskriptes
- Überarbeitung des Manuskriptes im *Review*-Prozess

III Youssef Akil, Romain Castellani, Ralph Lehnen, Tatiana Budtova, Bodo Saake  
**Hydroxyalkylation of xylan using propylene carbonate: comparison of products from homo- and heterogeneous synthesis by HRMAS NMR and rheology**

*Cellulose*, 2018, 1, 217-231.

- Idee und Planung
- Synthese und Aufarbeitung der Derivate
- Messung und Auswertung der Flüssig-NMR- und FTIR-Spektren
- Auswertung der HRMAS-NMR-Spektren
- Hydrolyse der Derivate
- Bestimmung der intrinsischen Viskositäten
- Durchführung und Auswertung der rheologischen Messungen
- Interpretation der Daten
- Anfertigung des Manuskriptes
- Überarbeitung des Manuskriptes im *Review*-Prozess

**Sonstige Publikationen und Konferenzbeiträge**

- IV      Youssef Akil, Dominic Lorenz, Ralph Lehnen, Bodo Saake  
**Save and non-toxic Hydroxyalkylation of Xylan using Propylene Carbonate**  
*Proceedings of the 4th EPNOE International Polysaccharide Conference 2015,*  
Warschau, Polen 19. Oktober – 22. Oktober 2015, Seite 102.
- V        Dominic Lorenz, Youssef Akil, Bodo Saake  
**Detailed Characterization of Xylans by HPAEC-UV/VIS after Labeling by Anthranilic Acid**  
*Proceedings of the 4th EPNOE International Polysaccharide Conference 2015,*  
Warschau, Polen 19. Oktober – 22. Oktober 2015, Seite 79.
- VI      Dominic Lorenz, Nicole Erasmy, Youssef Akil, Bodo Saake  
**A new method for the quantification of monosaccharides, uronic acids and oligosaccharides in partially hydrolyzed xylans by HPAEC-UV/VIS**  
*Carbohydrate Polymers*, 2016, 140, 181-187.
- VII     Dominic Lorenz, Anna Knöpfle, Youssef Akil, Bodo Saake  
**Quantitative investigations of xylose and arabinose substituents in hydroxypropylated and hydroxyvinylethylated arabinoxylan**  
*Carbohydrate Polymers*, 2017, 175, 671-678.
- VIII    Youssef Akil, Romain Castellani, Dominic Lorenz, Tatiana Budtova, Ralph Lehnen, Bodo Saake  
**Homogeneous and heterogeneous hydroxyalkylation of xylan using cyclic organic carbonates**  
*Proceedings of the COST FP 1205 Cellulosic material Properties and industrial potential – final meeting*, Stockholm, Schweden, 07. – 09. März 2017, Seite 98 - 100.

- IX      Youssef Akil, Dominic Lorenz, Romain Castellani, Tatiana Budtova, Ralph  
Lehnen, Bodo Saake
- Cyclic organic carbonates as hydroxyalkylating reagents for the formation of  
sophisticated materials from xylan**
- 5th EPNOE International Polysaccharide Conference 2017. Abstract book, Jena,  
Deutschland, 20. – 24. August 2017, Seite 70.*

## **1 Einführung**

Lignocellulosen gehören zu den wichtigsten biobasierten Rohstoffen auf der Erde und sind somit hochgradig interessante Substanzen für die Herstellung von biobasierten Materialien. Sie zeichnen sich durch ihre Bioabbaubarkeit, ganzjährige Verfügbarkeit und Nachhaltigkeit aus. Aus diesem Grund sind lignocellulosebasierte Produkte von elementarer Bedeutung für eine zukunftsfähige und nachhaltige Entwicklung der Gesellschaft. Durch die steigende Weltbevölkerung und den damit verbundenen Bedarf einer CO<sub>2</sub>-Neutralität ist eine zunehmende Fokussierung auf nachhaltige und ökologisch vereinbare Ressourcenquellen unabdingbar.

Eine Komponente der Lignocellulosen ist das Polysaccharid Xylan, welches zur Klasse der Hemicellulosen gezählt wird. Diese fungieren als Verbindungssubstanz zwischen Cellulose und Lignin. Innerhalb der Hemicellulosen kommt Xylan weltweit mengenmäßig am häufigsten vor. Daher eignet es sich sehr gut als Ausgangsstoff für verschiedenste Materialien und Produkte. Im Vergleich mit Cellulose und Lignin wird Xylan bislang nur wenig genutzt, es besteht großes Interesse an der Entdeckung von neuen Einsatzgebieten.

Im Rahmen dieser Dissertation wird die chemische Funktionalisierung von verschiedenen Xylanen untersucht. Durch die Modifikation können neue reaktive Gruppen in das Polymer eingebracht und dessen Eigenschaften verändert werden, wodurch sich vielfältige potentielle Anwendungsmöglichkeiten eröffnen. Die Derivatisierung findet unter Einsatz von cyclischen organischen Carbonaten statt. Diese Stoffklasse zeichnet sich durch ein niedriges Gefährdungspotential aus. Cyclische organische Carbonate können zudem aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. Sie sind daher für die chemische Modifizierung von Biopolymeren wie Xylan im Rahmen eines ganzheitlich nachhaltigen Ansatzes prädestiniert. In dieser Arbeit wird die Umsetzung von Xylanen mit verschiedenen cyclischen organischen Carbonaten dargestellt. Dadurch werden Informationen über die Reaktivität der Carbonate sowie über mögliche Substitutionsmuster erhalten. Des Weiteren wird die Anwendung der modifizierten Xylane zur Herstellung von Gelen und Polyurethanen untersucht.

## 2 Zusammenfassung

In dieser Dissertation soll die Umsetzbarkeit von Xylanen verschiedener Herkunft mit unterschiedlichen cyclischen organischen Carbonaten (COCs) untersucht werden. Durch die Veränderung der chemischen Struktur des Biopolymers sollen neuartige Gele und Polyurethane erhalten werden. Zusätzlich soll das Potential von COCs untersucht werden, als Substitut für giftige, karzinogene und hochexplosive Epoxide zu fungieren und somit die chemischen Modifikationen der Xylane unter Aspekten der Nachhaltigkeit durchzuführen.

Xylane werden aus Haferspelzen, Buchenholz und Eukalyptuszellstoff isoliert und für die Derivatisierungen verwendet. Je nach Quelle unterscheiden sich die Substituenten des Biopolymers. Dies hat einen Einfluss auf die Eigenschaften der verschiedenen Makromoleküle und wirkt sich somit auf Löslichkeit und Reaktivität aus. Im Rahmen dieser Arbeit wird dargestellt, dass Xylane aus Haferspelzen für die Umsetzung mit COCs die besten Löslichkeiten und Reaktivität zeigen. Dies ist vorteilhaft, da Haferspelzen ein Abfallprodukt der Haferverarbeitung sind und der Isolierungsprozess keine vorherige Delignifizierung erfordert.

Sämtliche Xylane können erfolgreich mit Propylencarbonat (PC) in Dimethylsulfoxid (DMSO) umgesetzt werden. Mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie werden der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) und der molare Substitutionsgrad (MS) quantifiziert. Durch Variation der Parameter Temperatur und Zeit können Produkte mit DS-Werten zwischen 0,1 und 1,5 erhalten werden. Der Grad des Seitenkettenwachstums ist gering, da die Derivatisierung nativer Hydroxygruppen vorrangig erfolgt. Mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie kann gezeigt werden, dass die OH-Gruppe des Kohlenstoffatoms C-2 bei der Reaktion mit PC bevorzugt substituiert wird. FTIR-spektroskopische Messungen belegen, dass die Reaktion mit einer vollständigen Decarboxylierung einhergeht. Daher ist PC als Substitut für Propylenoxid geeignet. Des Weiteren wird die Wasserlöslichkeit der Xylane durch die Hydroxypropylierung erheblich verbessert.

Haferspelzenxylan wird ebenfalls erfolgreich mit Propylencarbonat unter heterogenen Bedingungen ohne DMSO umgesetzt. Die erhaltenen Produkte können nicht gelöst, aber in DMSO gequollen werden. In diesem Zustand können die Derivate mittels der *high resolution magic angle spinning* (HRMAS) NMR-Methode untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Nutzung der HRMAS-NMR-Technik für derivatisierte Biopolymere etabliert. Die entwickelte Methode erlaubt die Quantifizierung von DS und MS dieser Proben. Es zeigt sich,

dass unter heterogenen Reaktionsbedingungen vergleichbare DS-Werte wie unter homogenen Bedingungen erhalten werden. Das Wachstum der Seitenketten mittels Homopolymerisation ist allerdings unter heterogenen Bedingungen wesentlich stärker ausgeprägt. Dies kann auf sterische Hinderungen, bedingt durch die heterogene Reaktionsführung, zurückgeführt werden. Die längeren Seitenketten sind die wahrscheinlichste Ursache für die Unlöslichkeit der Produkte. Auch unter heterogenen Bedingungen wird die Hydroxygruppe des Kohlenstoffatoms C-2 bevorzugt derivatisiert. Diese Bevorzugung ist stärker ausgeprägt als bei homogener Umsetzung. Das stärkere Seitenkettenwachstum ist das Resultat einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit der Homopolymerisation. Diese bewirkt eine unvollständige Decarboxylierung, wie mittels FTIR-Spektroskopie nachgewiesen wird. Die längeren Seitenketten bewirken des Weiteren eine Verknäuelung, wodurch die Materialien im gequollenen Zustand mittels Rheologie als Gele identifiziert werden können.

Die Umsetzung von Xylanen mit PC wird auf Reaktionen mit Vinylethylencarbonat (VEC) übertragen. Dadurch können Vinylgruppen in das Biopolymer eingebracht werden. Verglichen mit PC zeigt VEC eine etwas geringere Reaktivität gegenüber nativen Hydroxygruppen. Die Homopolymerisation der Seitenkette ist dafür etwas stärker ausgeprägt. Auch mit VEC wird eine vollständige Decarboxylierung erhalten.

Die in das Xylan eingebrachten Doppelbindungen können durch radikalische Reaktionen quervernetzt werden. Diese Methode erlaubt die Herstellung von Xylangelen ohne den Einsatz von Enzymen oder verbrückenden Co-Substanzen. Die Gelbildung kann mithilfe rheologischer Messungen beobachtet und nachgewiesen werden. Wird als Radikalstarter eine Azo-Verbindung eingesetzt, so werden Gele mit zahlreichen Blasen erhalten. Dies ist durch die Stickstoffbildung bei Zerfall des Initiators bedingt. Die Blasenbildung ist höchstempfindlich gegenüber einer Vielzahl an Faktoren, unter anderem DS, MS, Konzentration der Lösung, Menge des Radikalstarters sowie das Oberfläche-Volumen-Verhältnis des Reaktionsansatzes. Dies macht eine Reproduzierbarkeit praktisch unmöglich, da für jede *Charge* die optimalen Parameter separat bestimmt werden müssten. Wird das mit Vinylgruppen derivatisierte Xylan hingegen durch ein Peroxid als Initiator quervernetzt, können reproduzierbare, blasenfreie Gele erhalten werden. Rheologische Messungen belegen auch hier, dass tatsächlich ein Gel gebildet wird. Allerdings kann das DMSO nicht vollständig mittels Trocknung aus dem Xylan entfernt werden, sodass die Erzeugung von Aero-beziehungsweise Cryogelen nicht möglich ist. Ein Lösungsmittelaustausch führt zu einer zu großen Belastung für die Porenstruktur des Gels, wodurch dieses kollabiert.

Neben der Herstellung von Gelen wird ebenfalls die Möglichkeit untersucht, Xylane für die Produktion von nicht-isocyanatbasierten Polyurethanen (NIPUs) zu verwenden. Durch Umsetzung mit Glycerincarbonat (GC) können diolfunktionalisierte Xylane erhalten werden. GC zeigt, verglichen mit PC und VEC, eine geringere Reaktivität gegenüber Xylan. Auf Grundlage zweidimensionaler NMR-Spektren kann die Hypothese aufgestellt werden, dass die Derivatisierung mit GC lediglich an einer Hydroxygruppe der Kohlenstoffatome C-2 und C-3 stattfindet. Die diolfunktionalisierten Xylane können mit Dimethylcarbonat (DMC) umgeestert werden. Mittels FTIR- und NMR-Spektroskopie kann gezeigt werden, dass hierbei sowohl cyclische als auch lineare Carbonate entstehen. Diese Produkte sind vielversprechende Ausgangssubstanzen für die Herstellung von NIPUs, da Carbonate mit Aminen unter Bildung von Urethanen reagieren.

In einem weiteren Ansatz wird Xylan mit DMC in ethanolischem Kaliumhydroxid (KOH) umgesetzt. Die Analyse der Produkte durch NMR- und FTIR-Spektroskopie deutet auf eine Bildung von Co-Oligomeren aus DMC und Xylan hin. Diese Produkte zeigen thermoplastische Eigenschaften. Bestätigt wird diese vermutete Struktur durch thermische Umsetzung mit Polyethylenimin (PEI). Es ergibt sich ein orangefarbenes Polymer. In FTIR-Spektren können die charakteristischen Banden für Carbamate (Urethanbindungen) nachgewiesen werden. Diese entstehen durch Reaktion von Aminen mit Carbonaten und bestätigen somit nachträglich die Struktur des Produktes der Umsetzung von Xylan und DMC mit KOH. Es wird somit ein NIPU aus Xylan und DMC unter Einsatz einer starken Base hergestellt.

### 3 Summary

In this dissertation the conversion of xylan from different origins by different cyclic organic carbonates (COCs) should be investigated. Resulting from an altering of the biopolymers' chemical structure, novel gels and polyurethanes should be obtained. Additionally the potential of COCs to substitute toxic, carcinogenic and highly explosive epoxides for the sustainable chemical modification of xylans should be examined.

Xylans are isolated from oat spelts, beech wood and eucalypt pulp and used for derivatization. Depending on its source, the substituents of the biopolymer differ. This influences the properties of the different macromolecules and affects solubility and reactivity. Within this thesis it is shown that xylan from oat spelts have the best solubility and reactivity regarding the derivatization by COCs. This is advantageous because oat spelts are a by-product from the processing of oats. Furthermore no delignification is required for the isolation.

All used xylans can be successfully converted by propylene carbonate (PC) in dimethyl sulfoxide (DMSO). Using  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy the degree of substitution (DS) as well as the molar substitution (MS) can be quantified. By variation of the parameters temperature and time products with DS values between 0.1 and 1.5 can be obtained. The degree of side chain growth is low because the conversion of a native hydroxyl group is preferred. By two dimensional NMR spectroscopy it can be shown that the OH group of carbon C-2 is getting substituted when derivatized by PC. FTIR spectroscopic measurements prove that a complete decarboxylation occurs during the reaction. Therefore PC is a suitable substitute for propylene oxide. Furthermore the water solubility of the xylans is getting significantly improved by hydroxypropylation.

Oat spelt xylan is as well derivatized by propylene carbonate under heterogeneous conditions in the absence of DMSO. The obtained products cannot be dissolved, but swollen in DMSO. In this state the derivatives can be examined using the high resolution magic angle spinning (HRMAS) NMR method. Within this thesis the usage of HRMAS NMR for derivatized biopolymers is established. The developed method allows the quantification of DS and MS of the heterogeneously converted samples. Results show that under both reaction conditions similar DS values can be obtained. On the other hand, growth of the side chain by homopolymerisation is increased significantly under heterogeneous conditions. This is caused by sterical hindrances during the reaction without DMSO. The higher length of the side chains is the most likely cause for the observed insolubility. Like under homogeneous conditions, the

hydroxyl group of C-2 is substituted preferably under heterogeneous conditions. This preference is more distinct when no DMSO is used for derivatization. The increased side chain growth is caused by a higher rate of homopolymerization. This leads to an incomplete decarboxylation as shown by FTIR spectroscopy. The longer side chains lead to an entanglement. Therefore, in swollen state, the materials can be rheologically characterized as gels.

The conversion of xylans with PC was transferred to reactions with vinyl ethylene carbonate (VEC). Thereby it is possible to functionalize the biopolymer with vinyl groups. Compared to PC, VEC shows a slightly lower reactivity towards native hydroxyl groups, whereas homopolymerization of the side chain is slightly increased. Reactions with VEC lead to a complete decarboxylation.

The incorporated double bonds can be crosslinked by radical reactions. This method allows the formation of xylan gels without using enzymes or linkers. Gelation can be observed and proven by rheology. If an azo compound is used as radical initiator, gels with a lot of bubbles are obtained. These are caused by the formation of nitrogen as a result of the decomposition of the initiator. Bubble formation is highly sensitive towards a variety of factors, including DS, MS, concentration of the solution, amount of radical initiator as well as the surface-to-volume ratio of the chosen reaction system. As a result, reproducibility is practically impossible. It would be necessary to determine the optimal parameters separately for each batch. If, on the other hand, a peroxide is used to crosslink the vinyl groups of the xylan derivatives, it is possible to obtain reproducible, bubble-free gels. Rheological measurements prove, that this initiator forms a gel as well. However, it is not possible to completely remove the DMSO by drying, making the creation of aero- and cryogels impossible. A solvent exchange shows to be a too high strain on the pore structure, leading to its collapse.

Additionally to the manufacturing of gels, the option of using xylans for the formation of non-isocyanate based polyurethanes (NIPUs) is examined. By transesterification with glycerine carbonate (GC) it is possible to obtain diol-functionalized xylans. Comparing GC to PC and VEC, the COC shows a lower reactivity towards xylan. Based on the results from two-dimensional NMR spectroscopy it can be hypothesized that the derivatization using GC only occurs on one hydroxyl group of either C-2 or C-3. Diol-functionalized xylans can be transesterified using dimethyl carbonate (DMC). Via FTIR and NMR spectroscopy it can be shown that both, cyclic and linear carbonates are formed. These products are promising precursors for the formation of NIPUs since carbonates react with amines, forming urethanes.

In another approach xylan is converted with DMC in ethanolic potassium hydroxide (KOH). Analysis of products by NMR and FTIR spectroscopy points towards a formation of co oligomers of DMC and xylan. These products show thermoplastic properties. Results are confirmed by thermal conversion with polyethyleneimine (PEI), resulting in an orange-coloured polymer. Via FTIR spectra the characteristic bands of carbamates (urethane bonds) can be proven. These are caused by the reaction of amines with carbonates and therefore subsequently confirm the structure of the product of the conversion of xylan and DMC with KOH. A NIPU is created by using xylan and DMC in combination with a strong base.



## 4 Stand des Wissens

### 4.1 Xylan

Xylan ist die mengenmäßig bedeutendste Hemicellulose. Es kommt sowohl in Laub- und Nadelholz als auch in Gräsern und Getreide vor. Bezogen auf die terrestrische, jährliche Produktion von Hemicellulosen kann von einer Größenordnung im Bereich von 60 Milliarden Tonnen ausgegangen werden (Gatenholm & Tenkanen 2004). In Laubhölzern sowie Gräsern und Getreide ist es die mengenmäßig häufigste Hemicellulose, in Nadelhölzern ist es die zweithäufigste Hemicellulose hinter der Gruppe der Mannane. Die Bezeichnung „Hemicellulose“ wurde erstmals von *Schulze* (1891) vorgeschlagen. Zunächst wurden Hemicellulosen fälschlicherweise als Vorstufen der Cellulose angesehen. Diese Ansicht wurde im Laufe der Zeit verworfen und die Hemicellulosen als eigenständige Substanzklasse identifiziert. Hemicellulosen bestehen aus nicht-kristallinen Heteropolymeren, welche im alkalischen Medium löslich sind.

#### 4.1.1 Vorkommen und Struktur des Xylans

Xylan ist ein Polysaccharid, welches sich hauptsächlich aus der Pentose Xylose zusammensetzt. Diese ist mittels  $\beta$ -O-(1→4)-glykosidischer Bindungen miteinander verknüpft. Durchschnittlich besteht eine Xylankette aus 100 - 300 Monosaccharideinheiten. Daraus ergeben sich molare Massen zwischen 10 000 und 40 000 g/mol (Deutschmann & Dekker 2012). Verglichen mit den anderen pflanzlichen Polysacchariden Cellulose (DP = 3 000 - 15 000, [Wang, 2009]) und Pektin (DP = 160 - 2 800 [Hänsel et al. 1999]) ist Xylan somit wesentlich kleiner. Xylane zeigen ein komplexes Verhalten und gehen vielfältige Interaktionen mit Cellulose und Lignin ein. So sind Xylane und andere Hemicellulosen in der Lage, sowohl Wasserstoffbrückenbindungen mit Cellulose als auch kovalente Bindungen mit Lignin (hauptsächlich Etherbindungen mit den  $\alpha$ -Kohlenstoffen der Lignineinheiten) auszubilden. Des Weiteren bilden sie Esterbindungen mit Acetyleinheiten und Hydroxyzimtsäuren aus (Sun et al. 2004a). Xylan kann all diese Interaktionen eingehen, da es in den allermeisten Fällen ein Heteropolymer (unterschiedliche Monosaccharide in Haupt- und Seitenketten) ist. Dabei besteht die Hauptkette aus Xyloseeinheiten, während andere Substanzen als Seitenketten vorhanden sind. In Abhängigkeit von der Pflanze sowie der Isolierungsmethode gibt es verschiedene Substituenten, die durch kovalente Bindungen an die Hauptkette gebunden sind. Anhand dieser Heterogenitäten können Xylane in verschiedene Klassen eingeteilt werden.

Glucuronoxylane sind die häufigste Hemicellulose in Laubhölzern. Sie sind durch die Substitution mit Glucuronsäure oder der methylierten Form (4-*O*-Methylglucuronsäure, 4-MGA), gebunden an die Hydroxygruppe des Kohlenstoffatoms C-2, gekennzeichnet. Bezogen auf die Mengen an Xylose und 4-MGA konnten Verhältnisse von 4:1 bis 16:1 gefunden werden, wobei der Durchschnitt bei 10:1 lag (Stephen 1983). Es ist anzumerken, dass das Verhältnis dieser beiden Komponenten auch innerhalb der Pflanze, zwischen Wurzel, Stamm und Zweigen, variieren kann (Ebringerová 1986). In einigen Pflanzen konnten besondere Formen der Glucuronoxylane entdeckt werden. So wurde beispielsweise im Holz des Blauen Eukalyptus (*Eucalyptus globulus* LABILL.) ein Xylan isoliert, in welchem der Sauerstoff am C-2 der 4-MGA in 30% der Fälle mit *α*-D-Galactose substituiert war (Evtuguin et al. 2003). Im nativen Zustand liegt Glucuronoxylan *O*-acetyliert vor. Der Gehalt unterscheidet sich je nach Baumart und zugehöriger Temperaturzone und liegt zwischen 3% und 13% (Ebringerová & Heinze, 2000). Die gängigen Isolierungsmethoden für Xylane werden im alkalischen Medium durchgeführt, wodurch die Acetylgruppen durch Verseifung abgespalten werden. Dies ist einer der Hauptgründe für die niedrige Wasserlöslichkeit.

Arabinoxylane kommen hauptsächlich in Getreidesorten wie Weizen, Reis, Gerste, Roggen, Hafer oder Mais, aber auch in anderen Pflanzen wie Weidelgras oder Bambussprossen vor (Ebringerová et al. 2005). Charakteristisch für Arabinoxylane sind Arabinosemonosaccharide in der Furanoseform, die sich an den Sauerstoffen O-2 und O-3 der Xylosekette befinden. Es ist dabei sowohl eine Monosubstitution an jeweils einem Sauerstoff als auch eine Doppelsubstitution möglich. In einigen Getreidearten wie Roggen oder Weizen liegt das Xylan in einer sehr hochsubstituierten Form vor. In diesen konnten Arabinose:Xylose-Verhältnisse von 1:2 bis 1:1,1 beobachtet werden (Ebringerová & Heinze 2000). Letzteres entspricht einer fast vollständigen Substitution der Hydroxygruppen der Xylose mit Arabinose. In einigen Arabinoxylanen können auch die Phenolsäuren Ferula- und *p*-Cumarsäure gefunden werden. Diese sind über eine Esterbindung mit dem Sauerstoffatom O-5 der Arabinose verbunden.

In Arabinoxylanen mit mittelhohen Arabinosesubstitutionen kann beobachtet werden, dass diese oftmals blockweise vorkommen. Es liegen also Abschnitte innerhalb der Xylankette vor, die sehr hoch substituiert sind, während andere wenig bis gar nicht modifiziert sind. In diesen Bereichen können sich somit zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, welche die Löslichkeit des Xylans signifikant verringern (Ebringerová 2006).

(Arabino)glucuronoxylane und (Glucurono)arabinoxylane sind Mischformen der vorgestellten Xylantypen. Sie sind sowohl mit 4-MGA als auch mit Arabinose substituiert. (Arabino)glucuronoxylane besitzen 4-MGA an O-2 und Arabinosesubstituenten an O-3. Sie sind Bestandteil von Nadelholz in gemäßigten Temperaturzonen und dem Ginkgobaum (*Ginkgo biloba* L.) (Ebringerová & Heinze 2000), in tropischen Nadelhölzern machen sie bis zu 50% aller Hemicellulosen aus (Bochicchio & Reicher 2004). (Glucurono)arabinoxylane sind die hauptsächlich vorkommenden Hemicellulosen in lignifiziertem Gewebe von Getreide und Gräsern. In diesem Xylantyp ist es möglich, dass die Xylose an C-2 und C-3 über die OH-Gruppe mit Arabinose substituiert ist. Die Menge an 4-MGA ist signifikant geringer als die Arabinosemenge. (Ebringerová & Heinze, 2000)

Homoxylane sind lineare, unverzweigte Xylane, welche ausschließlich aus Xyloseeinheiten bestehen und keinerlei Verzweigungen besitzen. Sie sind in der Natur sehr rar und kommen vor allem in verschiedenen Algenarten vor. Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Xylantypen bestehen sie nicht ausschließlich aus  $\beta$ -O-(1 $\rightarrow$ 4)-glykosidischen Bindungen. In roten Algen konnten auch  $\beta$ -O-(1 $\rightarrow$ 3)-glykosidische Bindungen an Xylanen gefunden werden. (Painter 1983).

Unter dem Begriff Heteroxylane werden verschiedene Xylane zusammengefasst, welche sehr komplexe Strukturen aufweisen. Sie können in Samen, Pflanzengummi und Schleimstoffen gefunden werden (Stephen 1983). In Heteroxylanen sind die einzelnen Xyloseeinheiten der Hauptkette an den Sauerstoffatomen O-2 und O-3 in hohem Maße mit verschiedenen Mono- und Oligosaccharidketten substituiert. Diese Seitenketten können auch die Monosaccharide Glucose und Galactose enthalten.

Ein zusammenfassender Überblick über die verschiedenen Xylantypen ist in Abbildung 4-1 dargestellt.

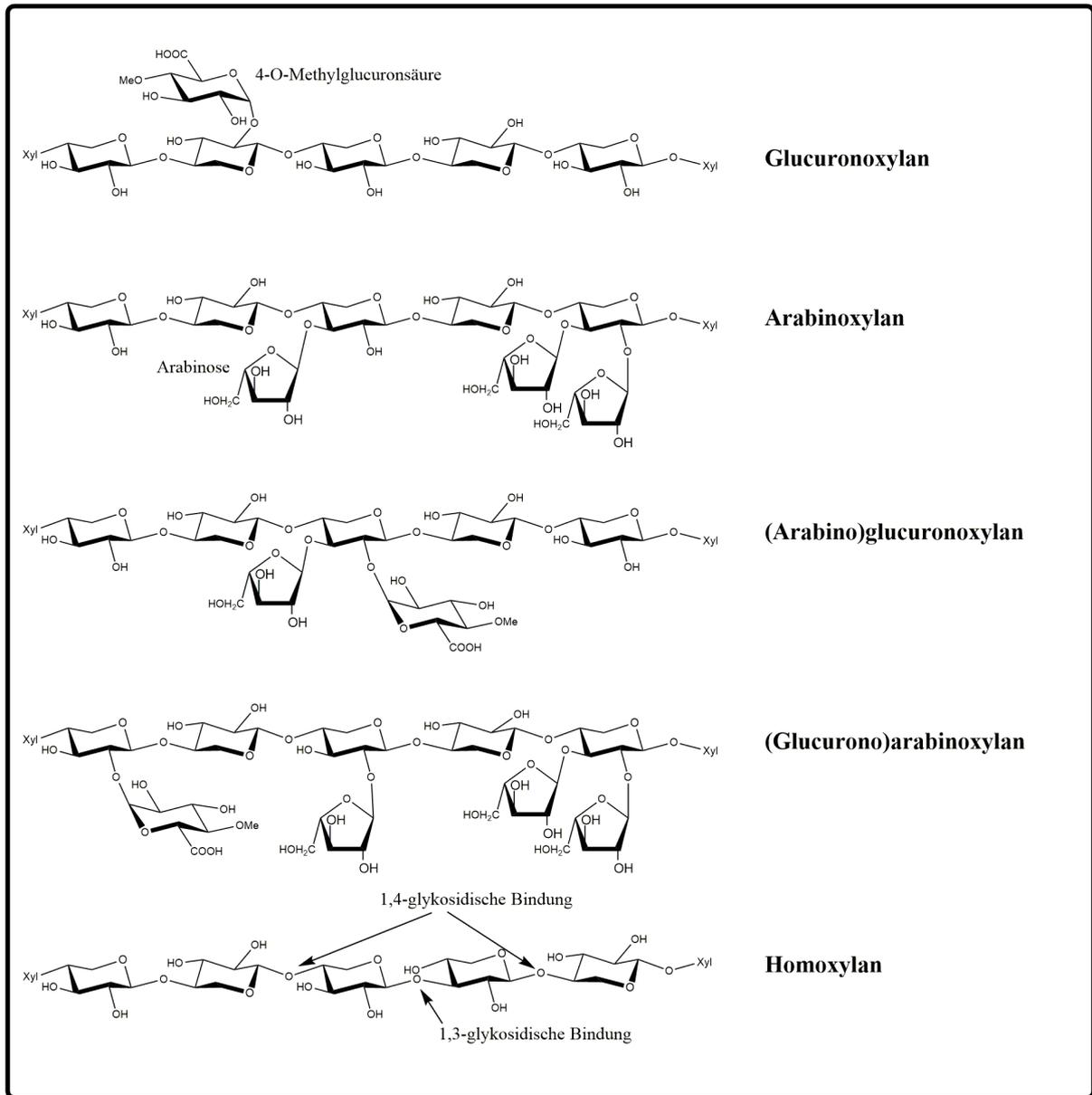


Abb. 4-1: Überblick über die strukturellen Unterschiede der verschiedenen Xylantypen.

#### 4.1.2 Isolierung von Xylan

Damit Xylan für die chemische Modifikation genutzt werden kann, muss es zunächst aus den Lignocellulosen isoliert und aufgereinigt werden. Dabei hat das gewählte Verfahren der Isolierung einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften des anschließend erhaltenen Produktes. Wie in Kapitel 4.1.1 dargestellt, ist Xylan ein komplexes Molekül, welches mit Cellulose und Lignin Bindungen eingeht. Für die Isolierung ist es daher notwendig, sowohl die Ester- und Etherbindungen mit Lignin als auch die Wasserstoffbrücken mit der Cellulose zu spalten. Es gilt dabei, das Xylan in einem möglichst unversehrten Zustand zu erhalten.

Das meist angewendete Verfahren ist die alkalische Extraktion, die die Löslichkeit des Xylans in diesem Milieu ausnutzt. Dies wurde bereits im 19. Jahrhundert von *Wieler* (1885) verwendet, welcher mit Natronlauge Hemicellulosen (damals noch als Holzgummi bezeichnet) lösen und isolieren konnte. Bis heute werden Extraktionsmethoden mit Natrium- oder Kaliumhydroxid genutzt (Ebringerová & Hromádková 1989; Saake et al. 2003; Panthapulakkal et al. 2015; Cantu-Jungles et al. 2017). Auch andere alkalische Substanzen wie Ammoniak (Ebringerová & Hromádková 1996a), Lithium- und Calciumhydroxid (Hamilton & Quimby 1957) sowie Lösungen quartärer Ammoniumbasen (Fengel 1983) wurden für die Extraktion der Hemicellulosen untersucht. Ein solches Vorgehen führt allerdings zu einer Verseifung der Acetylgruppen des Xylans. Diese sind entscheidend für die Wasserlöslichkeit des Biopolymers. Nach Entfernung der Acetylgruppen können sich zahlreiche intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Aus diesem Grund zeigen alkalisch extrahierte Xylane in der Praxis eine geringe Wasserlöslichkeit (Ebringerová 2006).

Xylane aus Einjahrespflanzen können relativ einfach isoliert werden, da diese geringere Mengen an Lignin enthalten und zusätzlich die Struktur des Lignins für die Isolierung besser geeignet ist (Ebringerová & Heinze 2000). Holz enthält wesentlich mehr Lignin. Um ein Produkt mit zufriedenstellender Reinheit aus Holz zu erhalten, ist daher eine vorhergehende Delignifizierung notwendig. Das erste dafür angewendete Verfahren beruhte auf der Nutzung von Natriumchlorit ( $\text{NaClO}_2$ ). Dieses wurde erstmals von *Wise* (1945) publiziert und in den darauffolgenden Jahren vielfältig eingesetzt (Chanda et al. 1950, Saarnio et al. 1954, Hägglund et al. 1956). Auch heutzutage wird diese Methode noch für die Extraktion im Labormaßstab eingesetzt, da sie zu sehr guten Ergebnissen führt (Shatalov et al. 1999; Evtuguin et al. 2003; Magaton et al. 2008; Bian et al. 2010).

Für die Nutzung im technischen Maßstab ist Natriumchlorit allerdings aufgrund des hohen Gefahrenpotentials nicht geeignet. Alternative Delignifizierungsmethoden sind durch den Einsatz von Peroxiden gegeben. Diese bilden Hydroxyperoxyl- ( $\text{HOO}\cdot$ ), Hydroxyl- ( $\text{HO}\cdot$ ) und Hyperoxidanion-Radikale ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) welche die Ligninstruktur oxidieren sowie Bindungen zwischen Lignin und Hemicellulose spalten (Sun et al. 2004). Dafür sind Peroxyessigsäure ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ ) (Evtuguin et al. 2003; Marques et al. 2010) und alkalisches Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (Maes & Delcour 2000; Sun et al. 2000; Puls et al. 2005) die meistverwendeten Chemikalien. Es darf an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, dass die dargestellten Verfahren zur Isolierung und Delignifizierung immer auch einen teilweisen Abbau der Hemicellulosen zur Folge haben, da es sowohl im sauren als auch im basischen Milieu zu Hydrolysereaktionen kommen kann.

Eine weitere Methode zur Xylanextraktion besteht in Dampfdruck- oder Heißwasseraufschlüssen. Diese führen dazu, dass die Acetylgruppen erhalten werden können. Unter diesen Bedingungen kommt aber zu einem signifikanten Abbau der Xylanketten, sodass überwiegend Oligomere und kurzkettige Polymere mit einem niedrigen  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittel der Molmasse) erhalten werden. Die Gesamtheit dieser Faktoren bewirkt, dass die erhaltenen Xylane eine zufriedenstellende Wasserlöslichkeit zeigen. Allerdings führt diese Strategie auch dazu, dass die Endprodukte noch nennenswerte Mengen an Lignin enthalten (Biermann et al. 1984; Korte et al. 1991; Aoyama & Seki 1994; Glasser & Wright 1998). Eine Kombination des alkalischen KOH-Verfahrens mit dem Dampfdruckverfahren wurde von *Ishihara* et al. (1996) untersucht. Die erreichten Ausbeuten unterschieden sich jedoch je nach behandeltem Ausgangsmaterial stark (>90% bei der Japanischen Weiß-Birke; <50% bei verschiedenen Eukalyptusarten).

Überdies hinaus wurde erforscht, mit welchen physikalischen und physiko-chemischen Maßnahmen die Isolierung des Xylans verbessert werden kann. Sehr gute Ergebnisse konnten von verschiedenen Gruppen durch eine Ultraschallbehandlung vor der Extraktion erreicht werden. Durch diese wird die Zellwand der Pflanzen zerstört, ohne dass die strukturellen und molekularen Eigenschaften maßgeblich verändert werden (Ebringerová et al. 2005). Das Xylan ist im Anschluss an diese Behandlung leichter zugänglich, weswegen weniger intensive Bedingungen in Bezug auf die Parameter Temperatur, Konzentration der Lauge und Extraktionsdauer genutzt werden konnten (Ebringerová & Hromádková 1999; Hromádková et al. 1999; Sun & Tomkinson 2003; Sun et al. 2004b). Der positive Effekt des Einsatzes eines Doppelschneckenreaktors konnte von *N'Diaye* et al. (1996) gezeigt werden. Extraktionsraten

von bis zu 90% wurden durch diesen Ansatz erreicht, während zeitgleich das Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis um das Sechsfache und die Reaktionszeit auf wenige Minuten gesenkt werden konnte.

Um die Acetylsubstituenten während der Extraktion zu erhalten, wurde ebenfalls der Einsatz von Mikrowellen untersucht. Mit Hilfe dieser Technik reichten sehr kurze Extraktionszeiten von etwa zehn Minuten aus. Die Seitenketten blieben dabei weitgehend unversehrt. Allerdings führte die Verwendung eines solchen Mikrowellenofens dazu, dass es bereits während der Extraktion zu einer partiellen Hydrolyse kam, wodurch die erhaltenen Produkte Kettenlängen im Bereich von zehn bis zwanzig Einheiten aufwiesen (Teleman et al. 2000; Jacobs et al. 2002).

Eine sehr schonende Isolierungsmethode basiert auf dem Einsatz von Dimethylsulfoxid (DMSO). Dies ist eine der wenigen Substanzen, welche auch in der Laborpraxis Xylan in zufriedenstellendem Maße lösen kann. Auf diese Weise konnten Xylane isoliert werden, in welchen die Substituenten in großem Maße erhalten werden konnten. Durch die hohe Ähnlichkeit zu ihrer natürlichen Form im Holzverband, zeigten die so isolierten Xylane eine gute Wasserlöslichkeit (Hägglund et al. 1956; Rowley et al. 2013). Im Vergleich mit den zuvor vorgestellten Methoden sind Effizienz und Ausbeute dieser Methode allerdings wesentlich niedriger, sodass sie sich nicht für eine großtechnische Umsetzung eignet. Des Weiteren funktioniert diese Methode nur, wenn zuvor eine gute Delignifizierung erreicht wurde.

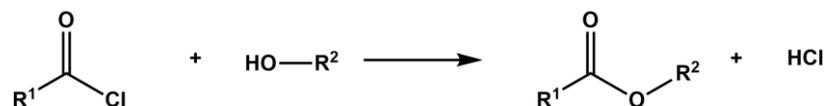
### 4.1.3 Chemische Modifizierung von Xylan

Um das Xylan an die jeweilige Anwendung anzupassen und die gewünschten Funktionalitäten in das Polymer einzubringen, ist eine chemische Modifikation notwendig. Derivatisierungen werden hauptsächlich an den freien Hydroxygruppen der Kohlenstoffe C-2 und C-3 durchgeführt. An diesen funktionellen Gruppen eröffnen sich vor allem zwei Reaktionstypen, die Veresterung und die Veretherung. Aber auch andere Reaktionsansätze wie die reduktive Aminierung nach Oxidation der Hydroxygruppen oder die Endgruppenmodifikation sind bekannt. Neben der chemischen Beschaffenheit des eingebrachten Substituenten spielt auch der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) eine entscheidende Rolle für die Eigenschaften der Produkte. Dieser quantifiziert die Zahl der modifizierten Hydroxygruppen des nativen Xylans.

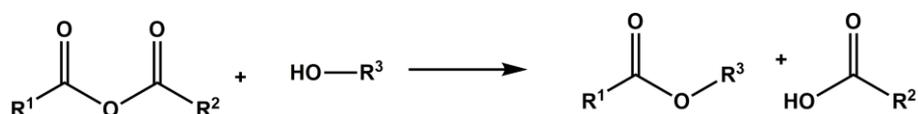
#### 4.1.3.1 Derivatisierung von Xylan mittels Veresterung

Als Ester werden Strukturen bezeichnet, die aus einer Carboxylgruppe bestehen, bei welcher der Wasserstoff der Säure durch einen organischen Rest ersetzt wurde. Diese entstehen gewöhnlicherweise durch die Reaktion einer Carbonsäure mit einem Alkohol unter Wasserabspaltung (Kondensationsreaktion). Im Falle von Polysacchariden ist diese Reaktionsführung jedoch nicht geeignet, da der niedrige pH-Wert einen signifikanten Abbau der Ketten zur Folge hat. Da es sich um eine Kondensationsreaktion handelt, bei der es zur Abspaltung eines niedermolekularen Produktes kommt, können Ester nicht nur durch Carbonsäuren gebildet werden. Ebenfalls möglich ist die Umsetzung von Säurehalogeniden beziehungsweise Säureanhydriden mit Alkoholen. In diesen Fällen ergibt sich als Abspaltungsprodukt statt Wasser Halogensäure beziehungsweise die zum Anhydrid korrespondierende Säure (Abbildung 4-2).

##### (A) Veresterung mit Säurechlorid



##### (B) Veresterung mit Säureanhydrid



**Abb. 4-2:** Schema der Esterbildung von Alkoholen und (A) Säurechloriden und (B) Säureanhydriden.

#### 4.1.3.1.1 Hydrophobierung mittels Acylierung

Ein weitreichend untersuchter Ansatz ist die Hydrophobierung des Xylans durch Veresterung der Hydroxygruppen mit unpolaren, langkettigen organischen Resten (Acylierung). Dies geschah mit dem Ziel, Xylan als biobasierten und –abbaubaren Kunststoff nutzbar zu machen. Dieser sollte dann als Ersatz für petrobasierte Kunststoffe dienen. Polymere wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat oder Polytetrafluorethylen zeichnen sich durch eine hohe Hydrophobizität aus, weswegen das Xylan diese Anforderung ebenfalls erfüllen muss, um als potentieller Ersatz in Betracht gezogen zu werden. Die Acylierung von Xylan wurde erstmals von *Feng et al.* (1999) und *Sun et al.* (1999) publiziert. Die Autoren dieser Studien lösten Xylan aus Weizen und Pappelholz in einer Lösung von Dimethylformamid (DMF) und Lithiumchlorid (LiCl). Zur Umsetzung (75 °C, 30 min) wurden organische Carbonsäurechloride mit verschiedenen Kettenlängen eingesetzt, Propionsäurechlorid (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OCl) war das kurzkettigste Reagenz, während Stearinsäurechlorid (C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>OCl) sowie Ölsäurechlorid (C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>OCl) die langkettigsten Reagenzien waren. Als Katalysator wurde 4-Dimethylaminopyridin (4-DMAP) verwendet. Für derartige Reaktionen wird 4-DMAP oft eingesetzt, da es über eine sehr hohe Nukleophilie verfügt, welche den nukleophilen Angriff am Carbonylkohlenstoff vereinfacht. Zusätzlich nutzten die Autoren Triethylamin (TEA), um die während der Reaktion gebildete Salzsäure zu neutralisieren. Mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von bis zu 1,75 konnte eine sehr weitgehende Umsetzung erreicht werden.

Dieser Ansatz wurde in den darauffolgenden Jahren weitergehend untersucht und optimiert. *Moine et al.* (2004) nutzten Dimethylacetamid (DMAc) mit LiCl als Lösungsmittelsystem. Für die Acylierung mit Laurinsäurechlorid (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>ClO) wurde, unter erneuter Verwendung von 4-DMAP, die Umsetzung mit Hilfe von Mikrowellen vorgenommen. Dadurch konnte die Reaktionszeit auf drei Minuten verringert werden. Gleichzeitig konnte auf thermische Aktivierung verzichtet werden. Die erhaltenen DS-Werte waren mit 1,2 und 1,3 allerdings etwas niedriger als bei Nutzung des thermischen Verfahrens. *Ren et al.* (2008a) kombinierten die Nutzung von Mikrowellen und erhöhten Temperaturen, indem die Veresterung mit Laurinsäurechlorid in DMF/LiCl bei 78 °C in einem Mikrowellenofen durchgeführt wurde. Nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten wurde ein maximaler DS von 1,63 erhalten. Des Weiteren konnten die Autoren zeigen, dass die Substitution des Xylans bevorzugt an der Hydroxygruppe des Kohlenstoffatoms C-3 stattfand. Dies war ein grundsätzlich ungewöhnlicher Befund, da in der Polysaccharidchemie gewöhnlicherweise der Kohlenstoff

C-2 reaktiver ist. Dies kann auf die höhere Acidität dieses Atoms aufgrund der Nachbarschaft zum anomeren Kohlenstoff zurückgeführt werden (Luby et al. 1979). Des Weiteren konnten Ren et al. (2008) mittels thermogravimetrischer Untersuchung feststellen, dass eine niedrige Substitution zunächst zu einer leichten Verschlechterung der thermischen Stabilität führte. Bei einer hohen Substitution konnte diese jedoch signifikant über das Ausgangsniveau gesteigert werden. So gingen die Autoren davon aus, dass die Kettenverlängerung die thermische Stabilität verbesserte. Gleichzeitig mussten die längeren Seitenketten jedoch auch die geringeren Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Xylanmolekülen kompensieren.

Peng et al. (2008) waren in der Lage, die beschriebene thermische Methode der Veresterung mit Laurinsäurechlorid weiterzuentwickeln und dadurch eine mildere Methode zu etablieren. Bei einer Temperatur von 40 °C konnte nach einer Reaktionszeit von 35 min ein DS-Wert von 1,54 erreicht werden. Die Autoren diskutierten das Potential dieser Derivate zur Bildung bioabbaubarer Filme. Solche Filme konnten im gleichen Jahr von Chaa et al. (2008) erfolgreich hergestellt werden. Mittels mechanischer Analyse konnte gezeigt werden, dass die Produkte aussichtsreiche mechanische Eigenschaften aufwiesen, für eine industrielle Anwendung allerdings noch weiter verbessert werden mussten.

Fundador et al. (2012) entwickelten neue Methoden zur Herstellung langkettiger Xylanester. Die Synthese konnte sowohl in homogener als auch in heterogener Phase durchgeführt werden. Unter homogenen Reaktionsbedingungen (DMAc/LiCl) verwendete die Gruppe für kurzkettigere Ester (bis zum Hexanoat) Carbonsäureanhydride anstelle der etablierten Chloride. Für die heterogene Umsetzung wurde Trifluoressigsäureanhydrid als Suspensionsmittel genutzt. Für diese Form der Syntheseführung wurden Carbonsäuren (anstelle von Anhydriden oder Chloriden) genutzt. Unter beiden Bedingungen konnten vollständige Umsetzungen (DS = 2) erreicht werden, wobei die heterogene Modifikation schneller verlief. Mit steigender Länge des einzubringenden Alkylrests stieg die Reaktionszeit an. Durch die Veresterung wurde die Chloroformlöslichkeit des Polymers verbessert. Diese wurde genutzt, um Filme mittels *Solvent-Casting* aus Chloroform herzustellen. Die mechanische Analyse dieser Materialien ergab, dass kurze Alkylreste, im vorgestellten Fall Xylanbutanoat, zu den höchsten Zugfestigkeiten führten. Diese Werte nahmen bei längeren Resten wieder ab. Des Weiteren nahm das Elastizitätsmodul mit längeren Alkylresten ab. Dies bedeutet, dass längerkettige Ester zu weniger steifen Filmen führten. Gleichzeitig zeigten C<sub>10</sub>- und C<sub>12</sub>-Ester die höchsten Werte für die Bruchdehnung. Dies wurde von den Autoren darauf zurückgeführt, dass die längeren Seitenketten als Weichmacher fungierten und damit



#### 4.1.3.1.2 Weitere Methoden der Hydrophobierung

Auch andere Formen der Hydrophobierung, welche nicht auf langen Kohlenstoffketten als Substituenten beruhen, wurden publiziert. So stellte *Vincendon* (1992) Xylancarbamate (funktionelle Gruppe  $R_2N-COOR$ ) her. Diese konnten durch die Reaktion von Xylan mit einem Überschuss von Isocyanat in wasserfreiem Pyridin erzeugt werden. Im vorgestellten Fall wurden Phenyl- sowie Tolylisocyanat verwendet. Die erhaltenen Carbamate waren daher phenyl- beziehungsweise tolylterminiert, was einen hydrophoben Charakter der Produkte bedeutete. Die thermische Analyse der Xylancarbamate zeigte für die Substanzen ein thermoplastisches Verhalten. Sie wiesen eine endotherme Schmelzreaktion auf. Diese ist für Thermoplaste charakteristisch, kann hingegen nativen Polysacchariden nicht beobachtet werden.

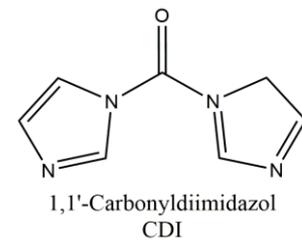
Eine weitere Hydrophobierungsmethode, welche von *Grohndahl et al.* (2006) vorgestellt wurde, ist die Fluorierung von Xylan mittels Veresterung. Fluorierte Materialien wie Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon<sup>TM</sup>) sind für ihr wasserabweisendes Verhalten bekannt. Die Herstellung fluorierter Xylane erfolgte unter Nutzung von gasförmigem Trifluoressigsäureanhydrid. Dieses wurde in Reaktion mit zuvor hergestellten Xylanfilmen gebracht. Der Kontaktwinkel der fluorierten Filme erhöhte sich von  $30^\circ$  auf  $70^\circ$  bei einem Fluoranteil von 7%. Bei diesem Wert konnte auch die Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 18% auf 12% gesenkt werden. Diese Erhöhung der Hydrophobizität wurde von *Cunha & Gandini* (2010) allerdings als verhältnismäßig gering beschrieben. Dies führten die Autoren darauf zurück, dass der Kontakt der Trifluoracetylgruppen mit Wasser zu einer Hydrolyse führen kann. *Cunha et al.* (2007) wiesen dies in ihren Untersuchungen von trifluoracetylierter Cellulose nach. Bei niedriger Feuchtigkeit zeigte die veränderte Cellulose eine hohe Stabilität und erhöhte die Hydrophobizität des Materials signifikant. Dieser Effekt war bei hoher Feuchtigkeit hingegen reversibel.

#### 4.1.3.1.3 Weitere Kohlenstoffester des Xylans

Die Herstellung von Xylancarbonaten wurde von *Gericke et al.* (2018) vorgestellt. Durch den Einsatz von Chlorameisensäurephenylester konnten Phenylcarbonatstrukturen in das Xylan eingebracht werden. Dabei wurde der Einfluss der Lösungsmittel DMF, DMAc, *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Pyridin und der ionischen Flüssigkeit [BMIM]Cl auf die Reaktion untersucht. In einer Mischung aus den beiden letzteren konnten DS-Werte bis 2, also eine

komplette Substitution des Xylans, erhalten werden. Xylancarbonate sind reaktiver gegenüber nukleophilen Substanzen erhöht, da der Carbonylkohlenstoff der Carbonatfunktion, bedingt durch die drei Sauerstoffe als Bindungspartner, eine besonders hohe Elektrophilie aufweist. Die Autoren konnten auch zeigen, dass sich die funktionalisierten Polymere selbst zu Nanopartikeln anordnen konnten, wenn das Lösungsmittel über Dialyse gegen Wasser ausgetauscht wurde.

Verschiedene Polysaccharide können Nanopartikel bilden (Heinze & Hornig 2009; Wondraczek et al. 2009). Auch an Xylan wurde dies bereits gezeigt (Heinze et al. 2007). Die Autoren veresterten Xylan in DMSO mit Furan-2-carbonsäure und Pyroglutaminsäure, nachdem diese zuvor mit 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI) (Abbildung 4-4) aktiviert wurden. Es konnten maximale DS-Werte von 1,48 erzielt werden, wobei dieser Wert eine Mischung beider veresterten Säuren darstellte. Nach anschließender Dialyse gegen Wasser, zeigten auch diese Produkte die Aggregation zu Nanopartikeln.



**Abb. 4-4:** CDI.

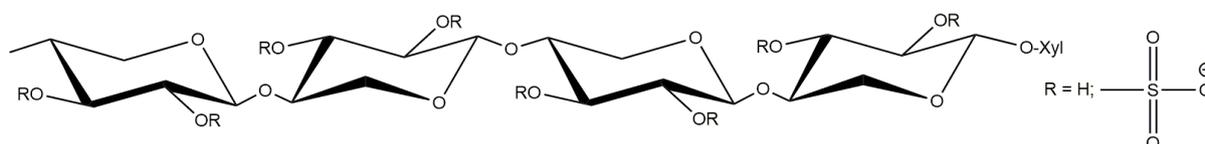
1,1'-Carbonyldiimidazol wurde ebenfalls verwendet, um ionische Funktionen in Xylan einzubringen, wie von Vega et al. (2012) publiziert wurde. Die Autoren erzeugten kationische Xylane durch Veresterung mit 3-Carboxypropyltrimethylammoniumchlorid, welches zuvor durch CDI aktiviert wurde. Es wurde ein maximaler DS von 0,32 erreicht. Durch das Ammoniumchlorid bildeten sich Seitenketten mit einer kationischen Funktionalität. Die Produkte konnten, im Gegensatz zu nicht-ionischen Xylanderivaten, an der Oberfläche von Fasern adsorbiert werden. Damit war es möglich die Eigenschaften von Fasern durch gezielte Adsorption von Xylanderivaten zu verändern. Die Kationisierung von Xylan wurde auch in anderen Veröffentlichungen untersucht. In diesen wurde allerdings der Mechanismus der Veretherung genutzt. Eine Übersicht ist in Kapitel 4.1.3.2 gegeben.

In einer Studie aus dem Jahr 2010 nutzten Daus & Heinze (2010) CDI-aktiviertes Ibuprofen (2-(4-Isobutylphenyl)propionsäure), um dieses mit Xylan in DMSO zu verestern. Bei einem zweifachen Überschuss an Ibuprofenimidazol (Bezeichnung für CDI-aktiviertes Ibuprofen) konnte ein maximaler DS von 1,24 erreicht werden. Dies deutete darauf hin, dass Xylan ein geeignetes Trägermaterial für Wirkstoffe wie Ibuprofen sein kann (*Drug Delivery*), woraus potentielle Einsatzgebiete im pharmazeutischen Bereich abgeleitet werden konnten.

Die medizinische Nutzung wurde auch von *Kong et al.* (2015) beschrieben. Diese veresterten Xylan in [BMIM]Cl mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid. Mit einem maximalen DS von 1,77 konnte eine hohe Substitution erreicht werden. Die Produkte wurden genutzt, um die Adsorptionsfähigkeit der Dinitrobenzol-Gruppe gegenüber Kreatinin zu untersuchen. Kreatinin ist ein Stoffwechselprodukt, welches in hohen Dosen zu Nierenversagen führen kann. Bei einer Temperatur von 20 °C konnten 2,45 mg(Kreatinin)/g(Xylanderivat), bei 37 °C 1,86 mg(Kreatinin)/g(Xylanderivat) adsorbiert werden.

#### 4.1.3.1.4 Xylansulfate

Eine besondere medizinische Relevanz besitzen Xylansulfate. Auch Sulfate werden der Stoffklasse der Ester zugeordnet, da es sich bei ihnen um Ester der Schwefelsäure handelt. Genauer handelt es sich um anionische Reste mit der Struktur  $\text{OSO}_3^-$ , wodurch ionische Xylanester erhalten werden (Abbildung 4-5). Diese wurden erstmals von *Philipp et al.* (1987) in DMF unter Nutzung von Distickstofftetroxid ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) und Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) oder Schwefeltrioxid ( $\text{SO}_3$ ) hergestellt. Es konnten DS-Werte zwischen 0,17 und 0,55 erreicht werden, wobei keine Regioselektivität zwischen den Hydroxygruppen der Kohlenstoffatome C-2 und C-3 beobachtet werden konnte.



**Abb. 4-5:** Schematische Darstellung von Xylansulfat.

Wie in Kapitel 4.1.1 dargestellt, können aus Algen Xylane gewonnen werden, die  $\beta$ -O-(1→3)-glykosidisch verknüpft sind. Solche wurden von *Yamagaki et al.* (1997) für die Sulfatierung genutzt. Dabei verzichteten die Autoren auf die Nutzung des toxischen  $\text{N}_2\text{O}_4$  und verwendeten lediglich DMF und  $\text{SO}_3$ . Für dieses Xylan wurde die Hydroxygruppe des Kohlenstoffatoms C-4 bevorzugt gegenüber C-2 substituiert. Des Weiteren zeigten die Untersuchungen, dass die Sulfatierung die native Trippelhelixstruktur des Algenxylans zerstörte (siehe Kapitel 4.1.4.1).

Eine komplette Substitution von Xylan mittels Sulfatierung wurde erstmals von *Chaidedgumjorn et al.* (2002) beschrieben. Unter Inertgasatmosphäre wurde Xylan in DMF suspendiert und anschließend ein Gemisch aus Schwefeltrioxid in Pyridin ( $\text{SO}_3 \cdot \text{Py}$ )

hinzugegeben. Nach einer Reaktionsdauer von 6 h bei 40 °C ermittelten die Autoren einen DS von 2,1. Im Rahmen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnte außerdem festgestellt werden, dass es durch die Sulfatierung zu einer Konformationsänderung innerhalb der Monosaccharide von der <sup>4</sup>C<sub>1</sub>- hin zur <sup>1</sup>C<sub>4</sub>-Konformation kam (siehe Kapitel 4.1.4.1).

*Šimkovic et al.* (2011) untersuchten den Einfluss verschiedener Lösungsmittelsysteme auf die Sulfatierungsreaktion. In jeder Reaktion wurde SO<sub>3</sub> · Py genutzt, außerdem wurden DMF und DMSO untersucht. Die besten Ergebnisse konnten in DMF mit einem DS von 1,40 erzielt werden. Zusätzlich wurde die Fähigkeit der Produkte untersucht, Filme zu bilden. Aus hochsubstituierten Derivaten konnten keine stabilen Filme gebildet werden. Die besten Ergebnisse wurden für einen DS-Wert von 0,07 nach Sulfatierung in DMSO erhalten.

Eine detaillierte ein- und zweidimensionale NMR-spektroskopische Untersuchung von Xylansulfaten wurde von *Daus et al.* (2011) vorgestellt. Es wurden Xylane verschiedenen Ursprungs (Buche, Hafer, Eukalyptus, Birke, sowie hydrothermal hergestelltes Xylan) in DMF/LiCl mit SO<sub>3</sub> · Py umgesetzt. Ein maximaler DS von 1,90 konnte für das kurzkettige, hydrothermal hergestellte Xylan erreicht werden. Außerdem wurde ein Trend beobachtet, dass Xylane mit geringeren Gehalten an 4-MGA höher substituiert wurden.

Mit Chlorsulfonsäure (HSO<sub>3</sub>Cl) stellten *Strnad et al.* (2013) eine Alternative zum vielfältig eingesetzten Schwefeltrioxid vor. Dies geschah in Anlehnung an die Studie von *Martinichen-Herrero et al.* (2005), welche Chlorsulfonsäure zur Sulfatierung von Galactoglucomannan nutzten. Durch eine Kombination von potentiometrischer und Polyelektrolyttitration sowie der Bestimmung der aktivierten partiellen Thromboplastinzeit (APTT) konnte gezeigt werden, dass eine höhere negative Gesamtladung zu einem verbesserten antithrombotischen Verhalten führte.

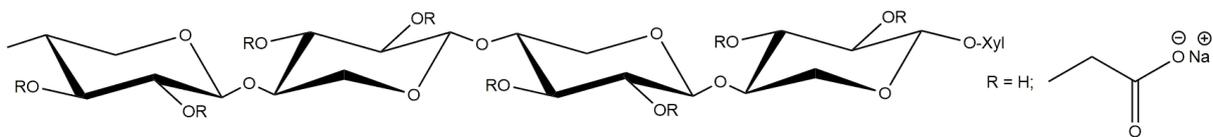
Diese Ergebnisse wurden durch *Cheng et al.* (2017) bestätigt. In Rahmen der Studie wurde die Sulfatierung mit SO<sub>3</sub> · Py von Xylan aus Maisstroh und der Einfluss der Lösungsmittel DMF, DMSO und Formamid auf den Substitutionsgrad untersucht. Dabei zeigte sich, dass DMF mit Zusatz von LiCl die effektivste Methode war, Xylansulfate mit hohen Substitutionsgraden zu erhalten. Des Weiteren hatten höhere DS-Werte positive Auswirkungen auf die antithrombotischen Kennwerte APTT, Thrombinzeit (TT) sowie Prothrombinzeit (PT).

#### 4.1.3.2 Derivatisierung von Xylan mittels Veretherung

Die Veretherung ist die zweite große Reaktionsklasse, welche zur Derivatisierung von Xylanen genutzt wird. Bei Ethern handelt es sich um Strukturen, welche durch eine C-O-C-Bindung charakterisiert sind. Gegenüber Estern bieten Ether den Vorteil einer größeren Stabilität. Im alkalischen Milieu verseifen Ester, im sauren werden sie hydrolysiert. Ether hingegen sind im Basischen stabil, wodurch diese Derivate eine einfachere Handhabung ermöglichen.

##### 4.1.3.2.1 Carboxymethyl- und Carboxyethylxylan

Carboxymethylxylane (CMX, Abbildung 4-6) sind ein weitläufig erforschetes Feld der Xylanether. CMX wird analog zu umfassend erforschten Carboxymethylcellulose mit Natronlauge und entweder Chloressigsäure oder Natriumchloracetat hergestellt.



**Abb. 4-6:** Schematische Darstellung von Carboxymethylxylan.

CMX fällt als Nebenprodukt der Carboxymethylierung von Zellstoffen an (Bach Tuyet et al. 1985). Die gezielte CMX-Synthese wurde erstmals *Schmorak & Adams* (1957) vorgestellt. Die Autoren nutzten Natriumchloracetat (englisch *sodium monochloroacetate*, SMCA) sowie 10%ige Natronlauge. Es konnten DS-Werte zwischen 0,13 und 0,92 erreicht werden. Produkte mit höheren Substitutionsgraden konnten auf Baumwolle absorbiert werden. Dies wurde auf die negative Ladung des Carboxymethylrests zurückgeführt werden. Eine Weiterentwicklung des Verfahrens wurde von *Ebringerová* et al. (1995) vorgestellt. Die Reaktion fand unter heterogenen Bedingungen in einem Gemisch aus Natriumhydroxid und Isopropanol unter Einsatz von Chloressigsäure bei 60 °C statt. Der maximal erreichte DS betrug 0,58. Durch die Carboxymethylierung wurde die Wasserlöslichkeit des Xylans verbessert. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die eingebrachte Carboxylgruppe über eine hohe Polarität verfügte. Verstärkt wurde dieser Effekt dadurch, dass die Wasserstoffbrückenbindungen durch die Natronlauge gespalten wurden und die Carboxylgruppen die Bildung neuer Wasserstoffbrücken verhinderten.

Anstelle von Chloressigsäure wurde von *Petzold et al.* (2006a, 2006b) Natriumchloracetat verwendet. Es wurde sowohl eine homogene als auch eine heterogene Synthese entwickelt. Für die heterogene Umsetzung wurde Xylan zunächst in Isopropanol, Ethanol oder Ethanol/Toluol aufgeschlämmt und anschließend eine 10%ige Natriumhydroxidlösung sowie SMCA hinzugegeben. Unter homogenen Bedingungen wurde Xylan zunächst in 25%iger NaOH gelöst und anschließend der Alkohol als Schlämmungsmittel, gefolgt von SMCA, hinzugegeben. Beide Verfahren konnten mehrfach wiederholt werden, um höhere Werte für die Substitution zu erhalten. Unter beiden Bedingungen konnte erstmals CMX mit einem  $DS > 1$  erhalten werden, wobei die heterogene Umsetzung etwas höhere Substitutionen ( $DS = 1,22$ ) lieferte als die homogene ( $DS = 1,09$ ). Im Rahmen der Studien wurden sowohl verschiedene Schlämmungsmittel als auch der Einfluss verschiedener Xylane untersucht. Es zeigte sich, dass der Einsatz von Isopropanol am besten für die Umsetzung geeignet war. Bezogen auf die erhaltenen Substitutionsgrade war der Verzicht auf Ethanol oder Ethanol/Toluol unter homogenen Bedingungen effektiver als dessen Einsatz. Lediglich Isopropanol lieferte auch bei homogener Reaktionsführung höhere DS-Werte als der Verzicht auf ein Schlämmungsmittel. Der Vergleich der verschiedenen Ausgangsstoffe zeigte, dass die Xylane mit den geringsten Gehalten an Arabinose und Uronsäure die höchsten Substitutionswerte erreichten. Überdies hinaus konnte ermittelt werden, dass die Carboxymethylierung bevorzugt an der Hydroxygruppe von C-2 ablief.

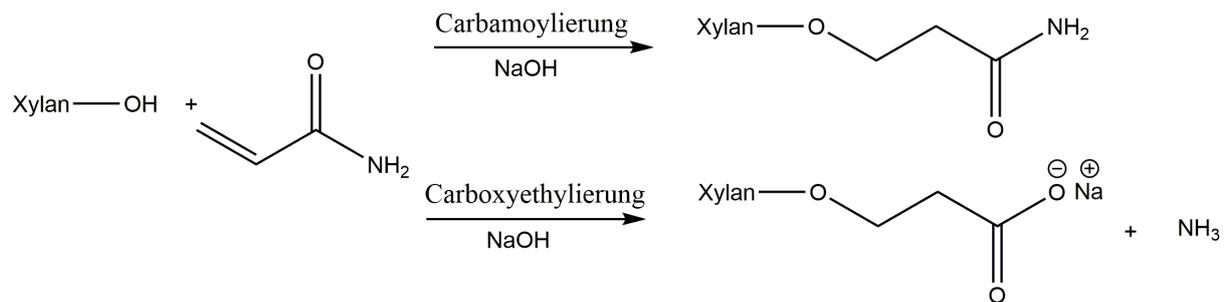
Die Herstellung von CMX unter Einsatz von Mikrowellen wurde von *Peng et al.* (2011a) publiziert. Nach dem Lösen der Hemicellulose in wässriger NaOH wurden Ethanol und SMCA hinzugegeben und die Reaktion in der Mikrowelle durchgeführt. Durch diese Methode wurde ein maximaler Substitutionsgrad von 1,02 erhalten. Rheologische Untersuchungen der Produkte zeigten eine Erhöhung der Scherverdünnung (Verringerung der Viskosität bei erhöhten Scherraten) im Vergleich zu nativem Xylan. Des Weiteren konnte mit erhöhtem Substitutionsgrad eine Verringerung der Viskosität festgestellt werden. Die Autoren führten dies darauf zurück, dass durch das Einbringen der Carboxymethylgruppen die Polymerstruktur entknäuelte wurde und es somit zu geringeren Interaktionen zwischen den Ketten kam. Allerdings wurde in der Studie auch gezeigt, dass die Gewichtsmittel der Molmasse  $\bar{M}_w$  der hergestellten Derivate signifikant geringer waren als bei der nativen Hemicellulose. Dies deutete auf einen deutlichen Kettenabbau durch die Mikrowellenbehandlung hin, was in Einklang mit den in Kapitel 4.1.3.1 beschriebenen Ergebnissen der Veresterung mit Hilfe von Mikrowellen ist.

Die Möglichkeit, Filme aus CMX herzustellen, wurde erstmals von *Alekhina et al.* (2014) untersucht. Die angewandte Synthesestrategie entsprach den bereits vorgestellten Ansätzen von *Petzold et al.* (2006a, 2006b). Es wurden drei Proben mit DS-Werten von 0,36, 0,58 und 1,13 erhalten. Die Filme wurden mittels *Solvent Casting* aus Wasser hergestellt. Dies war für natives Xylan aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit nicht möglich. Aus CMX mit einem DS von 1,13 konnten aufgrund der hohen Hydrophilie keine stabilen Filme gebildet werden. Der Vergleich der anderen beiden Proben zeigte, dass ein höherer DS zu einer höheren Bruchdehnung, aber geringeren Zugfestigkeit und einem geringeren Young'schen Modul führte. Filme aus CMX mit höherem DS waren daher weniger steif. Des Weiteren konnte für beide Derivate gezeigt werden, dass ein erhöhter Substitutionsgrad zu einer verbesserten Barriereeigenschaft durch verringerte Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit führte. Die Autoren leiteten aus Ergebnissen ab, dass CMX Potential für die Erzeugung von Verpackungen aufweist.

Eine detaillierte Studie der Reaktionsführung der Carboxymethylierung von Xylan wurde von *Hettrich et al.* (2017) veröffentlicht. Unter Verwendung von Chloressigsäure wurde die Reaktion pseudohomogen (in einem Knetter), als Emulsion, homogen und heterogen durchgeführt. Je nach Reaktionsführung wurde die Konzentration der eingesetzten Natronlauge variiert. Die höchsten DS-Werte wurden unter heterogenen (1,28) und pseudohomogenen (1,40) Reaktionsbedingungen erreicht. In homogener Phase und in Emulsion war es nicht möglich, Substitutionsgrade  $>1$  zu erhalten. Die erhaltenen Produkte wurden hinsichtlich der Wasserlöslichkeit untersucht. Ziel war es, die optimalen Reaktionsbedingungen für die Herstellung wasserlöslicher Xylanether festzustellen. Grundsätzlich konnte mit steigendem DS eine bessere Wasserlöslichkeit erzielt werden, wobei auch für die höchsten Werte keine komplett klaren Lösungen hergestellt werden konnten. Des Weiteren zeigte sich, dass Produkte aus homogener Umsetzung bei vergleichbaren DS-Werten eine bessere Löslichkeit zeigten, als wenn die Derivatisierung heterogen durchgeführt wurde. Dies war mutmaßlich darauf zurückzuführen, dass homogene Umsetzungen zu einer gleichmäßigeren Substituentenverteilung führen. Dieser für CMX ermittelte Effekt konnte auch für Carboxymethylcellulose beobachtet werden. Auch bei dieser zeigten homogen hergestellte Proben eine bessere Löslichkeit (*Volkert & Wagenknecht* 2008).

Carboxyethylxylan ist ein Nebenprodukt der Veretherung von Xylan mit Acrylamid. Als Hauptreaktion werden Carbamoylethylreste gebildet. Diese werden allerdings bei höheren

pH-Werten leicht zu Carboxyethylgruppen verseift, wie von *Ren et al.* (2008b) gezeigt wurde (Abbildung 4-7). Diese Eigenschaft machten sich die Autoren zu Nutze, um damit bifunktionale Xylanderivate herzustellen. Durch die Reaktion in Ethanol konnte allerdings nur ein maximaler DS-Wert von 0,23 erhalten werden, wobei das Verhältnis von Carbamoylethyl- zu Carboxyethylgruppen 2,3:1 betrug. Bei niedrigeren DS-Werten konnte maximal ein Verhältnis von 5:1 erreicht werden.



**Abb. 4-7:** Entstehung von Carboxyethylxylan als Produkt der Reaktion von Xylan mit Acrylamid.

Diese Synthesestrategie wurde von *Peng et al.* (2011b) optimiert, indem der Einfluss des Reaktionsmediums gezeigt wurde. In einem Gemisch aus Butanol und Wasser wurde ein maximaler DS von 0,92 bei einem Carbamoylethyl:Carboxyethyl-Verhältnis von 4,4:1 erhalten. Rheologische Untersuchungen der Derivate zeigten eine erhöhte Scherverdünnung sowie geringere Viskositäten, allerdings konnte mittels Größenausschlusschromatographie (englisch *size exclusion chromatography*, SEC) nachgewiesen werden, dass die  $\overline{M}_w$ -Werte der Derivate geringer als die des nativen Xylans waren. Dies ließ auf einen deutlichen Abbau des Xylans während der Reaktion schließen. Bestätigt wurde dies ebenfalls dadurch, dass die Derivate geringere Werte für den Dispersität ( $D = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ ) zeigten.

#### 4.1.3.2.2 Methyl- und Ethylxylan

Eine weitere wichtige Gruppe der Xylanether sind die Alkylxylane, insbesondere Methyl- und Ethylxylan. Diese werden mittels Alkylierung der Hydroxygruppen erhalten, wodurch Methoxy- respektive Ethoxygruppen gebildet werden. Methylxylan wurde erstmals von *Heuser & Ruppel* (1922) durch den Einsatz des giftigen und karzinogenen Dimethylsulfats in Natronlauge erzeugt. Damit konnten DS-Werte im Bereich 1 - 1,5 erreicht werden. Diese Methode wurde des Weiteren von *Croon & Timell* (1960) genutzt, um über die Analyse der Substituentenverteilung Aussagen hinsichtlich der Reaktivitäten der Hydroxygruppen der

Kohlenstoffe C-2 und C-3 treffen zu können. Diese Untersuchungen zeigten eine höhere Substitution an der OH-Gruppe von C-2, was von den Autoren über eine geringere Dissoziationskonstante an Hydroxygruppe an C-3 erklärt wurde. Es wurde postuliert, dass eine Substitution von C-2-OH die Dissoziation und damit die Substitution an C-3-OH verbessern würde. Die damit verbundenen sterischen Hinderungen wurden von den Autoren nicht dargelegt. Die Methylierung als analytisches Instrument wurde auch von *Zinbo & Timell* (1965) verwendet, um den Verzweigungsgrad verschiedener Laubholzxylane quantifizieren zu können. Im Rahmen dieser Bestimmung konnte gezeigt werden, dass die Seitenketten des Xylans sehr kurz waren.

Aufgrund der hohen Giftigkeit des Dimethylsulfats wurden alternative Synthesestrategien gesucht. Eine Möglichkeit wurde von *Corey & Chaykovsky* (1962) entwickelt. Diese bildeten das Methylsulfinylanion durch Reaktion von DMSO mit Natriumhydrid bei erhöhten Temperaturen von 65 – 70 °C. In der polysaccharidorientierten Literatur wird diese Methode als „Hakimoros Methode“ bezeichnet, basierend auf der Arbeit von *Hakimoro* (1964) zur Methylierung von Polysacchariden. Dieses Vorgehen geht allerdings mit niedrigen Ausbeuten einher. An Xylan wurde diese Permethylierung erstmals von *Han & Swan* (1968) eingesetzt. Sie konnten herausfinden, dass jede zehnte bis elfte Xyloseeinheit mit 4-MGA verzweigt war. In den Seitenketten konnte keine Xylane nachgewiesen werden. Auch in der jüngeren Vergangenheit wurde diese Methode noch von *Fang et al.* (2002) eingesetzt, um Methylxylane zu erhalten. Die thermische Analyse zeigte, dass die Methylierung zu einer verbesserten thermischen Stabilität führte.

Die heutzutage gängige Methode für die Methylierung liegt im Einsatz von Methylhalogeniden. Die Nutzung von Methyljodid ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) in DMSO mit festem Natriumhydroxid wurde erstmals von *Ciucanu & Kerek* (1984) dargestellt. Auch in dieser Studie berichteten die Autoren von der niedrigeren Reaktivität der Hydroxygruppe an C-3. Im Gegensatz zu den zuvor dargestellten Ausführungen argumentierten die Autoren dieser Studie allerdings, dass die Veretherung an C-2 die Reaktivität des vicinalen Atoms herabsetzte.

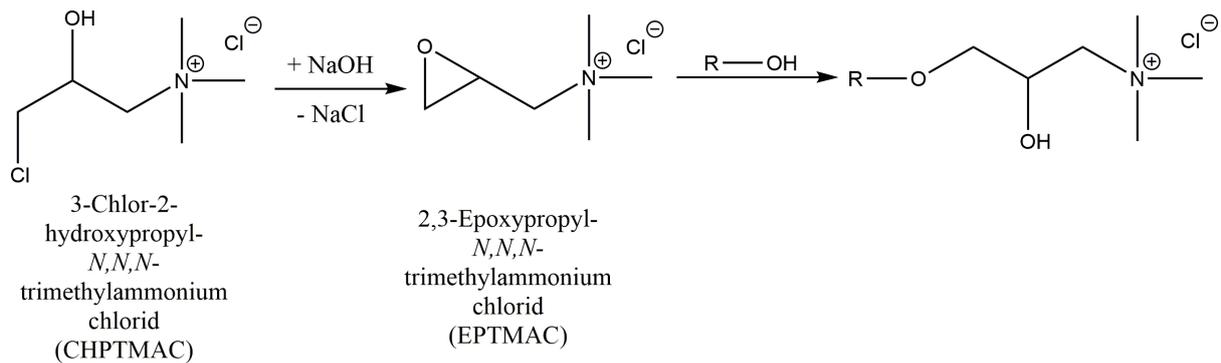
Die Unterschiede verschiedener Methylhalogenide wurden von *Petzold et al.* (2008) untersucht. Birkenxylan wurde zum einen mit Methylchlorid ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) mit 40%iger NaOH zunächst unter einem Druck von 5 bar und anschließend bei 78 °C bei einem Druck von 12 bar umgesetzt. Zum anderen wurde die Umsetzung mit Methyljodid mit 25%iger NaOH und Ethanol bei Raumtemperatur und Normaldruck durchgeführt. Bei dieser Methode wurde ebenfalls untersucht, welchen Einfluss die Reaktionsführung unter homogenen und

heterogenen Bedingungen hatte. Heterogene Bedingungen wurden durch Zugabe von Aceton erreicht. Mit Methylchlorid konnte ein maximaler DS-Wert von 0,94 erreicht werden, während die Umsetzung mit Methyljodid nur DS-Werte von etwa 0,5 ergab. Dabei hatte die Menge an Methylierungsreagenz, sowohl bei homogener als auch bei heterogener Reaktionsführung, keinen Einfluss auf den DS. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, welche die Autoren wählten, kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden, welchen Einfluss die Reaktivitäten der Halogenide hatten und welcher Einfluss auf die Reaktionsführung zurückzuführen war.

Die Ethylierung von Xylan wurde in der Literatur bisher nur geringfügig behandelt. Erstmals wurde sie von *Koz'mina* et al. (1965) durch den Einsatz von Ethylchlorid ( $C_2H_5Cl$ ) und wässriger Natronlauge unter erhöhtem Druck beschrieben. Eine aktuelle und umfassende NMR-spektroskopische Analyse von Ethylxylan wurde von *Saghir* et al. (2009) veröffentlicht. Die Derivatisierung wurde als Suspension des Xylans in Methanol, Ethanol oder Aceton durch Zugabe von Natronlauge und Ethyljodid bei 40 °C durchgeführt. Es konnte ein maximaler DS von 0,61 erreicht werden. Zur spektroskopischen Bestimmung wurden die nicht umgesetzten Gruppen in einem zweiten Schritt acetyliert, wodurch der DS rückwirkend bestimmt wurde.

#### 4.1.3.2.3 Kationische Xylanether durch Hydroxyalkylierung

In Kapitel 4.1.3.1.3 wurden bereits kationisierte Xylane als Produkt der Veresterung und die Fähigkeit dieser an Oberflächen von Zellstoff zu adsorbieren vorgestellt. Hauptsächlich werden solche ionischen Xylanderivate allerdings mittels Veretherung hergestellt. Dies geschieht über den Reaktionsmechanismus der Hydroxyalkylierung. Diese beschreibt die Reaktion zwischen einem Epoxid und einer Hydroxygruppe im alkalischen Milieu unter Bildung eines Ethers. Gleichzeitig wird, nach Reprotonierung, durch den Sauerstoff des Dreirings eine neue Hydroxygruppe gebildet. Epoxide sind sehr reaktiv, daher wurde vielfach 3-Chlor-2-hydroxypropyl-*N,N,N*-trimethyl-ammoniumchlorid (CHPTMAC) gemeinsam mit Natronlauge verwendet. Diese weitaus besser handhabbare Substanz bildet *in situ* die reaktive Spezies des Epoxids (2,3-Epoxypropyl-*N,N,N*-trimethylammoniumchlorid, EPTMAC) unter Bildung von Natriumchlorid (Abbildung 4-8).



**Abb. 4-8:** Kationisierung von Hydroxygruppen durch *in situ* gebildetes Epoxid und anschließender Hydroxyalkylierung.

Erstmals wurde diese Synthese in zwei Patenten von *Reintjes & Starr* (1974) sowie *Pulkinen et al.* (1974) dargestellt. Die Reaktion fand in 20% iger Natronlauge sowie Monoethanolamin, Diethanolamin oder Dimethylaminoethanol bei 60 °C statt. Als Veretherungsreagenz wurde CHPTMAC verwendet, wodurch erfolgreich 2-Hydroxypropyltrimethylammoniumxylan (HPTMA-Xylan) erhalten wurde. Dieses Produkt war wasserlöslich und eignete sich ebenfalls zur Bildung nicht-hygroscopischer Filme.

Außerhalb der patentierten Literatur wurde die Kationisierung von Xylan erstmals von *Antal et al.* (1984a, b) vorgestellt. Das synthetische Vorgehen war an den zuvor vorgestellten Patenten angelehnt. Die Untersuchungen wurden an Sägespänen aus Buchenholz durchgeführt und die Reaktivität der verschiedenen Holzkomponenten verglichen. Hemicellulose zeigte die höchste Reaktivität gegenüber CHPTMAC (gefolgt von Lignin und Cellulose). Nach der Veretherung des Ausgangsstoffes konnten die kationisierten Xylane mit einer einfachen Wasserextraktion aus dem Holzverbund isoliert werden. Diese Untersuchungen wurden innerhalb der Gruppe von *Ebringerová et al.* (1986) fortgesetzt und der Einfluss des Lignins auf die Modifikation und Extraktion der Hemicellulosen betrachtet. Dabei zeigte sich, dass beide Prozesse durch eine Entfernung von etwa 60% des Lignins optimiert werden konnten. des Lignins verbessert werden können. Mittels SEC-Messungen an kationisierter Bagasse konnten *Šimkovic et al.* (1990) allerdings zeigen, dass diese synthetische Vorgehensweise zu deutlichen Degradationen der Polymere führte. Im Falle der wasserlöslichen Hemicellulosen veränderte sich das Gewichtsmittel der Molmasse von 11 085 g/mol vor der Reaktion auf 1 854 g/mol nach der Reaktion. In Anbetracht der Tatsache, dass diese Produkte HPTMA-Reste besitzen, musste der Abbau als sehr stark eingestuft werden.

Der Einfluss der Mengen an Reagenz und Natronlauge auf den Substitutionsgrad wurde von *Ebringerová et al.* (1994a) untersucht. Es konnte ein maximaler DS von 1,0 erreicht werden,

welcher mit einem Stickstoffgehalt von 5% einherging. Zusätzlich führten die Autoren eine umfangreiche NMR- und FTIR-spektroskopische Studie durch, welche zeigte, dass es während der Reaktion zu keiner strukturellen Veränderung der Xylosekette kam. Des Weiteren konnte in dieser Studie das Potential kationisierter Xylane als Retentionsmittel für die Papierherstellung gezeigt werden. Bei einer Zugabe von 0,25% Xylderivat (bezogen auf die Zellstoffmenge) zu einer wässrigen Dispersion von thermo-mechanischem Holzstoff wurde die Wasserretention um 3% verbessert. Das kationisierte Xylan fungierte dabei als Flockungsmittel, das eine Mikroflokkulierung hervorrief (Antal et al. 1997). In einer Folgestudie nutzten *Ebringerová & Hromádková* (1996b)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, um die Regioselektivität der Reaktion zu untersuchen. Dafür wurden Derivate mit DS-Werten zwischen 0,25 und 0,98 betrachtet. Bei niedrigen DS-Werten konnte eine bevorzugte Derivatisierung der Hydroxygruppe an C-2 beobachtet werden, während bei einem DS von rund 1 ein ausgeglichenes Verhältnis vorlag.

Während bei den zuvor dargestellten Reaktionen das Reagenz CHPTMAC stets nach der Aktivierung des Xylans durch NaOH hinzugegeben wurde, stellten *Kong et al.* (2014) eine Synthese vor, bei der Hemicellulose, wässrige NaOH und Veretherungsreagenz parallel zusammengegeben wurden. Nachdem eine Lösung entstanden ist, wurde die Reaktion in einem Ofen bei Temperaturen zwischen 50 und 80 °C durchgeführt. Unter diesen Bedingungen ergab sich ein maximaler DS von 0,41. Allerdings kam es auch bei dieser Reaktionsführung zu einem signifikanten Abbau der Polymere. Dies war ein möglicher Grund dafür, dass die thermische Stabilität, verglichen mit nativem Xylan, reduziert war.

Der direkte Einsatz des reaktiven Epoxids EPTMAC für die Kationisierung von Xylan wurde erstmals von *Ren et al.* (2006) publiziert. In dieser Studie wurden die Reaktionen unter Verwendung von EPTMAC und CHPTMAC verglichen. Beide Reaktionen fanden unter Nutzung von Natronlauge bei einer Temperatur von 60 °C statt, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Wurde CHPTMAC eingesetzt, wurde ein maximaler DS von 0,25 erhalten, durch die direkte Nutzung von EPTMAC konnte hingegen ein Substitutionsgrad von 0,53 erreicht werden. Dies war zu erwarten, da mit EPTMAC direkt die reaktive Spezies genutzt wurde und keine *in situ*-Bildung aus CHPTMAC notwendig war. Die Autoren konnten des Weiteren mittels SEC zeigen, dass auch der direkte Einsatz des Epoxids zu deutlichen Abbaureaktionen des Xylans führte. Es zeigten sich für die Derivate geringere Werte für das Gewichtsmittel der Molmasse  $\overline{M}_w$ .

In einer Folgestudie untersuchten *Ren et al.* (2007a) den Einfluss verschiedener Parameter auf die Kationisierung mittels EPTMAC. Dabei wurde das Xylan zunächst mit wässriger NaOH aktiviert und anschließend durch Zugabe des EPTMAC derivatisiert. Ein maximaler DS von 0,33 wurde für eine Reaktionsdauer von fünf Stunden bei 60 °C ermittelt. Es muss hierbei angemerkt werden, dass in dieser Studie das molare Verhältnis von NaOH zu Anhydroxylose konstant 2:1 betrug. In der zuvor vorgestellten Arbeit (*Ren et al.* 2006) wurde der DS von 0,53 durch Nutzung eines Verhältnisses von 3:1 erreicht. Dies zeigte, dass die Menge an NaOH einen signifikanten Einfluss auf die Substitution hatte.

*Ren et al.* (2007b) verbesserten die Synthese, um den Abbau der Polymerketten zu reduzieren. Sie suspendierten die Hemicellulose in Ethanol vor der Zugabe der wässrigen Natronlauge sowie des CHPTMAC. Anschließend wurde die Reaktion für 0,5 - 2,5 h bei 50 - 80 °C durchgeführt. Unter diesen Bedingungen konnte allerdings nur ein maximaler DS-Wert von 0,19 erreicht werden. Andererseits wurde der Abbau stark verringert. Die Werte für  $\overline{M}_w$  lagen nur etwa 10% unterhalb des Ausgangsniveaus.

Der Einfluss kationischer Xylane auf die physikalischen Eigenschaften von Papier wurde von *Ren et al.* (2009) untersucht. Durch Derivatisierung mit EPTMAC wurden kationische Xylane mit DS-Werten von 0,28, 0,37 sowie 0,53 erzeugt. Diese wurden mit einer Menge von 1% (w/w, bezogen auf das Trockengewicht des Zellstoffes) als Additiv genutzt und vor der Papierherstellung hinzugefügt. Die hergestellten Prüfblätter zeigten mit steigender Substitution des Xylans höhere Reißlängen (bis zu 2,5%) sowie Berst-Indices (bis zu 10,9%). Die Zugabe des kationisierten Xylans wirkte sich also positiv auf die Eigenschaften des Papiers aus. Eine deutlichere Verbesserung wurde erhalten, wenn dem Zellstoff sowohl 1% (w/w) des kationisierten Xylans als auch 1% (w/w) Carboxymethylxylan hinzugefügt wurden. Dies führte zu einer Verbesserung der Reißlänge um 21,1% und einer Verbesserung des Berst-Indexes um 54,6%. Die Autoren begründen dies über die hohe Affinität beider Derivate, bedingt durch die verschiedenen Ladungen der jeweiligen Seitenketten.

*Köhnke et al.* (2009) untersuchten die Adsorptionsfähigkeit kationisierter Xylane auf Kraft-Zellstoff. Verglichen mit nativem Xylan wurde kationisches Xylan mit einem DS von 0,2 sowohl schneller als auch in vierfach höherer Menge vom Zellstoff adsorbiert. Es muss dabei angemerkt werden, dass in dieser Studie der Zellstoff mit Propylenoxid behandelt wurde, um Carboxylgruppen zu entfernen. Diese hätten für einen anionischen Charakter des Zellstoffs gesorgt, wodurch die Adsorption des kationischen Xylanderivates weiter verstärkt worden wäre. Die Entfernung der Carboxylgruppe mit dem Epoxid hatte keinen signifikanten Einfluss

auf die Anzahl der Hydroxygruppen im Zellstoff. Native Hydroxygruppen des Ausgangsmaterials reagierten mit Propylenoxid unter Ausbildung neuer OH-Gruppen. Nichtsdestotrotz führte diese Behandlung des Zellstoffes zu einem strukturell veränderten Material. Grundsätzlich konnte im Rahmen dieser Studie gezeigt werden, dass kationisierte Xylane genutzt werden können, um die Eigenschaften von Kraft-Zellstoffen gezielt anzupassen.

*Schwikal et al.* (2011) untersuchten den Einfluss kationischer Xylane auf Fichten-Sulfit- sowie Birken-Sulfatzellstoff. Dabei wurden Derivate mit niedrigen Werten der molaren Substitution (MS) von 0,06, 0,1, 0,14 sowie 0,19 hergestellt. Für beide Zellstoffe konnte das Xylanderivat mit einem MS von 0,1 die Zugfestigkeit der hergestellten Prüfblätter maximieren (maximal 60% für Sulfat-, 46% für Sulfitzellstoff).

Im Gegensatz zu den zuvor dargestellten Studien, welche Xylane aus Holz nutzten, verwendeten *Deutsche et al.* (2014) Haferspelzen und Weizen als Ausgangsrohstoff. Durch Derivatisierung mit EPTMAC wurde kationisches Xylan verschiedener Substitutionsgrade hergestellt. Für Weizenxylan wurden DS-Werte zwischen 0,01 und 0,33 erhalten, für Haferspelzenxylan Werte zwischen 0,03 und 0,19. Weizenxylan mit einem DS von 0,04 sowie Haferspelzenxylan mit einem DS von 0,07 zeigten die größten Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften der angefertigten Prüfpapiere. Wurden Derivate mit höheren Substitutionsgraden eingesetzt, wurden niedrigere Werte für Berst-Index, Durchreißfestigkeit sowie Zugfestigkeit erhalten. Der Einfluss von kationischem Xylan wurde anschließend mit kationischer Stärke (aus Mais, Weizen und Kartoffeln) verglichen. In Bezug auf Berst-Index sowie Zugfestigkeit konnten keine Unterschiede zwischen den Polysacchariden festgestellt werden. Wurde hingegen die Durchreißfestigkeit betrachtet, konnte diese durch kationische Stärke in größerem Maße verbessert werden. Dies wurde auf die Tatsache zurückgeführt, dass Stärke unter anderem aus dem verzweigten Amylopektin besteht, welches ein besseres Netzwerk ausbilden kann, während dies für Xylan nicht möglich ist. Des Weiteren wurde ermittelt, dass ein steigender DS zu einer geringeren Adsorption auf den Zellstofffasern führte. Diese Beobachtung war zu erwarten, da eine Überladung stets negative Auswirkungen hat. Die höchste Adsorption wurde für Haferspelzenxylan mit einem Substitutionsgrad von 0,07 ermittelt.

Die Nutzung kationischer Xylane als antimikrobielle Materialien wurde von *Ebringerová et al.* (1994b) untersucht. Xylane aus Buchenholz (Glucuronoxylan), Mais ((Arabino)-glucuronoxylan), Roggenkleie (Arabinoxylan) sowie nahezu unverzweigtes Glucuronoxylan

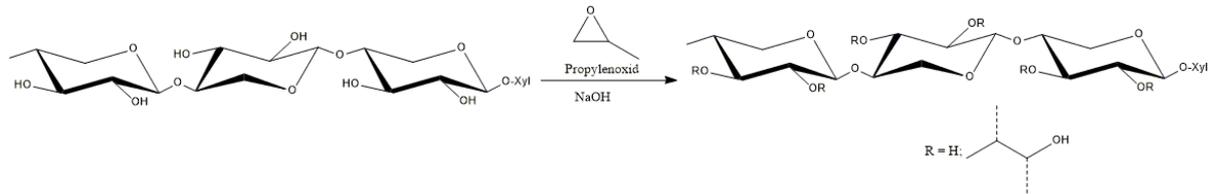
aus dem Viskoseprozess wurden mit CHPTMAC umgesetzt und die minimale Hemmkonzentration (MHK) gegenüber einer Vielzahl verschiedener Bakterien bestimmt. Diese Methode ermittelt die minimale Konzentration eines Wirkstoffes, bei der augenscheinlich keine Vermehrung des Bakteriums mehr wahrgenommen werden kann. Grundsätzlich konnte beobachtet werden, dass eine steigende Substitution zu einer besseren antimikrobiellen Wirkung führt, wobei verschiedene Xylane gegen vereinzelte Bakterienstämme eine höhere oder niedrigere Wirkung zeigten. Für unterschiedliche Xylantypen wurden unterschiedliche Substitutionsgrade benötigt, um die gleiche Aktivität zu zeigen. Daraus konnten die Autoren ableiten, dass neben der Derivatisierung auch die Struktur der Polymerkette einen entscheidenden Einfluss hatte.

Dieser Ansatz wurde von *Velkova et al. (2017)* weiterentwickelt und in Kombination mit Polyethylenterephthalat (PET) untersucht. Aufgrund der hohen Stabilität im menschlichen Organismus ist PET für den Einsatz im Körper grundsätzlich geeignet. Das Polymer zeigt jedoch keine nennenswerten antimikrobiellen Eigenschaften. Es wurden ein Glucurono- sowie ein Arabinoxylan mit EPTMAC derivatisiert. Mittels Polyelektrolyttitration konnte gezeigt werden, dass Glucuronoxylan in höherem Maße umgesetzt wurde. MHK-Untersuchungen der nativen und der modifizierten Xylane zeigten in den meisten Fällen keine Verbesserungen. Lediglich gegenüber *Staphylococcus aureus* konnte für kationisches Buchenxylan eine erhöhte Wirkung festgestellt werden. Dies stand im Widerspruch zu den vorherigen Daten (*Ebringerová et al. 1994b*), wobei in beiden Studien Derivate mit unterschiedlichen Substitutionsgraden eingesetzt wurden. Durch Hydrolyse des PET und Adsorption der Xylanderivate konnten sehr hydrophile Materialien hergestellt werden. Dieser Effekt war für Glucuronoxylan höher als für Arabinoxylan. Sowohl gegenüber *Staphylococcus aureus* als auch *Escheria Coli* zeigten die hergestellten Materialien im Vergleich mit reinem PET eine signifikant erhöhte antimikrobielle Aktivität.

#### 4.1.3.2.4 Nichtionische Xylanether durch Hydroxyalkylierung

Die Hydroxyalkylierung von Xylanen mit Epoxiden wird ebenfalls eingesetzt, um nichtionische Xylanether herzustellen. Die Herstellung verschiedener Hydroxyalkylcellulosen durch Ethylen- sowie Propylenoxid wurde schon frühzeitig beschrieben (*Kunz 1949*). Hydroxypropylxylan (HP-OX) wurde hingegen erstmals von *Glasser et al. (1995)* durch Nutzung von Propylenoxid und NaOH hergestellt. Durch die Derivatisierung des Xylans mit

Propylenoxid (Abbildung 4-9) wurde die Bioabbaubarkeit signifikant reduziert. Bei einem DS von 1,5 betrug die Geschwindigkeit der Degradation nur noch 10% im Vergleich zum nativen Xylan.

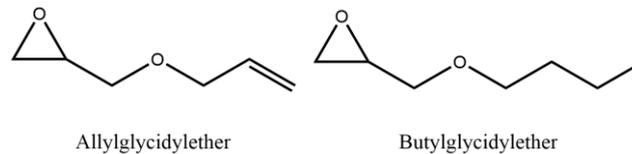


**Abb. 4-9:** Hydroxyalkylierung von Xylan mit Propylenoxid.

Die Derivatisierung von Xylanen mit Propylenoxid zur Herstellung von Thermoplasten wurde von *Jain et al.* (2001) beschrieben. Da die Reaktion im alkalischen Milieu stattfand, konnte ein proportionaler Zusammenhang zwischen pH-Wert und DS ermittelt werden. Besonders ab einem pH-Wert von 12 stieg die Substitution signifikant an, da die sekundären Hydroxygruppen stärker depolarisiert wurden. In Abhängigkeit von der Extraktionsmethode des Xylans variierte der maximal erreichte Derivatisierungsgrad. Nach Natriumchlorit-Delignifizierung konnten mit dem extrahierten Xylan DS-Werte von bis zu 2 erreicht werden. Die hydroxypropylierten Xylane zeigten eine signifikant verbesserte Wasserlöslichkeit. Thermische Untersuchungen mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (englisch *differential scanning calorimetry*, DSC) zeigten für HP-OX klar definierte Glasübergangspunkte  $T_g$ . Diese sind charakteristisch für thermoplastische Polymere. Für natives konnten keine  $T_g$ -Werte detektiert werden. Für HP-OX war der Wert für  $T_g$  antiproportional zum Substitutionsgrad. Diese Beobachtung wurde darüber erklärt, dass die Hydroxypropylgruppen als interne Weichmacher fungierten, welche die intra- und intermolekulare Struktur auflösten. Im Rahmen thermischer Studien zum Zerfall wurden Hydroxypropylxylan und -cellulose mit einer MS von 3,3 verglichen. HPX zeigte bei 317 °C einen maximalen Gewichtsverlust, HP-Cellulose bei 374 °C. Die Autoren gaben dafür keine Begründung. Es ist allerdings naheliegend, dass dies auf die geringere molare Masse des Xylans zurückgeführt werden kann.

Eine zweistufige Hydroxyalkylierung von Xylan beschrieben *Pohjanlehto et al.* (2011). Neben Propylenoxid wurden ebenfalls die komplexeren Epoxide Butylglycidylether (BGE) sowie Allylglycidylether (AGE) verwendet (Abbildung 4-10). Durch diese Synthesestrategie konnten weitere funktionelle Gruppen wie beispielsweise Doppelbindungen in das Biopolymer eingebracht werden. Die Autoren beschrieben in dieser Studie allerdings auch, dass die Ausfällung der Produkte nach Derivatisierung mit AGE und/oder BGE sehr große

Mengen Aceton benötigte. Es wurden 71,5 g hydroxypropyliertes Xylan eingesetzt, welches nach der Synthese in 4 L Aceton ausgefällt wurde. Der Bedarf an hohen Mengen Fällungsmittel wird auch im Rahmen dieser Dissertation thematisiert. *Pohjanlehto et al.* nutzten die eingebrachten Doppelbindungen anschließend, um unter Einsatz von *N,N'*-Diaryldaramiden als Quervernetzer Hydrogele herzustellen.



**Abb. 4-10:** Allylglycidylether und Butylglycidylether.

Das Potential hydroxyalkylierter Xylane als Beschichtung für Verpackungen und Papier wurde von *Laine et al.* (2013) untersucht. Dabei wurden die gleichen Epoxide wie in der zuvor vorgestellten Studie von *Pohjanlehto et al.* (2011) eingesetzt. Neben den bereits etablierten Methoden der Hydroxyalkylierung von Xylan entwickelten die Autoren zusätzlich eine Methode, bei der die Derivatisierung mit Propylenoxid oder den Epoxiden AGE und BGE parallel zur Extraktion des Xylans aus Birkenzellstoff durchgeführt wurde (reaktive Extraktion). Mit dieser Methode konnten entsprechende Derivate im Pilotmaßstab hergestellt werden. Bei Nutzung von Propylenoxid führte der klassische Weg (erst Extraktion, dann Derivatisierung) zu höheren Substitutionsgraden, während bei Verwendung eines Gemisches aus AGE und BGE die reaktive Extraktion höher substituierte Derivate lieferte. Xylane wurden mit oder ohne vorherige Hydroxypropylierung mit AGE und BGE derivatisiert. Aus den Produkten wurden Beschichtungen hergestellt. Dabei wurden neben den Derivaten auch Glycerol und Sorbitol als externe Weichmacher sowie Zitronensäure (CA) als Quervernetzer zugegeben. Die ermittelten Werte für Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit wurden mit denen von Polyethylen (PE) sowie PET verglichen. HPX zeigte hierbei die besten Resultate. Bei einem Zusatz von 5% CA konnte die Sauerstoffpermeabilität auf ein Drittel des Wertes für PET reduziert werden. Bei der Wasserdampfdurchlässigkeit zeigten sowohl HP-OX als auch AGE/BGE-Xylane rund 50% bessere Werte als PET (das in beiden Bereichen signifikant besser geeignet ist als PE).

*Mikkonen et al.* (2015) untersuchten die Eigenschaften von HP-OX als Beschichtung in Abhängigkeit vom DS mit und ohne Zugabe von Sorbitol als externem Weichmacher. AGE und BGE wurden in dieser Studie nicht verwendet. Die thermische Analyse zeigte abnehmende Glasübergangspunkte mit steigendem DS. Dies konnte auf die Wirkung der

Hydroxypropylgruppen als internem Weichmacher zurückgeführt werden. Besonders ausgeprägt war dieser Effekt, wenn zusätzlich Sorbitol hinzugefügt wurde. Der Effekt der Weichmacher zeigte sich ebenfalls in den Spannungs-Dehnungs-Kurven der hergestellten Filme. Mit steigendem DS und zunehmendem Sorbitolgehalt sank die Zugfestigkeit. Sie war jedoch immer signifikant über dem Niveau von Hydroxypropylcellulose, welche als Referenz genutzt wurde. Eine geringere Sauerstoffpermeabilität zeigte sich bei Einsatz höherer Sorbitolmengen sowie für geringere Substitutionsgrade. Die Wasserdampfpermeabilität zeigte ein gegenläufiges Verhalten, sie wurde mit steigendem DS erhöht und bei Sorbitolzugabe verringert. Ein direkter Vergleich der erhaltenen Werte mit denen der zuvor vorgestellten Studie war nicht möglich, da unterschiedliche Testbedingungen gewählt wurden. Die Autoren sahen das Hauptnutzungsgebiet für die Produkte in der Beschichtung von Pappe.

Durch die Hydroxyalkylierung von Xylan mit AGE werden endständige Doppelbindungen in das Molekül eingebracht. Dies wurde von *Nurmi et al.* (2015) genutzt, um Reaktionen zwischen Alkenen und Thiolen (Thiol-En-Reaktionen) durchzuführen. Dabei reagierten verschiedene Thiole, die verschiedene reaktiven Gruppen (Aromaten, Aliphaten, Aminosäuren, Carbonsäuren, Amine) enthielten, mit den zuvor eingebrachten Doppelbindungen. Mit Hilfe eines UV-Initiators konnten innerhalb einer Reaktionszeit von zwei Stunden Umsetzungsraten von bis zu 100% erreicht werden. Durch diese hohe Reaktivität war die Modifikation von Xylan mit AGE geeignet, um nachfolgend vielfältige Funktionalitäten einzubringen.

Verglichen mit anderen vorgestellten Xylanderivaten zeigt sich, dass die Herstellung nicht-ionischer Xylanether mittels Hydroxyalkylierung zum aktuellen Zeitpunkt noch wenig erforscht wurde. Im Rahmen dieser Dissertation soll das Wissen zu dieser Art der Derivatisierung erweitert werden.

#### 4.1.3.3 Weitere Methoden zur Derivatisierung von Xylan

Neben der Veresterung und der Veretherung bieten Hydroxygruppen die Möglichkeit der Oxidation zu Carbonylgruppen. In einem weiteren Schritt können diese mittels reduktiver Aminierung in Aminogruppen überführt werden. Dadurch ergibt sich eine weitere Möglichkeit der Xylanderivatisierung, welche jedoch, verglichen mit dem zuvor vorgestellten Methoden, bisher wenig genutzt wurde.

Die Oxidation von Xylan wurde für lange Zeit hauptsächlich verwendet, um Informationen über die Struktur des Polymers hinsichtlich Kettenlänge oder Verzweigungsgrad zu erhalten (Chanda et al. 1950; Ehrenthal et al. 1954; Painter & Larsen 1970). *Ishak & Painter* (1971) verglichen die Oxidation verschiedener Polysaccharide, unter anderem Xylan, mit Natriumperiodat. Dabei zeigte sich, dass die Oxidation dieser Naturstoffe in zwei Phasen ablief. In einer ersten, schnellen Phase, bildeten die bereits oxidierten Aldehyd- und Ketogruppen mit freien primären Hydroxygruppen Hemiacetale aus. Dadurch konnten diese nicht weiter oxidiert werden. Polysaccharide, welche aus Pentosen bestehen, weisen keine primären Hydroxygruppen auf. Sie konnten daher diese Hemiacetalstrukturen nur intermolekular ausbilden, während Polymere aus Hexosen sowohl inter- als auch intramolekulare Hemiacetale formen konnten. Bei der Hemiacetalbildung handelt es sich um ein Gleichgewicht. Das bedeutet, dass immer einige Hydroxygruppen frei vorliegen. Diese wurden in der zweiten, wesentlich langsameren Phase oxidiert.

*Fredon et al.* (2002) stellten hydrophobe Xylanfilme nach Oxidation mit Natriumperiodat und anschließender reduktiver Aminierung mit Dodecylamin und Natriumcyanoborhydrid ( $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ) her. Durch die Oxidation der Xyloseeinheiten zu Dialdehydxylose kam es zu einer Ringöffnung durch Spaltung der Bindung zwischen C-2 und C-3. Uronsäuren wurden im Rahmen dieses Prozesses abgebaut. Während der reduktiven Aminierung reagierten die Aldehydgruppen zunächst mit dem Amin unter Bildung von Iminen. Diese wurden anschließend durch  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  als Reduktionsmittel zu Aminen reduziert. Es ist wichtig darzulegen, dass dieser Vorgang nicht zu einer Wiederherstellung der Ringstruktur führte, stattdessen wurde ein offenkettiges System erhalten. Dies ist ein elementarer Unterschied zu den in Kapitel 4.1.3.1.1 dargestellten Derivaten. In den dort präsentierten Studien wurde ebenfalls eine Hydrophobierung durch Modifikation mit langen Kohlenstoffketten durchgeführt. Bei einer Veresterung bleibt die Ringstruktur der einzelnen Saccharideinheiten allerdings erhalten. Der Substitutionsgrad nach reduktiver Aminierung wurde durch Quantifizierung der eingebrachten Kohlenstoffketten bestimmt. Der DS hatte einen entscheidenden Einfluss auf die Filmbildungsfähigkeiten der Produkte. Bei einem niedrigen DS von 0,21 konnten keine Filme erhalten werden, mit steigendem DS wurden zunächst undurchsichtige Filme ( $\text{DS} = 0,34$ ) und anschließend transparente Filme ( $\text{DS} = 0,72$ ) erhalten. Mittels thermischer Analyse wurden  $T_g$ -Werte zwischen  $-30$  und  $0$  °C festgestellt. Dies bedeutete, dass sich die Produkte bei Raumtemperatur im gummielastischen Zustand befanden. Im Rahmen mechanischer Analysen wurde gezeigt, dass eine Erhöhung des

Substitutionsgrades zu einem ausgeprägteren plastischen Verhalten führte. Dieses war durch höhere Zugdehnbarkeiten und geringere Elastizitätsmodule gekennzeichnet.

Die reduktive Aminierung von Xylan ohne vorherige Oxidation wurde von *Daus et al.* (2010) dargestellt. Dieses Vorgehen zielt darauf ab, lediglich die reduzierenden Enden der Xylanketten zu derivatisieren. Da dies eine geringe Menge der reaktiven Spezies bedeutete, wurden kurzkettige Xylane mit einem Polymerisationsgrad (DP) von 15,0 verwendet. Durch eine Aminierung mit den Diaminen Ehtylendiamin und Hexamethylendiamin konnten die reduzierenden Enden zweier Polysaccharidketten mittels Kopf-Kopf-Verknüpfungen miteinander verbunden werden. Dies wurde von den Autoren sowohl durch die Herstellung von Xylan-Xylan- sowie Xylan-Cyclodextrin-Verbindungen nachgewiesen. Durch diese neue Synthesestrategie besteht die Möglichkeit, das Molekulargewicht von Xylan zu erhöhen, um somit das Spektrum der möglichen Anwendungsfelder des Xylans zu erweitern.

Die reduktive Aminierung von Xylan wurde von *Chemin et al.* (2015) genutzt, um Xylan mit reaktiven Gruppen zu funktionalisieren. Dazu wurden Benzyl- und Allylamin sowie 2-Aminoethylazid verwendet. Zusätzlich wurden einige oxidierte Xylanproben vor der Aminierung durch Behandlung mit Schwefelsäure hydrolysiert, um definierte Xylooligosaccharide zu erhalten. In Kombination mit der gezielten Hydrolyse war es mit dieser Methode möglich, maßgeschneiderte Xylanderivate herzustellen.

#### 4.1.4 Analytik von Xylanen und Xylanderivaten

Mittels qualitativer und quantitativer Analysemethoden können umfangreiche Informationen über die Struktur und Eigenschaften von Xylanen und Xylanderivaten gewonnen werden. Die analytische Untersuchung erlaubt Rückschlüsse auf beispielsweise Molmasse, Kettenlänge, Struktur, Substitutionsgrade und –muster oder Monosaccharidzusammensetzung und Verzweigungsgrad. Dabei wird grundsätzlich unterschieden, ob die Untersuchungen am intakten Polysaccharid oder nach Hydrolyse an Mono- beziehungsweise Oligosacchariden durchgeführt werden.

##### 4.1.4.1 NMR-Spektroskopie

Die Magnetresonanzspektroskopie (englisch *nuclear magnetic resonance*, NMR) ist ein Verfahren, bei welchem die Protonen der Atome innerhalb eines Magnetfeldes durch elektromagnetische Strahlung angeregt werden. Die mathematische Transformation (nach *Fourier*) der bei Relaxation in den Grundzustand abgegebenen Energie erlaubt eine qualitative und quantitative Analyse von Struktur und Beschaffenheit der jeweiligen Substanz. Für die Analytik von Xylanen und Xylanderivaten werden hauptsächlich  $^1\text{H}$ - sowie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie als eindimensionale, sowie COSY (*correlated spectroscopy*), HSQC (*heteronuclear single quantum coherence*) und HMBC-Messungen (*heteronuclear multiple bond correlation*) als zweidimensionale Methoden angewendet.

Wie in Kapitel 4.1.3 dargestellt, ist der Substitutionsgrad von Xylanderivaten eine wichtige Kenngröße. Dieser hat einen Einfluss sowohl auf die Löslichkeit als auch auf die potentiellen Einsatzgebiete der Derivate. In den Kapiteln 4.1.3.2.3 und 4.1.3.2.4 wurde die Hydroxyalkylierung vorgestellt. Bei diesem Reaktionstyp kommt es zur Bildung einer neuen Hydroxygruppe, die in einem weiteren Schritt ebenfalls hydroxyalkyliert werden kann. Dies führt zu einem Wachstum der Seitenkette (Homopolymerisation entlang der Seitenkette). Der DS-Wert wird durch die Homopolymerisation jedoch nicht beeinflusst, da es sich hierbei nicht um native OH-Gruppen des Polysaccharids handelt. Um das Seitenkettenwachstum zu quantifizieren, wird der molare Substitutiongrad (MS) herangezogen. Dieser sagt aus, wie viele Moleküle Reagenz pro Anhydroeinheit des jeweiligen Monosaccharids eingebracht wurden. Der MS ist aus diesem Grund immer größer oder gleich dem DS. Mittels NMR-spektroskopischer Messungen ist es möglich, zwischen beiden Werten zu unterscheiden. Dies

ermöglicht eine genauere Analyse des Reaktionsmechanismus hinsichtlich der Reaktivität nativer sowie neu gebildeter Hydroxygruppen (Ho et al. 1972; Zhang et al. 2017).

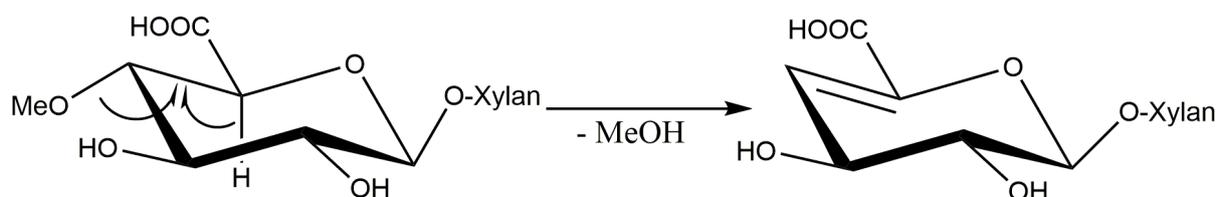
Mittels NMR-Spektroskopie ist es des Weiteren möglich, die Reaktivität der Hydroxygruppen an den Kohlenstoffatomen C-2 und C-3 zu vergleichen und zu beurteilen. Bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie wird die Abnahme der Intensitäten der entsprechenden Wasserstoffatome der Hydroxygruppen verglichen. Werden hingegen  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt, können die neu entstandenen Signale der veränderten Kohlenstoffe quantifiziert werden. Aufgrund der Überführung der Hydroxygruppen in Ester oder Ether ergibt sich eine veränderte chemische Verschiebung der betroffenen Kohlenstoffatome (Philipp et al. 1987; Petzold et al. 2006a; Ren et al. 2008a; Gericke et al. 2018). Im Rahmen dieser Dissertation wird zusätzlich die HSQC-NMR-Methode eingesetzt, um die hergestellten Xylanderivate hinsichtlich ihrer Substitution der Hydroxygruppen an C-2 und C-3 zu analysieren.

Die Untersuchung von Xylanderivaten mittels NMR-Spektroskopie kann genutzt werden, um Informationen hinsichtlich der übermolekularen Struktur und der Konformation zu erhalten. Durch Kombination von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie sowie zweidimensionalen NMR-Techniken (*double quantum filtered*- $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY sowie  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC) konnten Yamagaki et al. (1997) die Veränderung und Auflösung einer trippelhelikalen Xylanstruktur im Rahmen der chemischen Modifikation feststellen. *Chaidedgumjorn* et al. (2002) waren in der Lage, die Veränderung von Kopplungskonstanten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vor und nach Modifikation auf eine Veränderung der Xylankonformation zurückzuführen. Diese Beobachtung basierte auf der Tatsache, dass die ermittelten Kopplungskonstanten nicht mit dem Winkel zwischen den Protonen (äquatoriale oder axiale Position) übereinstimmten.

Die NMR-Spektroskopie wurde des Weiteren zur Strukturaufklärung isolierter Xylane verwendet. In Kapitel 4.1.1 wurde dargestellt, dass Homoxylane aus Algen neben den typischen  $\beta$ -O-(1 $\rightarrow$ 4)-glykosidischen Bindungen auch  $\beta$ -O-(1 $\rightarrow$ 3)-glykosidischen Bindungen enthalten. *Matulewicz & Cerezo* (1992) konnten die Verteilung dieser Bindungen bestimmen. Mittels Protonenspektren wurden zunächst die Mengenverhältnisse beider Bindungstypen quantifiziert. Frequenzanalysen der Kohlenstoffspektren unter Nutzung von Referenzproben zeigten, dass die Verteilung beider Bindungstypen zufällig entlang der Xylosekette war und keine blockweisen Abschnitte vorlagen.

Die Entdeckung der Hexenuronsäuren als Seitenketten im Xylan gelang *Teleman* et al. (1995) mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie. Nachdem die Struktur durch

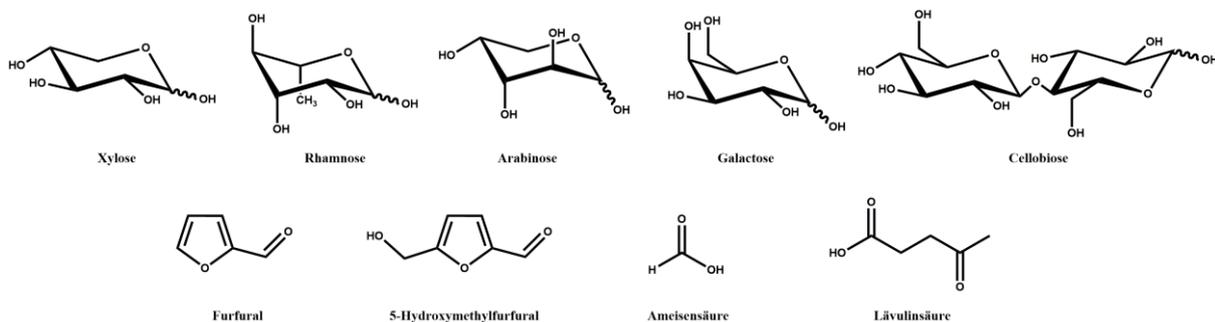
Protonenspektroskopie aufgeklärt werden konnte, zeigten HMBC- und NOESY-Experimente, dass die Hexenuronsäure über eine  $\beta$ -O-(1 $\rightarrow$ 2)-glykosidische Bindung mit dem Kohlenstoff C-2 der Xylose verbunden war. Dieser Fund führte zu einem besseren Verständnis der chemischen Abläufe im Kraft-Prozess bei der Zellstoffherstellung. Unter alkalischen Bedingungen kann aus 4-MGA im Rahmen einer  $\beta$ -Eliminierung die Methoxygruppe abgespalten werden, wodurch die Hexenuronsäure gebildet wird (Abbildung 4-11).



**Abb. 4-11:** Bildung von Hexenuronsäure aus 4-MGA durch  $\beta$ -Eliminierung der Methoxygruppe.

*Habibi & Vignon (2005)* untersuchten separat wasserlösliche und wasserunlösliche Bestandteile von Glucuronoxylanen und stellten mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie fest, dass unlösliche Fraktionen aus linearem Xylan bestanden, während wasserlösliche Fraktionen im Schnitt an jeder siebten Xyloseinheit über eine  $\beta$ -O-(1 $\rightarrow$ 2)-Verknüpfung zu 4-MGA verfügten.

*Altaner & Saake (2016)* untersuchten xylanhaltige Biomasse nach Hydrolyse mit konzentrierter Schwefelsäure, um die entstehenden Abbauprodukte sowie Zellwandkomponenten, welche nur in geringen Mengen vorkommen, qualitativ und quantitativ zu ermitteln. Die erhaltenen Hydrolysate wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie vermessen. Die Autoren konnten eine Methode entwickeln, mit der es möglich war, sowohl gängige Zucker wie L-Rhamnose, L-Arabinose, D-Galactose oder Cellobiose als auch Abbauprodukte wie Furfural, 5-Hydroxymethylfurfural, Ameisensäure oder Lävulinsäure zu detektieren und zu quantifizieren (Abbildung 4-12).



**Abb. 4-12:** Abbauprodukte von xylanhaltiger Biomasse.

Wie bereits mehrfach dargestellt, ist die Löslichkeit von alkalisch extrahierten Xylanen in der Regel gering, es gibt nur sehr wenige Lösungsmittel, die extrahiertes Xylan zufriedenstellend lösen können. Daher nutzten *Teleman et al.* (2001) Festkörper-NMR (CP/MAS, *cross polarization magic angle spinning*), um die Konformation von Xylanen unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass isoliertes Xylan in hydratisierter Form eine andere Konformation aufweist, als in getrocknetem Zustand. Die getrocknete Struktur ist vergleichbar mit der Struktur, welche Xylan annimmt, wenn es mit Cellulose interagiert. Die Autoren konnten diese Beobachtungen auf die An- beziehungsweise Abwesenheit sowie die Verschiebung bestimmter Signale unter verschiedenen Bedingungen zurückführen. Es muss allerdings angemerkt werden, dass die Technik des Festkörper-NMR zu wesentlich schlechteren Auflösungen führt, als die Untersuchung in Lösung. Ohne Lösungsmittel relaxieren die Substanzen signifikant schneller, was einen negativen Einfluss auf die Auflösung und die Schärfe der Signale hat. Aus diesem Grund können solche Festkörpermessungen vor allem für qualitative Untersuchungen genutzt werden.

Im Rahmen dieser Dissertation wird die Technik des HRMAS-NMR (*high resolution magic angle spinning*) an Xylanen vorgestellt. Bei dieser Methode werden die Proben in einem deuterierten Lösungsmittel gequollen und in diesem Zustand vermessen. Bezüglich der Auflösung steht diese Technik zwischen Flüssig- und Festkörpermessungen. Das physikalische Grundprinzip des HRMAS-NMR beruht darauf, dass die Proben im sogenannten „magischen Winkel“ von  $\theta_m = 54,7^\circ$  rotiert werden. Dies beschreibt den Winkel zwischen der z-Achse und dem (1,1,1)-Vektor. Wird die Probe in diesem Winkel schnell genug rotiert, entsprechen die anisotropischen Interaktionen ihren isotropischen Werten. Des Weiteren entfernt die Messung im magischen Winkel die Linienverbreiterung, welche durch magnetische Suszeptibilitäten bedingt werden. Dadurch können bessere Auflösungen als bei Festkörpermessungen erzielt werden (Alam & Jenkins 2012). Auch bei Festkörper-NMR-Messungen wird die Probe im magischen Winkel rotiert, allerdings wird diese Methode ohne deuteriertes Lösungsmittel durchgeführt, wodurch die Protonen schneller relaxieren. Dies resultiert in einer geringeren Auflösung als bei Nutzung der HRMAS-Technik.

Mittels NMR-Spektroskopie können Polysaccharide und deren Derivate ohne vorherigen Abbau analysiert werden. Durch Variation von Pulsfrequenzen, Anregungs- und Wartezeiten können vielfältige Informationen generiert werden. Nachteilig ist einerseits die verhältnismäßig geringe Genauigkeit. In geringem Maße vorkommende Substituenten und Seitenketten können, bedingt durch das Signal-Rausch-Verhältnis, oftmals nicht

zufriedenstellend quantifiziert werden. Des Weiteren sind für die Analyse von Polysaccharidderivaten häufig lange Messzeiten notwendig. Die Messung von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zur Quantifizierung von Substitutionsmustern kann mehrere Tage in Anspruch nehmen.

#### 4.1.4.2 Größenausschlusschromatographie

Im Bereich der Polymerforschung ist die Molmassenverteilung ein zentrales Charakteristikum. Es ist dabei anzumerken, dass die Werte für die Dispersitäten von Biopolymeren mit Ausnahme von Proteinen signifikant über denen von synthetisch hergestellten Polymeren liegen. Die gängige Methode zur Bestimmung der Molmassenverteilungen ist die Größenausschlusschromatographie (SEC). Diese beruht auf dem Prinzip, dass das Polymer gelöst wird und in der Flüssigphase eine Festphase aus porösem Gel entlang eluiert. Kleinere Moleküle diffundieren in Poren hinein und werden verzögert, während die größeren Moleküle schneller von der Säule eluieren. Dieser Schritt stellt zunächst eine chromatographische Trennung des Analyten basierend auf dem hydrodynamischen Radius dar. An die Säule wird ein Detektor gekoppelt, welcher anschließend die nach Größe aufgetrennten Moleküle detektiert. Dabei werden verschiedene Detektoren genutzt und kombiniert (Striegel et al. 2009).

Um eine erfolgreiche, reproduzierbare SEC-Analyse durchführen zu können, müssen verschiedene Rahmenbedingungen gegeben sein. Zum einen muss ein geeignetes Lösungsmittel genutzt werden. Unterschiedliche Polymerfraktionen können unterschiedliche Löslichkeiten zeigen, wodurch bei einer unvollständigen Lösung keine repräsentative Analyse erfolgt. Des Weiteren ist es für eine optimale chromatographische Trennung nötig, dass es zu keinen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Säulenmaterial kommt. Im Anschluss an die chromatographische Trennung erfolgt die Detektion (Striegel et al. 2009). Im Rahmen eines relativen Verfahrens kann die Molmasse über Eichstandards bestimmt werden. Dafür muss allerdings ein reiner und klar definierter Standard vorliegen. Für die Bestimmung der Molmasse mittels Lichtstreuung als Absolutverfahren ist zusätzlich das Brechungsindexinkrement  $dn/dc$  sehr wichtig, da dieses quadratisch in die Formel zur Bestimmung der Molmasse eingeht (Beister 2001).

Die Untersuchung von Xylanen mittels SEC wurde von *Fishman et al.* (2000) vorgestellt. Die Autoren lösten die Xylane in einer Natriumnitrat-Lösung ( $\text{NaNO}_3$ ) und vermaßen diese

anschließend. Dabei verglichen sie einen Multidetektoransatz, bestehend aus Laserdetektion (Helium-Neon-Laser,  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) sowie Detektion mittels Lichtbrechung und Viskositätsbestimmung, mit einem Multiwinkel-Lichtstreuungsansatz (englisch *multi angle light scattering*, MALS). Für den MALS-Ansatz wurde ebenfalls der vorgestellte Helium-Neon-Laser verwendet. Als Standard wurde Pullulan, ein Polysaccharid aus Maltotriose-Einheiten eingesetzt. Mit beiden Methoden wurde festgestellt, dass die isolierte Hemicellulose eine bimodale Verteilung zeigte. Bei hohen Molmassen wurden kompakte und verzweigte Polymere vermutet, bei niedrigen Molmassen hingegen überwiegend lineare Polymere. Obgleich die Autoren für beide Methoden noch deutliche Ungenauigkeiten beschreiben, waren die Ergebnisse hinsichtlich Verteilung und bestimmter Gewichtsmittel der Molmasse vergleichbar.

Der Multidetektoransatz wurde von *Saake et al.* (2001) weiterentwickelt. Aufgrund der grundsätzlich niedrigen Löslichkeit von alkalisch extrahierten Xylanen in Wasser wählten die Autoren als Lösungsmittelsystem ein Gemisch aus DMSO und Wasser mit verschiedenen Verhältnissen (von 2:8 bis 9:1). Die besten Ergebnisse konnten für ein DMSO:Wasser-Gemisch von 9:1 unter Zusatz von 0,05 M Lithiumbromid (LiBr) erzielt werden. Experimente in purem DMSO zeigten, dass die bestimmte Molmasse um 50 - 90% höher als bei der Verwendung eines DMSO-Wasser-Gemisches war. Dies wurde von den Autoren mutmaßlich auf Interaktionen mit dem Säulenmaterial zurückgeführt. *Timell* (1964) zeigte des Weiteren, dass es zu Aggregationen von Xylan in reinem DMSO kommt. Des Weiteren wurden von *Saake et al.* (2001) deutlich geringere intrinsische Viskositäten ermittelt, welche auf einen schlechteren Lösungszustand hinweisen. Auch im Rahmen dieser Dissertation wurde die vorgestellte Methode mit 9:1 DMSO:Wasser und LiBr für die Analyse der Xylanproben verwendet.

Für Polysaccharidderivate mit unterschiedlichen DS-Werten ist es schwierig, korrekte Werte für das Brechungsindexinkrement  $dn/dc$  zu bestimmen, beziehungsweise einzusetzen. Dieses wird aber benötigt, wenn korrekte molare Massen mit absoluten Bestimmungsmethoden ermittelt werden sollen. Für exakte Messungen wäre es daher notwendig, für jeden DS das Brechungsindexinkrement separat zu bestimmen. Eine solche Studie wurde von *Pitkänen et al.* (2017) für Hydroxypropylxylan präsentiert. Die Autoren nutzen drei verschiedene HP-OX-Proben mit DS-Werten von 0,3, 0,6 und 1,1. Das Brechungsindexinkrement für jede Probe wurde durch das Erstellen einer Konzentrationsreihe bestimmt. Dadurch konnte gezeigt werden, dass auch bei HP-OX das Brechungsindexinkrement empfindlich vom DS abhing.

Allerdings wurde im Rahmen dieser Studie der Aspekt der Vorzugssolvatation nicht näher betrachtet. Vorzugssolvatation beschreibt das Phänomen, dass in der Solvathülle des Polymers eine höhere Salzkonzentration vorliegt als im übrigen Lösungsmittel. Daraus resultiert eine Änderung der optischen Eigenschaften und somit ein anderes  $dn/dc$  (Beister 2001). Dieses Phänomen müsste im Rahmen einer Gleichgewichtsdialyse und der Bestimmung des Differenzgewichtes quantifiziert werden. Die dargestellten Ausführungen zeigen, dass die exakte Bestimmung des Brechungsindexinkrements in Abhängigkeit vom DS mit einem sehr großen Aufwand verbunden ist und in der Praxis daher nur schwierig durchführbar ist. Insbesondere bei der Hydroxyalkylierung muss ebenfalls die Möglichkeit der Homopolymerisation entlang der Seitenkette bedacht werden, wodurch davon auszugehen ist, dass selbst zwei Proben mit gleichem DS nicht zwangsläufig das gleiche Brechungsindexinkrement aufweisen.

#### 4.1.4.3 Untersuchung von Mono- und Oligosacchariden

Die Untersuchung von Xylanen und Xylanderivaten auf der Ebene von Mono- und Oligosacchariden gliedert sich in zwei Schritte. Zunächst muss das Polysaccharid in Mono- und Oligosaccharide überführt werden (Kapitel 4.1.4.3.1). Dies geschieht über die Spaltung der glykosidischen Bindung zwischen den Saccharideinheiten. Die anschließende chromatographische Trennung und Analyse der Abbauprodukte wird im Rahmen dieser Dissertation hauptsächlich mit Hilfe der Methoden der Anionenaustauschchromatographie (englisch *high performance anion exchange chromatography*, HPAEC) sowie der Umkehrphasen-Flüssigchromatographie (englisch *reverse phase high performance liquid chromatography*, RP-HPLC) durchgeführt (Kapitel 4.1.4.3.2).

##### 4.1.4.3.1 Abbau von Polysacchariden

Für die den sauren Abbau von Lignocellulosen und Biomassen wurden verschiedene Säuren untersucht. Die Behandlung von pflanzlichen Materialien geht bis ins 19. Jahrhundert zurück. Bereits *Braconnot* (1820) behandelte Leinen, welcher hauptsächlich aus Cellulose bestand, mit konzentrierter Schwefelsäure, um daraus Zucker zu erhalten. Die heutzutage angewendete Schwefelsäurehydrolyse basiert auf einem Verfahren von *Saeman et al.* (1954). In diesem beschrieben die Autoren eine zweistufige Hydrolyse unter Nutzung von konzentrierter im ersten und verdünnter Schwefelsäure im zweiten Schritt. Eine genauere Untersuchung der

Vorgänge zeigte, dass der zweite Hydrolyseschritt zu einem mindestens vierfach erhöhten Abbau führte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im ersten Schritt konzentrierte Säure verwendet wird, welche hauptsächlich dem Quellen der kristallinen Bereiche und der Hydrolyse der Oligomere dient. Da der Wassergehalt im Reaktionssystem relativ niedrig ist, erfolgen in dieser Phase die hydrolytischen Spaltungen nicht vollständig. Der weitere Abbau der Polysaccharidkette erfolgt in der zweiten Phase, in welcher verdünnte Säure bei erhöhter Temperatur genutzt wird. Ohne eine vorgehende Behandlung mit konzentrierter Säure sind die kristallinen Bereiche unzugänglich und es kann keine vollständige Hydrolyse stattfinden. Aus diesem Grund sind für teilkristalline Proben beide Phasen notwendig. Reaktivitätsvergleiche vom *Saeman* et al. (1954) zeigten, dass Xylose stärker abgebaut wird als Cellulose.

Ein großes Problem der Schwefelsäurehydrolyse ist der Abbau der Uronsäuren als saure Bestandteile von Hemicellulosen. Unter intensiven Bedingungen werden diese decarboxyliert (Abgabe von CO<sub>2</sub>) und dadurch abgebaut (Puls 1993). Deswegen wurde der Gehalt der Uronsäuren bei der Analyse in der nachgelagerten Chromatographie stark unterschätzt. Durch die Nutzung einer milderen Hydrolyse mit Schwefelsäure konnten *Lorenz* et al. (2016) Uronsäuren im intakten Zustand erhalten. Dies führte allerdings dazu, dass Xylane teilweise nur noch zu Oligosacchariden abgebaut werden konnte. So wurden neben den Monomeren auch Verbindungen aus 4-MGA und bis zu drei (4-MGA-X<sub>3</sub>) Xyloseeinheiten erhalten. Durch Quantifizierung von sowohl Xylose als auch kurzkettingen Xylooligomeren waren die ermittelten Mengen an Xylose um 9,3% (für Buchenholzxytan) beziehungsweise 6,5% (für Birkenholzxytan) höher als bei Verwendung der konventionellen Borat-HPAEC. Zusätzlich waren die bestimmten Mengen an 4-MGA um 85,4% (Buche) beziehungsweise 76,3% (Birke) höher als bei der Borat-HPAEC. Die von den Autoren entwickelte Strategie zur Quantifizierung wird in Kapitel 4.1.4.3.2 dargestellt.

Eine weitere untersuchte Säure ist Salzsäure im Rahmen der Methanolyse (*Sundberg* et al. 1996). Unter diesen Bedingungen sind die Uronsäuren stabil und können quantifiziert werden. Allerdings können die kristallinen Bereiche der Cellulose bei dieser Methode nicht abgebaut werden, es werden lediglich die glykosidischen Bindungen in den amorphen Bereichen des Rohstoffs gespalten. Aus diesem Grund ist die salzsaure Methanolyse nicht für einen ganzheitlichen Abbau von Biomasse geeignet. Sie ist allerdings sehr geeignet, wenn selektiv Uronsäuren und Hemicellulosen quantifiziert werden sollen.

Die Überführung von Polysacchariden in Monosaccharide sowohl mit Schwefel- als auch Salzsäure kann Reaktionszeiten von mehreren Stunden erfordern. Eine Möglichkeit dies zu umgehen ist die Nutzung von Trifluoressigsäure (TFA) (Abbildung 4-13) in einer Mikrowelle. Dadurch konnten *Zhao & Monteiro* (2008) mit 4 M TFA bei 120 °C und 5 min Hydrolysedauer Kohlenhydrate von Bakterienzellwänden hydrolysieren. Die erhaltenen Ergebnisse waren mit denen der konventionellen Hydrolyse vergleichbar. Die TFA-Hydrolyse wurde von *Lorenz et al.* (2017a) weiterentwickelt und für die Analytik hydroxyalkylierter Xylane verwendet. Durch eine vorherige Quellung der Proben in Wasser wurde mit einer Mikrowellenzeit von lediglich dreißig Sekunden eine vollständige Hydrolyse erreicht.

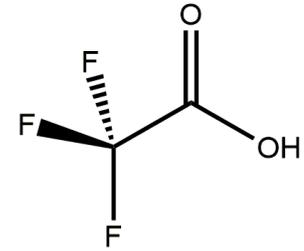


Abb. 4-13: Trifluoressigsäure

Ein grundsätzliches Problem der Säurehydrolyse sind die benötigten intensiven Bedingungen. Diese können zu Abbaureaktionen führen, wodurch eine reproduzierbare Quantifizierung erschwert wird. Eine schonendere Alternative ist die enzymatische Hydrolyse. Da Enzyme allerdings substratspezifisch arbeiten, müssen die eingesetzten Enzyme an die jeweilige Probe angepasst werden, wodurch komplexe Enzymmischungen notwendig sind (*Lorenz* 2018). Verstärkt wird dies noch durch die Heterogenität von Xylan (*Motta et al.* 2013). *Dahlman et al.* (2000) nutzten eine Mischung aus Cellulase und Xylanase, um verschiedene extrahierte Polysaccharide aus Hackschnitzeln und Zellstoffen zu hydrolysieren. Die Hydrolyse wurde bei 40 °C für 30 h ausgeführt. Mit dieser Methode konnten sowohl neutrale Zucker als auch Uron- und Hexenuronsäuren quantifiziert werden. Dies ging allerdings mit einem erheblichen Zeitaufwand einher.

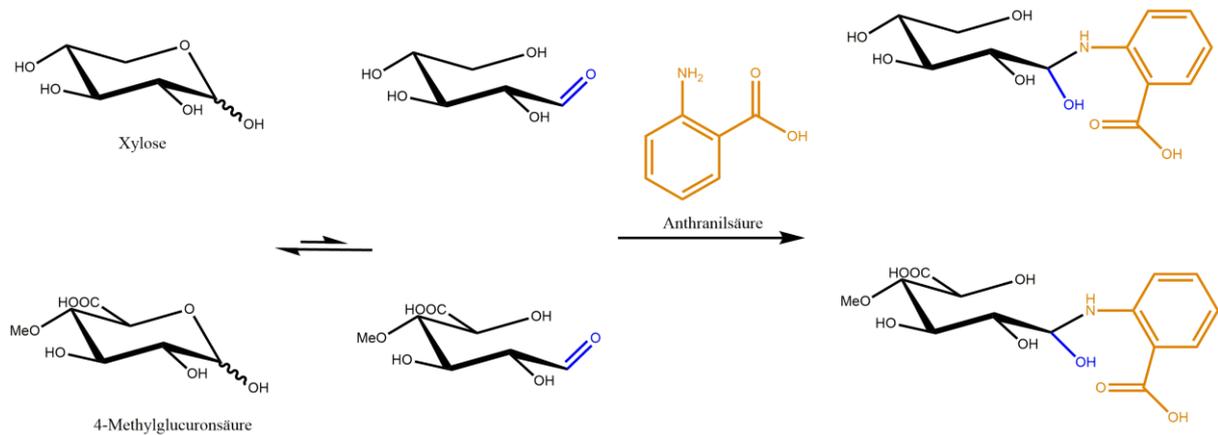
*Willför et al.* (2009) verglichen die drei zuvor vorgestellten Abbaukonzepte an fünf verschiedenen Biomaterialien. Für Xylane und uronsäurehaltige Materialien lieferte die Methanolyse mit HCl die besten Ergebnisse. Allerdings ist diese Methode nicht in der Lage die glykosidischen Bindungen zwischen Glucosebausteinen der Cellulose zu spalten. Hier eignet sich  $\text{H}_2\text{SO}_4$  besser, wobei dies den Nachteil des Uronsäureabbaus mit sich führt. Ebenfalls ist die Nutzung von Enzymen zur Hydrolyse aufgrund der schonenden Bedingungen geeignet, wobei in diesem Fall die Auswahl der Enzymmischungen von äußerster Relevanz ist.

#### 4.1.4.3.2 Chromatographische Trennung von Mono- und Oligosacchariden

Die Hydrolyse selbst dient lediglich als vorbereitender Schritt um die Polysaccharide in Mono- und Oligosaccharide zu überführen. Die anschließende Quali- und Quantifizierung erfolgt mit Hilfe chromatographischer Methoden. Im Rahmen dieser Arbeit sollen vor allem die Methoden der HPAEC sowie RP-HPLC vorgestellt werden.

Die HPAEC beruht auf dem Prinzip, dass die stationäre Phase quartäre Ammoniumkationen und die flüssige Phase verschiedene Anionen besitzt, wodurch die Ladung ausgeglichen ist. Nach Zugabe des Analyten kommt es zu Interaktionen zwischen der Probe und der stationären Phase. Bezogen auf Xylan sind dies sowohl Wechselwirkungen zwischen den Hydroxygruppen der Pentosen mit der stationären Phase als auch den Säureanionen der Uronsäuren und der stationären Phase (Weiß 2001). Die Detektion erfolgt mittels gepulster amperometrischer Detektion (englisch *pulsed amperometric detection*, PAD). Chong et al. (2013) untersuchten das Problem der Quantifizierung der Uronsäuren. Grundsätzlich ist lediglich Glucuronsäure und nicht die methylierte Form 4-MGA als Standard verfügbar. In der vorgestellten Studie konnten die Autoren feststellen, dass die Nutzung von Glucuronsäure zu einem Messfehler von bis zu 30% führte.

Lorenz et al. (2015, 2017b) entwickelten eine Methode, welche dieses Problem umging. Dazu wurden die Hydrolysate mittels reduktiver Aminierung mit Anthranilsäure funktionalisiert. Diese Strategie ist in Abbildung 4-14 für Xylose und 4-MGA exemplarische dargestellt. Anthranilsäure enthält ein UV-aktives aromatisches System. Anstelle eines PAD-Detektors verwendeten die Autoren daher UV/Vis-Detektion. Der große Vorteil in dieser Methode lag darin, dass Anthranilsäure, als universeller Standard fungierte, wodurch die aufwendige Vorbereitung einzelner Standards für jede Substanz nicht mehr notwendig war. Die Autoren entwickelten diese Methode zunächst an Xylan und konnten diese anschließend für verschiedene Biomassen und Zellstoffe adaptieren.



**Abb. 4-14:** Derivatisierung von Xylose und 4-Methylglucuronsäure nach *Lorenz et al.* (2015, 2017a).

Bei der RP-HPLC werden wässrige oder organische Systeme ohne spezielle Ionen als Eluent verwendet. Ein großer Vorteil der RP-HPLC liegt in der Koppelbarkeit mit Massenspektrometern (MS). Monosaccharide sind grundsätzlich schwierig mittels RP-HPLC zu trennen. Dieses Problem wird durch die vorgestellte Methode der Derivatisierung der Zucker mit Anthranilsäure (*Lorenz et al.* 2015) umgangen. Verschiedene Xylanderivate, welche im Rahmen der vorliegenden Dissertation hergestellt wurden, wurden von *Lorenz et al.* (2017a) für die Untersuchung mittels RP-HPLC/MS derivatisiert und anschließend verwendet. Nach erfolgreicher Chromatographie wurden diese mit der Methode des Elektronensprays ionisiert (ESI) und massenspektrometrisch vermessen. Die Anthranilsäure verbesserte die Ionisierbarkeit der Analyten signifikant. Mit Hilfe dieser Methode konnten detaillierte Untersuchungen der Substitutionsmuster hydroxyalkylierter Xylane durchgeführt werden. Diese Methode erlaubt somit einen detaillierten Einblick in die Substitution der Xylane als es mittels NMR-Spektroskopie möglich ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit NMR-Spektroskopie nur die Werte für den DS und den MS bestimmt werden können. Hierbei handelt es sich um Durchschnittswerte.

#### 4.1.5 Anwendungsgebiete von Xylanen und Xylanderivaten

Xylan ist ein nachwachsender und weitläufig verfügbarer Rohstoff. Die Heterogenität sowie die geringe Molmasse und niedrige Wasserlöslichkeit alkalisch extrahierter Xylane begrenzen jedoch dessen Anwendungsmöglichkeiten. Trotzdem haben sich bereits einige Einsatzgebiete für Xylan und Xylanderivate ergeben.

##### 4.1.5.1 Lebensmittel

Die Nutzung von Arabinoxylanen als Hilfsmittel zum Backen wurde von *Saeed et al. (2011)* beschrieben. Durch die Zugabe der Hemicellulose konnte die Konsistenz und Steifheit des Teigs verbessert werden, wodurch die benötigte Mischungszeit verringert wird. Des Weiteren verbesserte Arabinoxylan die Festigkeit der Krume, was auf die Fähigkeit Wasser zu absorbieren zurückgeführt werden konnte. Dieses Wasser würde ansonsten das Produkt aufweichen. Überdies hinaus war die Hemicellulose in der Lage, das während des Backens freiwerdende Gas zurückzuhalten, wodurch sich das Gesamtvolumen des Brotes erhöhte. Eine genauere Untersuchung des Xylans zeigte, dass diese positiven Eigenschaften vor allem bei Arabinoxylanen zu beobachten waren, welche mit Wasser extrahiert werden konnten. Am Beispiel von Weizen zeigten *Saulnier et al. (2007)*, dass allerdings nur rund 10% des gesamten Xylans eine solche Wasserextrahierbarkeit zeigten. Diese Effekte werden aktuell aber vor allem als Vorteile des nativen Xylans genutzt. Eine manuelle Zugabe von Xylan wird nicht vorgenommen.

Der menschliche Organismus ist nicht in der Lage, Xylan zu verdauen. Aus diesem Grund sind Xylane als Ballaststoffe eingestuft, welche als gesund gelten. So wurden Ballaststoffen antikarzinogene, antibakterielle, antiinflammatorische und antioxidative Eigenschaften nachgewiesen (*Zhu et al. 2015*). Weitere Studien zeigten, dass Ballaststoffe Cholesterin, Triglyceride, den Blutdruck sowie die Insulinempfindlichkeit senken können (*Lattimer & Haub 2010; Solà et al. 2010*). *Gebruers et al. (2008)* untersuchten die Zusammensetzung verschiedener Weizenmehle und stellten fest, dass diese im Schnitt 17% Xylan enthalten. Weitere gesundheitliche Vorzüge gehen von Xylooligosacchariden (XOS) aus. Für diese wurden prebiotische Eigenschaften nachgewiesen (*Adsul et al. 2009; Jayapal et al. 2013; Li et al. 2017*). Prebiotika sind Substanzen, welche das Ansiedeln von positiven Bakterien im Darmtrakt verbessern.

Der bekannteste Einsatz von Xylan im Lebensmittelbereich ist die Produktion von Xylit (Synonym Xylitol, Abbildung 4-15) aus Xylan. Xylitol ist der Zuckeralkohol der Xylose. Xylit wird als Zuckerersatzstoff verwendet, da es nahezu die gleiche Süßkraft wie Saccharose besitzt (Belitz et al. 2008), aber den Insulinspiegel signifikant weniger beeinflusst als Saccharose (Natah et al. 1997). Das macht Xylit geeignet für Diabetiker, weswegen es für Diabetiker geeignet ist. Hauptsächlich wird es in der Kaugummiherstellung eingesetzt. Das meistverwendete Verfahren für die Xylitherstellung ist die Hydrierung unter hohen Temperaturen und hohem Druck durch Nickelkatalysatoren. Allerdings sind diese verhältnismäßig teuer. Der Bedarf an Xylit lag 2013 bei 160 000 t und wird für 2020 bei 242 000 t erwartet. Aus diesem Grund besteht großes Interesse, den Herstellungsprozess sowohl ökonomisch als auch ökologisch vorteilhafter zu gestalten (Rao et al. 2016). *Jain & Mulay* (2014) geben einen Überblick über verschiedene alternative Herstellungsmethoden. Zu diesen zählen unter anderem die Fermentation oder die enzymatische Herstellung. Da die Ausbeuten dieser Verfahren allerdings wesentlich geringer sind als beim konventionellen Verfahren, konnten sie sich nicht durchsetzen. Das größte Potential sehen die Autoren in der Nutzung von Mikroorganismen wie Pilzen oder Bakterien.

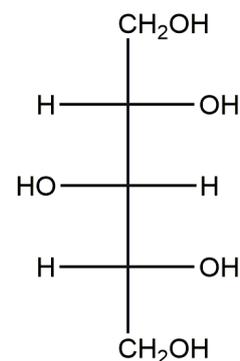


Abb. 4-15: Xylit.

#### 4.1.5.2 Pharmazie

Im pharmazeutischen Bereich werden vor allem Xylansulfate (Pentosansulfate) eingesetzt. Diese waren das erste Xylanderivat, welches bereits in den 1990ern im industriellen Maßstab angewendet wurde (Daus et al. 2011). In Kapitel 4.1.3.1.4 wurde die Herstellung von Xylansulfaten im Labormaßstab dargestellt, die sich vor allem  $\text{SO}_3$  als Sulfatierungsreagenz bedient. Zur Herstellung im industriellen Maßstab wird Chlorsulfonsäure in Kombination mit Pyridin und Natriumhydroxid im ersten Schritt der Reaktion eingesetzt. In einem zweiten Schritt wird die Substanz mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid umgesetzt (Deshpande et al. 2010). Durch den Einsatz der Schwefelsäure kommt es zu einem gewollten Abbau der Ketten. Medizinisch genutztes Xylansulfat hat eine molare Masse von etwa 5700 g/mol (McIlwraith 2016). Das bedeutet, dass medizinisch genutztes Xylansulfat kurzkettig ist.

*Doctor et al.* (1991) untersuchten das antikoagulative (blutgerinnungshemmende) Verhalten verschiedener sulfatierter Polysaccharide und verglichen es mit dem körpereigenen

antikoagulativen Polysaccharid Heparin. Alle Substanzen zeigten einen positiven Effekt auf die Hemmung der Blutgerinnung, wobei sulfatiertes Xylan als Einziges vergleichbare Werte wie Heparin zeigte. Des Weiteren war die letale Dosis LD<sub>50</sub> von Xylansulfat höher als die aller anderen Polysaccharidderivate. *Wun* (1992) bestätigte das antikoagulative Verhalten von Xylansulfat. In dieser Studie wirkte Xylansulfat synergistisch mit dem lipoproteinassoziierten Koagulationsinhibitor (LACI). Gemeinsam mit Heparin konnte es die Blutgerinnung in besonders großem Maß hemmen. Daher wurde es als besonders aussichtsreich in Situationen beurteilt, in denen Heparin alleine nicht ausreicht.

Die Angiogenese ist die Bildung neuer Blutgefäße. Diese hat einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbreitung und Metastasierung von Tumoren, da diese Sekrete ausstoßen, welche die Angiogenese beschleunigen. Xylansulfat wurde bei Patienten mit Krebs im fortgeschrittenen Stadium eingesetzt. Insbesondere bei Patienten mit Sarkomen, Tumore der Weichteile, konnte Xylansulfat das Wachstum hemmen (Marshall et al. 1997).

*Anees* (1996) zeigte, dass sulfatiertes Xylan effektiv gegen Darmkrebs genutzt werden kann, da es selektiv an Tumorzellen im Darmtrakt bindet, während es mit gesunden Zellen nicht interagiert. Dies eröffnete sowohl das Potential, das Xylan mit zelltoxischen Substanzen zu beladen, als auch das Xylan mit einem fluoreszierenden Farbstoff zu modifizieren, wodurch die Detektion ermöglicht wurde. In der Studie nutzte der Autor hierfür *Texas Red*, ein Farbstoff auf Rhodaminbasis. Aber auch ohne Zusätze wirkte das Polysaccharidderivat effektiv gegen Darmkrebs, da es die Konformation eines Enzyms veränderte, welches eng mit der Entstehung von Darmkrebs verbunden war (Anees 1996).

Heutzutage können Pentosansulfate unter dem Markennamen *Elmiron*® von der Firma *Janssen Pharmaceuticals* als rezeptpflichtiges Medikament erworben werden (Janssen 2017). Es wird bei Blasenschmerzen (interstitielle Zystitis) aufgrund geschädigter Schleimhäute eingesetzt. Dabei wirkt es antiinflammatorisch. Der effektive Einsatz gegen Blasenentzündungen wurde von *Hwang* et al. (1997) nachgewiesen.

#### 4.1.5.3 Technische Anwendungen

Im technischen Bereich ist das etablierte Anwendungsgebiet von Xylan seine Wirkung als Bestandteil von Zellstoff.

*Schönberg et al.* (2001) untersuchten den Einfluss von Xylan auf die mechanischen Eigenschaften von Testpapieren aus Fichtenkraftzellstoff. Dazu wurde die Hemicellulose entweder enzymatisch aus den Fasern entfernt oder externes Xylan mittels Sorption in die Fasern eingebracht. Die Untersuchungen zeigten, dass die Zugfestigkeit mit der enthaltenen Menge an Xylan korreliert. Durch Sorption von 0,08 g Xylan je 1 g Faser konnte die Zugfestigkeit um 17,03% erhöht werden.

Vertiefte Sorptionsuntersuchungen wurden von *Ramírez et al.* (2008) durchgeführt. Dafür wurden Xylane aus verschiedenen Quellen sowohl alkalisch als auch mittels Dampfdruckverfahren isoliert. Die Ergebnisse bestätigten den positiven Einfluss von Xylan auf die mechanischen Eigenschaften (Zug- und Reißfestigkeit) des Zellstoffs. Als besonders effektiv erwies es sich, Xylan vor der Mahlung des Zellstoffes hinzuzufügen. Zwar konnte nach der Mahlung eine größere Menge an Xylan adsorbiert werden, was auf die größere Oberfläche zurückzuführen war, vor der Mahlung führte die Xylanzugabe allerdings zu besseren Ergebnissen bei gleichzeitig niedrigerem Xylanbedarf. Ein Vergleich der Xylane ergab, dass der Effekt bei alkalisch extrahierten Xylanen besonders ausgeprägt war. Dies wurde durch die erhöhte molare Masse erklärt. Überdies hinaus ermittelten *Wan et al.* (2012), dass die Sorption von Xylan auf Zellstoff die Fähigkeit zur Wasserretention des daraus hergestellten Papiers verbesserte.

Der Verpackungsmarkt ist der größte Markt für Biopolymere (*Naidu et al.* 2018). Laut des Berichtes des Vereins *European bioplastics* wurden im Jahr 2015 1,2 Millionen Tonnen für Verpackungen verwendet. Dies entsprach 70% der gesamten eingesetzten Biopolymere (*Eubio* 2015). Xylane haben auf diesem Markt allerdings noch keine nennenswerte Nische besetzen können. In Kapitel 4.1.3 wurden vielfältige Publikationen dargestellt, in welchen Xylanfilme hergestellt wurden. Diese zeigten vielversprechende Werte hinsichtlich Sauerstoff- und Wasserdampfpermeabilität. Es konnte jedoch bisher noch keine Anwendung bis zur Marktreife entwickelt werden. *Gatenholm et al.* (2008) sicherten ein Patent, in welchem Filme aus Glucuronoxylan durch Zusatz verschiedener Weichmacher hergestellt wurden. *Gatenholm* gründete mit Kollegen ebenfalls im Jahr 2004 die Firma *Xylophane AB*, welche sich speziell auf die Herstellung von Verpackungsmaterialien auf Xylanbasis spezialisierte. Diese Firma startete im Jahr 2009 eine Pilotanlage, zur Herstellung

xylanbasierte Materialien, welche die Haltbarkeit von Lebensmitteln verbessern sollten (Biobased 2009). Im Jahr 2012 bekam *Xylophane AB* eine Förderung von 1,7 Millionen Euro zur Herstellung von Barrierematerialien (Biobased 2012). Heutzutage existiert die Firma allerdings nicht mehr, das zuvor erwähnte Patent (Gatenholm et al. 2008) befindet sich nun im Besitz der Firma *Seelution AB*, welche sich mit nachhaltigen Barrierematerialien beschäftigt.

#### 4.1.5.4 Gele auf Xylanbasis

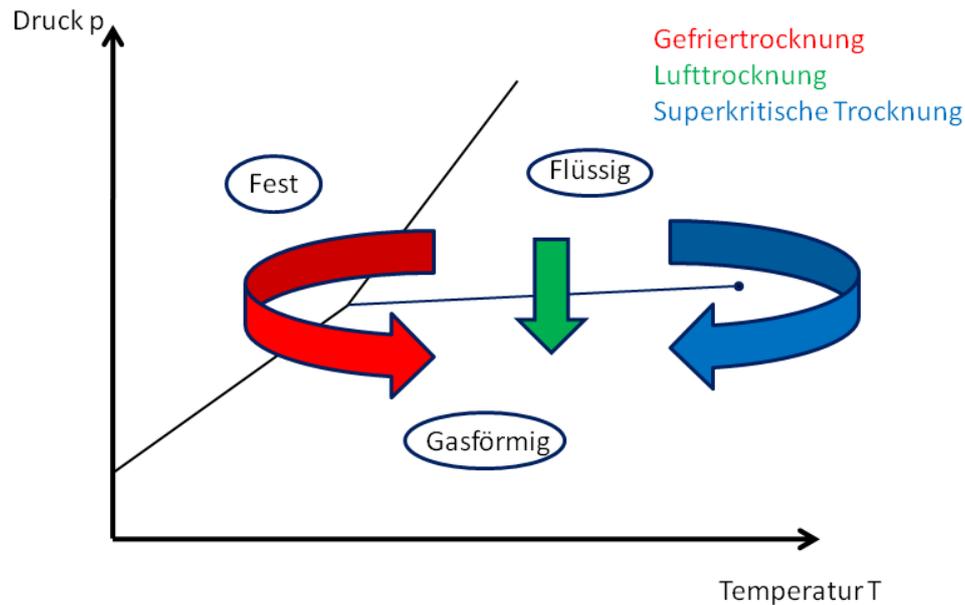
Als Gele werden disperse Systeme aus mindestens zwei Komponenten bezeichnet. Unter rheologischen Aspekten bildet sich ein Gel aus einer Flüssigkeit, wenn die Festkörpereigenschaften (elastische Eigenschaften, Modul  $G'$ ) die Flüssigkeitseigenschaften (viskose Eigenschaften, Modul  $G''$ ) übersteigen. Auf Basis dieser Definition werden Gele als Feststoffe verstanden. Es kann hierbei zwischen zwei Arten von Gelen unterschieden werden. Enthalten die Gele noch die flüssige Phase, sind sie sehr weich und verformbar. Werden Gele in Wasser hergestellt, werden diese als Hydrogele bezeichnet. Wird die Flüssigkeit aus den Gelen entfernt, werden Aerogele erhalten. Diese sind porös, hart und wenig verformbar.

Hydrogele können auf Xylanbasis hergestellt werden. Die Gelbildungseigenschaften von Xylanen sind allerdings durch die geringe Kettenlänge eingeschränkt (Salam et al. 2011). *Peng et al.* (2012) entwickelten Hydrogele durch Co-Polymerisation von Xylan mit Acrylsäure. Diese zeigten die Fähigkeit, verschiedene Schwermetallionen wie Palladium, Cadmium oder Zink zu adsorbieren. In einer Weiterentwicklung nutzten *Sun et al.* (2015) zusätzlich  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel, um paramagnetische Hydrogele zu erhalten. Dies ermöglichte eine einfache Separation der Produkte durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes und bot das Potential, den Einsatzort der Gele über Magnetfelder gezielt steuern zu können. Die Gele zeigten eine gute Wasseradsorptionsfähigkeit, wodurch sie potentiell in der Wasseraufbereitung eingesetzt werden können. In einem sehr ähnlichen Ansatz nutzen *Dai et al.* (2016) acylierte Xylane zur Herstellung von Hydrogelen mit magnetischen Nanopartikeln. Zur Quervernetzung wurden diese mit verschiedenen Acrylamiden mittels Co-Polymerisation umgesetzt. Die Hydrogele reagierten sehr empfindlich gegenüber Wasserstoffperoxid und konnten daher zur Detektion des Peroxids genutzt werden. Dies basiert auf der Tatsache, dass Schwermetalle den Zerfall von  $\text{H}_2\text{O}_2$  katalysieren.

Gele auf Polysaccharidbasis sind vor allem im medizinischen Sektor vielversprechend, da sie eine gute Biokompatibilität versprechen. *Chimphango et al.* (2012) bildeten Xylanhydrogele

nach vorheriger enzymatischer Behandlung, die zur Verkapselung von Meerrettichperoxidase, einem sehr wichtigen Enzym, verwendet wurden. Die Gele gaben das Enzym anschließend über einen Zeitraum von 180 min ab, was einen gezielteren Einsatz der Peroxidase ermöglichte. Die gezielte Wirkstofffreigabe mit Xylangelen war möglich, da diese nur bei hohen pH-Werten ihren Wirkstoff abgaben, wie von *Sun et al.* (2013) gezeigt. Diese stellten Hydrogele nach der bereits vorgestellten Methode der Co-Polymerisation mit Acrylsäure her und verkapselten darin anschließend Acetylsalicylsäure sowie Theophyllin, ein Wirkstoff gegen Bronchialerkrankungen. Bei niedrigen pH-Werten im Magensaft (pH = 1,5) waren diese Gele stabil, während sie nur im höheren pH-Bereich des Darms (pH = 7,4) den Wirkstoff abgaben. Dies entsprach nicht den Erwartungen, da davon ausgegangen werden konnte, dass im sauren Milieu eine Hydrolyse und damit verbunden eine Freisetzung stattfindet. *Metters et al.* (2000) entwickelten ein kinetisches Modell, nach welchem eine hohe Quervernetzung Abbaureaktionen deutlich unterdrücken kann. Die Ergebnisse von *Sun et al.* bestätigen dies. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch von *Gao et al.* (2016) publiziert, welche zusätzlich zur Vernetzung mit Acrylsäure auch verschiedene Acrylamide nutzten. Die hergestellten Gele waren sowohl pH- als auch temperaturresponsiv. Sie konnten mit bis zu 97,6% Wirkstoff beladen werden, von welchem bis zu 90,1% im Darmtrakt wieder freigesetzt werden konnten.

Wird die flüssige Phase aus dem Gel entfernt, bleibt lediglich die feste Phase zurück. Die Poren, welche zuvor durch das Lösungsmittel gefüllt waren, sind dann mit Luft gefüllt. Diese Materialien werden allgemein als Aerogel bezeichnet. Da die Entfernung des Lösungsmittels jedoch auf Basis verschiedener physikalischer Prinzipien geschehen kann, definierten *Buchtová & Budtova* (2016) für die resultierenden Produkte unterschiedliche Bezeichnungen. Wird die Flüssigkeit direkt mittels Lufttrocknung entfernt, werden diese Produkte als Xerogele bezeichnet. Wird die Methode der Gefriertrocknung eingesetzt, entstehen Cryogele. Aerogele werden nach der vorgestellten Definition mittels superkritischer CO<sub>2</sub>-Trocknung hergestellt. Hierbei wird das Lösungsmittel zunächst in superkritischem CO<sub>2</sub> gelöst und dadurch in die Gasphase überführt. Die physikalischen Vorgänge der verschiedenen Trocknungsmethoden sind in Abbildung 4-16 in Form eines Phasendiagramms dargestellt.



**Abb. 4-16:** Physikalische Darstellung verschiedener Trocknungsmethoden von Gelen anhand eines Phasendiagramms.

Erstmals stellten *Salam et al.* (2011) Aerogele unter Beteiligung von Xylan her. Dabei wurde die Hemicellulose zunächst mit Zitronensäure verestert, um Carboxylgruppen in das Polymer einzubringen. Anschließend wurde das Xylancitrat mit Chitosan, einem natürlich vorkommenden Polyaminosaccharid, quervernetzt. Die hergestellten Aerogele waren elastisch, sehr weich und hochporös. Die Autoren berichteten, dass je Gramm des hergestellten Aerogele bis zu 100 g einer Salzlösung (0,9 g Salz pro Liter) sowie bis zu 80 g reinen Wassers aufgenommen wurden. Besonders die Salzaufnahme wurde von den Autoren als vielversprechend dargestellt, da die Werte ähnlich denen kommerzieller Superabsorber waren.

*Köhnke et al.* (2012) stellten Cryogele aus enzymatisch behandelten Xylanen her. Mittels mikroskopischer Aufnahmen wurde gezeigt, dass die entstehende Porenstruktur von der Art des eingesetzten Xylans abhängt. Glucuronoxylane sowie gering substituierte Arabinoxylane zeigten eine gleichmäßigere Porenstruktur als höher substituierte Arabinoxylane. Die mechanischen Eigenschaften der Cryogele waren allerdings geringer als für andere Polysaccharide und konnten nur durch den Zusatz von 20% Cellulosenanokristallen verbessert werden.

In einer aktuellen Studie entwickelten *Parikka et al.* (2017) eine Methode, um mechanisch stabile Cryogele aus reinem Xylan herzustellen. Dazu oxidierten sie die primären Hydroxygruppen des Xylans mit einem Laccase/TEMPO-System (2,2,6,6-Tetramethyl-

piperidinyloxy) zu Aldehydgruppen. In einem leicht sauren Medium reagierten die gebildeten Aldehydgruppen mit Hydroxygruppen zu Hemiacetalen, wodurch eine Quervernetzung zwischen den Polysaccharidketten erzeugt werden konnte. Nach Gefriertrocknung wurden Cryogele erhalten, welche vielversprechende mechanische Eigenschaften besaßen und sich denen von Cryogelen aus nanofibrillierter Cellulose annäherten. Die vorgestellte Methode war also geeignet, um stabile und mechanisch starke Aerogele aus Xylan herzustellen. Es muss an dieser Stelle allerdings angemerkt werden, dass das in dieser Studie verwendete Arabinoxylan von der Firma *Megazyme* ein Arabinose:Xylose-Verhältnis von 38:62 besaß (MegaXyl2018). Ein solch hoher Arabinosegehalt ist für die vorgestellte Methode notwendig, da Arabinose über oxidierbare, primäre Hydroxygruppen verfügt. Die Xyloseeinheiten der Hauptketten hingegen besitzen keine solchen Gruppen. Aus diesem Grund ist die vorgestellte Methode nur für Xylane mit einem sehr hohen Arabinosegehalt geeignet.

Im Rahmen dieses Kapitels wurden zwei grundsätzliche Methoden der Herstellung von Hydro- und Aerogelen auf Xylanbasis vorgestellt. Für die Variante der chemischen Modifikation ist eine signifikante Menge einer verbrückenden Co-Substanz (*Linker*) notwendig, um Xylanketten quervernetzen. Die so hergestellten Gele bestehen daher nicht mehr aus reinem Xylan, sondern sind als Hybridssystem zu verstehen. Methoden auf Basis von Enzymen benötigen keine *Linker*. Wie in Kapitel 4.1.4.3.1 dargestellt ist die Nutzung von Enzymen allerdings sowohl enzym- als auch substratspezifisch, wodurch solche Herangehensweisen auf jeden Rohstoff individuell angepasst werden müssen.

In dieser Dissertation werden Möglichkeiten untersucht, Gele aus Xylanen mittels chemischer Modifikation herzustellen. Die Modifikation erfordert keine Verwendung eines *Linkers* und ist zudem auf eine Vielzahl verschiedener Rohstoffe übertragbar.

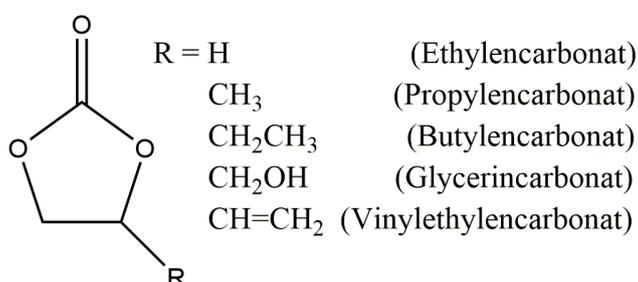
## 4.2 Cyclische organische Carbonate

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der chemischen Modifizierung von Xylanen. Dafür werden Verbindungen der Stoffklasse der fünfgliedrigen cyclischen organischen Carbonate (COCs) verwendet. Diese noch verhältnismäßig wenig erforschte Stoffklasse birgt ein großes Potential für die Nutzung im Rahmen grüner und nachhaltiger Chemie.

### 4.2.1 Einführung und Synthese von cyclischen organischen Carbonaten

Fünfgliedrige COCs werden chemisch als 1,3-Dioxolan-2-one bezeichnet. 1,3-Dioxolan-2-on bezeichnet hierbei das einfachste COC, Ethylencarbonat. Strukturell gehören COCs zu Klasse der Kohlensäureester. Während Kohlensäure selbst sehr instabil ist und leicht in Wasser und Kohlenstoffdioxid zerfällt, zeichnen sich COCs durch eine hohe Stabilität aus.

Cyclische organische Carbonate werden aktuell vielseitig erforscht, da sie sowohl als Lösungsmittel als auch als Reaktant großes Potential aufweisen. Als Lösungsmittel werden sie der Klasse der aprotischen, dipolaren Lösungsmittel zugeordnet (Reichardt 2005). Etablierte Lösungsmittel mit diesen Eigenschaften sind beispielweise DMSO und DMF. Diese Lösungsmittel sind dafür bekannt, dass sie ein sehr hohes Lösungsvermögen besitzen und sehr viele verschiedene Substanzen lösen können. Auch COCs besitzen ein solches hohes Lösungsvermögen und können daher in den meisten Fällen gleichzeitig als Reagenz und als Lösungsmittel fungieren (Clements 2003). Allerdings muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass COCs nicht in der Lage sind, Xylan zu lösen. Für eine Umsetzung von Xylan in homogener Phase ist daher ein weiteres Lösungsmittel notwendig. Ein Überblick über einige wichtige COCs ist in Abbildung 4-17 gegeben.



**Abb. 4-17:** Strukturen wichtiger COCs.

Das prominenteste und meistverwendete COC Propylencarbonat (PC). Dieses ist im Temperaturbereich von -49 °C - 243 °C flüssig, hat einen niedrigen Dampfdruck und ein sehr

geringes Gefährdungspotential (Schäffner et al. 2009). Dadurch ermöglicht PC eine einfache Handhabung. COCs werden als potentielle Substitute für Epoxide untersucht. Die meisten Epoxide sind sehr giftig, hochexplosiv und karzinogen. Die Verwendung als Epoxidsubstitut ist naheliegend, da COCs eine große strukturelle Ähnlichkeit mit Epoxiden aufweisen. Sie können durch die Addition von CO<sub>2</sub> an Epoxide erhalten werden, wie erstmals von *Nomura et al.* (1980) publiziert wurde. Der große Vorteil dieser Methode liegt in der Universalität, da jedes Epoxid in das entsprechende Carbonat überführt werden kann. Dadurch können auch Carbonate mit besonderen Funktionalitäten in der Seitenkette erhalten werden. Dies ist auch an großen Molekülen möglich, wie *Doll & Erhan* (2005) zeigten, indem sie die Epoxidfunktionen in Sojabohnenöl in Carbonate überführten. Bis zum heutigen Tag ist die CO<sub>2</sub>-Addition unter Verwendung von Mangankatalysatoren die primäre Synthesestrategie zur großtechnischen Herstellung von COCs (Webster 2003, Schäffner et al. 2009). Problematisch an dieser Methode ist allerdings, dass das gefährliche Epoxid als Edukt eingesetzt wird. *Chen & Beckman* (2008) entwickelten eine Methode, Propylenoxid (PO) aus Propylen und Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) herzustellen, wobei das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in situ* aus Wasserstoff und Sauerstoff in komprimiertem Kohlenstoffdioxid hergestellt wurde. Im nächsten Reaktionsschritt kann CO<sub>2</sub> zu PO addiert werden, um PC zu erhalten (Schäffner et al. 2009). Des Weiteren werden Möglichkeiten untersucht, die Effizienz der CO<sub>2</sub>-Addition zu Epoxiden durch den Einsatz anderer Katalysatoren zu erhöhen. So wurde der Einsatz von Cyclodextrinen (Song et al. 2008), Salenkomplexen (Zhang et al. 2008) oder magnetischen Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten (Zheng et al. 2009) untersucht, wobei vor allem letztere für eine Vielzahl verschiedener Substrate sehr gute Ergebnisse gezeigt haben.

Für die Herstellung von Propylencarbonat wurde alternativ die Addition von Kohlenstoffdioxid an Propylenglykol (1,2-Propandiol) erforscht. Diese Methode verzichtet auf den Einsatz jeglicher gefährlicher Substanzen und ermöglicht eine Synthese auf Basis nachwachsender Rohstoffe, da Propylenglykol aus Glycerin gewonnen wird. Glycerin fällt bei der Produktion von Biodiesel an (Schäffner et al. 2009). Die ersten Untersuchungen nutzten CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Tomishige et al. 2004a,b) sowie verschiedene Zinnoxide (Du et al. 2005) als Katalysatoren. Allerdings lagen die Ausbeuten dieser Strategien bei unter 5%. *Du et al.* (2005) führten dies auf thermodynamische Gründe zurück. Während der Reaktion wurde Wasser freigesetzt, welches höhere Umsetzungsraten verhinderte. Um dieses Problem zu umgehen, nutzten *Huang et al.* (2007) sowie *Zhao et al.* (2008) Acetonitril als Lösungsmittel für die Umsetzung. Dieses war in der Lage, das gebildete Wasser zu binden und wirkte damit dehydratisierend auf das Reaktionssystem. Durch Nutzung von Zinkoxid (Huang et al. 2007)

beziehungsweise Zinkacetat (Zhao et al. 2008) konnten deutlich verbesserte Ausbeuten von 26% beziehungsweise 19% erreicht werden. Basierend auf diesem Fortschritt gelangen Zhou et al. (2017) Ausbeuten von bis zu 93% durch Nutzung von Silber(I)-Katalysatoren in Kombination mit Triphenylphosphan. Diese Methode ist vielversprechend, der Einsatz von Silbersalzen als Katalysator muss als Kostenfaktor allerdings berücksichtigt werden. Des Weiteren ist die vorgestellte Methode bisher nur im Labormaßstab verwirklicht worden.

Unter kommerziellen Gesichtspunkten ist eine stetige Reduktion des PC-Preises zu beobachten. Während der Preis 2010 bei \$2 500 pro Tonne lag (Schäffner et al. 2010), betrug er im Jahr 2018 nur noch \$1 100 – 1 400 (Alibaba 2018a).

#### 4.2.2 Anwendungsgebiete von cyclischen organischen Carbonaten

Im Rahmen der Erdgasaufbereitung wurde Propylencarbonat bereits in den 1950ern eingesetzt, da es den größten Temperaturbereich aller Carbonate besitzt, in welchem es flüssig ist. PC wurde vor allem dafür genutzt, Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) voneinander zu trennen (Schäffner et al. 2010). Aufgrund der großen Kapazität von PC  $CO_2$  zu lösen, wurde es von den Firmen *El Paso Natural Gas Company* und *Fluor* unter dem Namen *Fluor Solvent Process* patentiert. Dieser zeichnete sich vor allem durch sehr niedrige Betriebskosten aus (Bucklin & Schendel 1984).

Ethylen- (EC) und Propylencarbonat werden bereits seit den 1960ern als Elektrolytflüssigkeit in Lithiumbatterien eingesetzt (Jasinski 1967). Dieser Einsatz ist vor allem auf die hohen Dielektrizitätskonstanten beider Substanzen zurückzuführen, wodurch sie in der Lage sind, ansonsten schwerlösliche Lithiumsalze zu lösen. COCs bewirken die Ausbildung einer Schutzschicht aus Lithiumcarbonat an der Lithiumkathode. Dies ist notwendig, da Lithium sehr reaktiv ist und sich die Elektrode ansonsten vollständig zersetzen würde. In Lithiumbatterien besteht die Anode aus Graphit. Hier bildet Ethylencarbonat eine Schutzschicht aus. Überraschenderweise kann dies bei PC nicht beobachtet werden. Bisher konnte für diese Unterschiede keine zufriedenstellende Erklärung gefunden werden (Zhuang et al. 2005). Da Ethylencarbonat bei Raumtemperatur fest ist und auch im flüssigen Zustand eine hohe Viskosität aufweist, wird meist Dimethylcarbonat zum PC/EC-Gemisch hinzugegeben, um die Viskosität zu verringern (Schäffner et al. 2009, 2010).

Aufgrund seines hohen Lösungspotentials wird PC als Lösungsvermittler im Kosmetikbereich eingesetzt. Deodorants enthalten bis zu 20% Propylencarbonat (Schäffner et al. 2009). Die gesundheitliche Unbedenklichkeit dieser Substanz wurde im Jahr 2002 von der *United States Environmental Protection Agency* bestätigt (EPA 2002). In wesentlich geringeren Mengen wird PC auch in Nagellack eingesetzt, da es den Lack während der Trocknung flexibler macht (Bednarek & Scopazzi 2003). Gleichzeitig ist PC allerdings auch patentierter Bestandteil von Nagellackentfernern (Monteleone et al. 1993) und wird als Substitut in acetonfreien Entfernern eingesetzt (FutureDerm 2013), beispielsweise in Nagellackentfernern der Firma *VOID* (Void 2016). Durch die hohe Lösekraft wird es ebenfalls zur Entfernung von Farben von der Haut eingesetzt (Elepano et al. 1985). In höheren Konzentrationen wird es in der Luft- und Raumfahrt zur Entfernung von Farben verwendet (EPA 1994).

Ein besonderer Einsatz von Ethylen-, Propylen- und Butylencarbonat (BC) liegt in Zoos, Fischstationen und anderen Orten mit strengen Gerüchen. Gerüche werden in den meisten Fällen von Aminen verursacht. COCs zeigen eine hohe Reaktivität gegenüber Aminen und verändern somit die geruchsaktiven Substanzen. Dies führt zu einer signifikanten Reduktion der Geruchsbelästigung (Marquis 2000).

Während EC, PC und BC eine große strukturelle Ähnlichkeit aufweisen und aus diesem Grund sehr ähnliche Einsatzgebiete zeigen, wird Glycerincarbonat (GC) aufgrund der zusätzlichen Hydroxygruppe in anderen Anwendungsbereichen genutzt. GC kann aus Glycerin, unter Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff erhalten werden. Es wird industriell in Gastrennmembranen, Lösungsmitteln sowie als biologisches Schmiermittel eingesetzt, letzteres, da es eine gute Adhäsion an Metalloberflächen zeigt und sehr beständig gegenüber Oxidation, Hydrolyse und Druck ist. Desweiteren kann Glycerincarbonat bei 180 °C und 35 mbar in Zeolith A (ein Natriumaluminiumsilikat) in das korrespondierende Epoxid Glycidol umgewandelt werden. Da dieses eine große Ähnlichkeit zu Epichlorhydrin (Hydroxygruppe anstelle von Chlor) zeigt, wird es auch als Synthesegas zur Herstellung von Epoxidharzen und Polyurethanen eingesetzt (Pagliaro et al. 2007).

#### 4.2.3 Hydroxyalkylierung von Biopolymeren mit cyclischen organischen Carbonaten

In der Literatur können vielfältige Berichte zur Hydroxypropylierung verschiedener Naturstoffe mit Propylenoxid gefunden werden. Hierzu zählen Lignin (Wu & Glasser 1984; Nadji et al. 2005), Zuckerrübenschnitzel (Pavier & Gandini 2000), Chitosan und Chitin (Fernandes et al. 2008), Tannin (García et al. 2013; Arbenz & Avérous 2015), Kork (Evtiouguina et al. 2002), gemahlene Olivenkerne (Matos et al. 2010), Dattelsamen (Briones et al. 2011) oder auch Rapsexpeller (Serrano et al. 2010).

Aus den in Kapitel 4.2.1 dargestellten Gründen besteht allerdings ein großes Interesse daran, anstelle von Epoxiden COCs für die Hydroxyalkylierung von Naturstoffen zu nutzen. Da COCs das Produkt der Anlagerung von CO<sub>2</sub> an Epoxide sind, muss es während der Hydroxyalkylierung zu einer Decarboxylierung kommen. Die Decarboxylierung findet bei Temperaturen deutlich über 100 °C statt.

Der erste publizierte Bericht der Hydroxyalkylierung mit COCs wurde als Patent von *Carlson* (1948) veröffentlicht. Dieser nutzte EC für die Umsetzung verschiedener Phenole. Dabei konnte die stattfindende Decarboxylierung nachgewiesen werden. Mit steigender Reaktionstemperatur wurden höhere Ausbeuten der Derivate erhalten. Nach einer Reaktionsdauer von einer Stunde bei 180 – 190 °C wurde eine vollständige Umsetzung erreicht. Des Weiteren zeigte der Autor auch die Umsetzbarkeit von Thiolen, Aminen und Carbonsäuren mit EC, wobei er bei letzteren keine Decarboxylierung postulierte.

Mit Lignin wurde erstmals ein Naturstoff von *Monson & Dickson* (1958) mit COCs umgesetzt. Neben EC nutzten die Autoren auch PC, BC, Glycerincarbonat (GC) sowie Methylglycerincarbonat (MGC) für die Umsetzung von Natriumlignosulfonaten. Für die Umsetzung des komplexen Biopolymers waren Reaktionszeiten von bis zu 24 h notwendig.

Polysaccharide wurden erst signifikant später bezüglich der Hydroxyalkylierung mit COCs in einem Patent von *Pope* (1984) untersucht. Unter Nutzung alkalischer, quartärer Ammoniumhalogenide als Katalysatoren wurden in diesem Bericht Stärke mit Ethylencarbonat bei verschiedenen Temperaturen umgesetzt und der DS bestimmt. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden wurde bei 50 °C keine Umsetzung beobachtet. Bei 140 °C wurde ein DS von 0,31 erhalten. Diese geringeren Werte können dadurch erklärt werden, dass geringere Temperaturen als bei den zuvor vorgestellten Patenten eingesetzt wurden. Dies ist eine grundsätzliche Einschränkung der Nutzung von Polysacchariden, da diese bei Temperaturen oberhalb von 170 °C oft stark abgebaut werden.

Die Untersuchung von COCs als Reagenz für Naturstoffe und Substitut für Epoxide wurde besonders in den letzten Jahren stark intensiviert. Dies ist mutmaßlich auf die in Kapitel 4.2.1 dargestellte positive Entwicklung der Einkaufspreise von COCs zurückzuführen. Diese liegen nur noch geringfügig über den aktuellen Preisen von Propylenoxid (\$900 - 1300 [Alibaba 2018b]). Dies ist ein entscheidender Faktor, denn ein potentielles Substitut kann industriell nur zur Anwendung kommen, wenn es auch unter ökonomischen Aspekten geeignet ist.

An Organosolvlignin wurde die Hydroxyalkylierung mit Propylencarbonat von *Kühnel et al.* (2015) untersucht. Lignin ist in COCs löslich, sodass das Carbonat zeitgleich als Lösungsmittel und als Reagenz fungiert. Dies ist besonders im Sinne der „Grünen Chemie“, definiert von *Anatas & Warner* (1998), vorteilhaft, da die atomische Ökonomie hierdurch zufriedenstellend ausgenutzt wird. In dieser Studie haben die Autoren Lignin sowohl direkt, einstufig mit PC umgesetzt als auch in einem zweistufigen Prozess nach vorheriger Derivatisierung mit Maleinsäureanhydrid (MA). Das Anhydrid dient in diesem Prozess einerseits als Kettenverlängerer, um die reaktiven Gruppen einfacher zugänglich zu machen. Andererseits befindet sich am Kettenende eine Carboxylgruppe. Die Ergebnisse zeigten, dass Carboxylgruppen vollständig hydroxyalkyliert werden. Auch die phenolischen OH-Gruppen konnten vollständig derivatisiert werden. Aufgrund der geringeren Reaktivität der aliphatischen Hydroxygruppen wurde hier eine fast vollständige Umsetzung erreicht. Das erhaltene Produkt verfügt daher ausschließlich über aliphatische Hydroxyle. Des Weiteren konnten die Autoren zeigen, dass die Homopolymerisation entlang der Seitenkette nur in geringem Maße auftrat und damit signifikant weniger als beim Einsatz des entsprechenden Epoxids.

In einer Folgestudie untersuchten *Kühnel et al.* (2017a) den Einfluss einer Vielzahl von Parametern auf die Hydroxypropylierung von Lignin. So wurde der Einfluss verschiedener Katalysatoren, das Katalysator-Lignin-Verhältnis, die Reaktionszeit, die Temperatur und die PC-Menge variiert und analysiert. Als bestgeeignetster Katalysator wurde 1,8-Diazabicyclo[5.4.0.]undec-7-en (DBU) bestimmt, eine Substanz, welche in der organischen Chemie weit verbreitet ist und für eine Vielzahl verschiedener Reaktionstypen eingesetzt wird (*Nand et al.* 2015). Temperaturen von 160 – 170 °C sowie kurze Reaktionszeiten von maximal drei Stunden sorgten für die einheitlichsten Molmassenverteilungen. Durch die Nutzung von 50 Äquivalenten PC, bezogen auf Lignin, konnte ein maximaler DS von 0,92, bezogen auf die Gesamtheit der OH-Gruppen, bestimmt werden. Die vorgestellte Reaktion ist

daher als sichere und nachhaltige Reaktion für die Herstellung hoch derivatisierter Hydroxypropyllignine geeignet.

Aufbauend auf diesen Arbeiten untersuchten *Kühnel et al.* (2017b) die Hydroxyalkylierung von Lignin mit weiteren COCs. Neben PC wurden EC, BC und GC eingesetzt. Zusätzlich wurde dabei der Einfluss verschiedener Lignintypen betrachtet. Je höher der Gesamtanteil an Hydroxyl- und Carboxylgruppen innerhalb der Lignine war, desto reaktiver war das Lignin. Von den verglichenen Ligninen traf dies auf zwei Kraftlignine zu. Aus den Ergebnissen kann zusätzlich abgeleitet werden, dass Asche- und Kohlenhydratrückstände scheinbar keinen Einfluss auf die Reaktivität der Lignine haben. Für die unterschiedlichen COCs konnte die Reaktivität in der Reihenfolge  $EC > GC > PC > BC$  festgestellt werden. Dies stand in direktem Zusammenhang mit der Struktur der Seitenketten der COCs. Eine detaillierte Erklärung wird in Kapitel 6.2.1 gegeben.

Lignine wurden vor allem unter dem Aspekt der Polyurethanherstellung untersucht, da sie durch ihre Vielzahl an Hydroxygruppen als *Polyol-Precursor* geeignet sind. Die klassische PU-Synthese basiert dabei auf der Reaktion von Polyolen mit Isocyanaten. Da Isocyanate allerdings sehr giftig, hoch sensibilisierend und potentiell fruchtschädigend sind, besteht ein großes Interesse nach alternativen Syntheserouten, welche für die Herstellung nicht-isocyanatbasierter Polyurethane (NIPUs) genutzt werden können. Solche NIPUs können unter anderem durch die Reaktion von COCs mit Aminen erhalten werden, da COCs gegenüber  $NH_2$ -Gruppen eine sehr hohe Reaktivität zeigen. Die Umsetzung kann oftmals bereits bei Raumtemperatur durchgeführt werden (Rokicki 2000; Clements 2003). Dieses Konzept nutzten *Kühnel et al.* (2018) zur Herstellung von Lignincarbonaten. In einem ersten Syntheseschritt wurde Lignin mit GC umgesetzt. Dadurch konnte die Anzahl der Hydroxygruppen im Lignin erhöht werden, da durch die Umsetzung Diole gebildet wurden. Im zweiten Schritt dieser Strategie wurde eine Umesterung mit Dimethylcarbonat (DMC), einem linearen Carbonat, oder EC durchgeführt. Als Produkte wurden gebundene, fünfgliedrige COCs erhalten, welche potentiell zur Weiterreaktion mit Aminen genutzt werden können. Für die Umesterung führte Kaliumcarbonat ( $K_2CO_3$ ) zu besseren Konversionsraten als das zuvor verwendete DBU. Unter optimalen Bedingungen konnten in beiden Reaktionsschritten Umsetzungen von über 90% erzielt werden. Die so erhaltenen Produkte sind vielversprechende Ausgangssubstanzen für die Herstellung von NIPUs.

An Tannin wurde die Hydroxyalkylierung mit PC von *Duval & Avérous* (2016) entwickelt. Tannin weist Ähnlichkeiten zum Lignin auf, da es ebenfalls über aliphatische und phenolische

Hydroxygruppen verfügt. Auch Tannin konnte in PC gelöst werden. Die Autoren konnten die Länge der Seitenkette durch die Variation verschiedener Parameter kontrollieren.

*Duval & Avérous* (2017) weiteten ihre Untersuchungen auf weitere COCs aus. Dabei nutzten sie auch Vinylethylencarbonat (VEC) zur Hydroxyalkylierung von Tannin und Lignin. Durch Einbringen von Vinylgruppen konnte die Reaktivität der Naturstoffe erhöht werden, da Doppelbindungen neue Reaktionswege ermöglichen, beispielsweise durch radikalisch initiierte Reaktionen. Des Weiteren konnten die Autoren zeigen, dass die Hydroxyalkylierung der Biopolymere mit COCs die thermische Stabilität erhöhte.

Die erstmalige Umsetzung von Xylan mit PC wurde von *Zhang et al.* (2015) publiziert. Diese nutzen ein kommerzielles, nicht näher charakterisiertes Xylan mit einem Xyloseanteil von 85%. Die Umsetzung wurde in der ionischen Flüssigkeit 1-Allyl-3-methylimidazoliumchlorid ([Amim]Cl) mit DBU als Katalysator durchgeführt. Die Autoren konnten allerdings nur maximale Substitutionsgrade von bis zu 0,48 erreichen, da nur Temperaturen bis 130 °C für bis zu 24 h angewendet wurden. Die Ergebnisse zeigten des Weiteren, dass die Umsetzung ohne eine vollständige Decarboxylierung einherging, wodurch diese Methode nicht für die Substitution von Epoxiden geeignet war.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wird eine alternative Methode entwickelt, mit welcher eine breite Spanne von DS-Werten von 0,1 bis 1,5 bei wesentlich kürzeren Reaktionszeiten von bis zu vier Stunden erreicht werden können.



## 5 Material und Methoden

### 5.1 Materialien und Rohstoffe

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Xylane verwendet. Haferspелzenxylan (OX) wurde aus Haferspелzen mittels Natriumhydroxid nach einem Verfahren von *Saake et al.* (2003) isoliert. Xylan aus Buchenholz (BX) wurde analog isoliert, zuvor wurde der Ausgangsstoff mit Natriumchlorit nach einem Verfahren von *Dietrich & Zschirnt* (1972) delignifiziert. Die Extraktion von Xylan aus Eukalyptuszellstoff (EX) erfolgte nach der Vorschrift von *Janzon et al.* (2008) unter Nutzung einer Natriumhydroxid-Lösung ( $c = 8\%$ ).

Im Folgenden sind die Chemikalien aufgelistet, welche im Rahmen dieser Dissertation verwendet wurden. Wurde die gleiche Substanz von verschiedenen Herstellern genutzt, so sind zu der jeweiligen Chemikalie mehrere Herkunfts- und Reinheitsangaben dargestellt.

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU, 99%, Alfa Aesar, Karlsruhe), Aceton (99,5%, BCD Chemie, Hamburg), Butylencarbonat (Jeffsol BC,  $\geq 99,8\%$ , Huntsman, Hamburg), Diethylether ( $>99\%$ , VWR, Darmstadt), Dimethylcarbonat ( $>99\%$ , Merck-Schuchardt, Hohenbrunn), Dimethylsulfoxid (DMSO,  $>99\%$ , Merck, Darmstadt;  $\geq 99,8\%$ , Roth, Karlsruhe), Dimethyl-2,2'-azobis(2-methylpropionat) (V-601, Wako Chemicals, Neuss) Dimethylsulfoxid deuteriert (DMSO-d<sub>6</sub>, 99,8%, Deutero, Kastellaun), Di-tert-butylperoxid (tBuOOH, zur Synthese,  $\geq 98\%$ , Merck, Darmstadt), Ethanol (96%, vergällt mit 1% Methylethylketon, BCD Chemie, Hamburg), Ethylacetat (technisch, BCD Chemie, Hamburg), Ethylencarbonat (EC, 98%, Merck-Schuchardt, Hohenbrunn), Glycerincarbonat (Jeffsol GC, 98,5%, Huntsman, Hamburg), Kaliumhydroxid (rein, Merck, Darmstadt), Polyethylenimin (Polymin G 100, PEI, NFA 50,3%, BASF, Ludwingshafen), Propylencarbonat (PC,  $\geq 99,7\%$ , Roth, Karlsruhe), Tetra-*N*-butylammoniumbromid (98+%, Alfa Aesar, Karlsruhe), Vinylethylencarbonat (VEC,  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich, Steinheim;  $>98\%$ , TCI Chemicals, Tokio).

## 5.2 Synthেসেব্রসchriften

Detallierte Beschreibungen der Synthেসেব্রসchriften sind in den beigefügten Publikationen aufgeführt. Im Folgenden sind daher nur allgemeine Beschreibungen dargestellt.

### Homogene Hydroxyalkylierung von Xylan mit cyclischen organischen Carbonaten

Die Vorgehensweise unterscheidet sich je nach gewähltem Xylan. Für OX wurde eine 10% (w/w) Lösung von Xylan in DMSO hergestellt. Diese wurde für 16 h bei 50 °C gerührt. Für BX wurden, aufgrund geringerer Löslichkeit, 5% (w/w) Xylan in DMSO gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 110 °C und anschließend für 16 h bei 50 °C gerührt. Im Falle von EX wurde eine 10% (w/w)-Lösung für 3 h bei 110 °C und anschließend für 16 h bei 80 °C gerührt. Für alle drei Xylane wurde die Lösung anschließend auf 100 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden Propylen-, Butylen-, Glycerin- respektive Vinylethylencarbonat zugegeben. Standardmäßig betrug das Verhältnis Carbonat:Xylan 10:1 (w/w). Wenn andere Mengenverhältnisse genutzt wurden, werden sie im Ergebnisteil separat angegeben. Je 1 g Xylan wurden 55 µL DBU hinzugegeben. Die Reaktion wurde bei 140, 160 oder 175 °C für unterschiedliche Zeiträume durchgeführt. Zum Beenden der Reaktion wurde die Temperaturquelle entfernt. Die Produkte wurden in einem großen Überschuss an Aceton (für PC, BC, GC) oder Ethylacetat (für VEC) ausgefällt und filtriert. Die Produkte wurden anschließend mehrfach mit dem Fällungsmittel gewaschen. Der letzte Waschschrift wurde mit Diethylether durchgeführt. Anschließend wurden die Derivate zunächst bei Raumtemperatur und Normaldruck und abschließend unter vermindertem Druck bei 40 °C getrocknet.

### Heterogene Hydroxyalkylierung von Xylan mit Propylencarbonat

Die heterogene Umsetzung wurde für OX mit PC durchgeführt. Xylan wurde bei Raumtemperatur in der zehnfachen Menge (w/w) PC suspendiert. Je 1 g Xylan wurden 55 µL DBU hinzugegeben. Die Reaktion wurde bei 140 oder 160 °C für unterschiedliche Zeiträume durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Aceton gewaschen. Der letzte Waschschrift wurde mit Diethylether durchgeführt. Anschließend wurden die Produkte zunächst unter Standardbedingungen und abschließend unter vermindertem Druck bei 40 °C getrocknet.

### Umesterung von diol-funktionalisiertem Xylan mit Dimethylcarbonat

Die Umsetzung fand in Anlehnung an die von *Kühnel* et al. (2018) präsentierte Methode statt. Durch die Hydroxyalkylierung von OX mit GC wurden diol-funktionalisierte Xylane (GC-OX) erhalten. GC-OX wurde in einem zehnfachen Überschuss DMSO (w/w) für 16 h bei 80 °C gelöst. Anschließend wurden je 1 g GC-OX 10 g Dimethylcarbonat (DMC) sowie 10 mg Kaliumcarbonat ( $K_2CO_3$ ) als Katalysator hinzugegeben. Die Reaktion wurde bei 80 °C für 3 - 5 h durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Ansätze in einem großen Überschuss Aceton ausgefällt und filtriert. Die Produkte wurden anschließend mehrfach mit Aceton gewaschen. Der letzte Waschschrift wurde mit Diethylether durchgeführt. Anschließend wurden die Derivate zunächst bei Raumtemperatur und Normaldruck und abschließend unter vermindertem Druck bei 40 °C getrocknet.

### Umsetzung von Haferspелzenxylan mit Dimethylcarbonat in KOH

Die Umsetzung findet in Anlehnung an die von *Khiari* et al. (2018) präsentierte Methode statt. Eine 30%ige ethanolische Kaliumhydroxid-Lösung wurde durch Lösen von 9 g festem Kaliumhydroxid (KOH) in 30 g Ethanol erhalten. Anschließend wurden 6 g Xylan suspendiert. Der Reaktionsansatz wurde für 2 h unter Standardbedingungen gerührt, um das Xylan zu imprägnieren. Anschließend wurde die Suspension für 6 h unter Rückfluss bei 78 °C umgesetzt. Nach Filtration wurde der Filterkuchen mit großen Mengen Ethanol und Aceton gewaschen. Der letzte Waschschrift wurde mit Diethylether durchgeführt. Anschließend wurden die Produkte (DMC-OX) zunächst unter Standardbedingungen und abschließend unter vermindertem Druck bei 40 °C getrocknet.

### Umsetzung von DMC-OX mit PEI

Es wurden 300 mg DMC-OX mit 3 g Polyethylenimin G 100 (PEI) vermischt. Das Gemisch wurde zunächst in einem geschlossenen System für 24 h bei 100 °C und anschließend in einem offenen System für 72 h bei 165 °C erhitzt. Dadurch wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

### Hydrolyse von hydroxyalkylierten Xylanen

Die hergestellten Xylanderivate wurden mittels einer einstufigen Schwefelsäurehydrolyse nach dem Verfahren von *Lorenz* et al. (2016) in die Monosaccharide gespalten.

### Herstellung von Gelen aus Hydroxyvinylethylxylan mit V-601

Mit VEC umgesetztes Xylan (HV-OX) wurde in DMSO gelöst. Die Konzentration wurde in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad der Derivate gewählt. Mit steigendem DS wurde eine geringere Konzentration des HV-OX in DMSO genutzt. Eine Lösung wurde durch Rühren bei 95 °C für 16 h erhalten. Zur Lösung wurden variable Mengen des Radikalstarters V-601 relativ zur Xylanmenge gegeben. Die Lösungen wurden in offenen Gefäßen bei einer Temperatur von 105 °C erhitzt bis entsprechende Gele erhalten wurden. Die benötigte Zeit war abhängig von DS und Radikalstartermenge.

### Herstellung von Gelen aus Hydroxyvinylethylxylan mit Di-tert-butylperoxid

Die HV-OX-Lösungen wurden analog zur Nutzung von V-601 präpariert. Zu den Lösungen wurden 20 – 25 µL tBuOOH gegeben. Die Lösungen wurden in verschlossenen Gefäßen bei einer Temperatur von 135 °C erhitzt, bis entsprechende Gele erhalten wurden. Die benötigte Zeit war abhängig von DS und Radikalstartermenge.

### Lösungsmittelaustausch der erhaltenen Gele

HV-OX-Gele wurden in DMSO hergestellt. Der anschließende Lösungsmittelaustausch wurde gegen Wasser oder Ethanol durchgeführt. Dazu wurden die erzeugten Gele in Überschüssen der entsprechenden Flüssigkeiten platziert. Der Austausch wurde täglich gegen frisches Lösungsmittel durchgeführt, bis keine Verfärbung des Lösungsmittels zu beobachten war. Der Austausch wurde entweder gegen 100% Ethanol oder Wasser oder gradientenweise gegen DMSO/Ethanol respektive DMSO/Wasser mit den Mischungsverhältnissen 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 oder 0/100 durchgeführt.

### 5.3 Analytische Methoden

#### Flüssig-NMR-Spektroskopie

Sämtliche Flüssig-NMR-spektroskopische Messungen wurden mit einem Bruker Avance III HD 400 MHz-Gerät und einem PA BBO 400S1 BBF-H-D-05 Z SP-Probenkopf durchgeführt. Für eindimensionale, quantitative  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden 80 – 100 mg der Probe in 1 mL DMSO- $d_6$  bei 80 °C gelöst. Des Weiteren wurden 6 mg (17,2  $\mu\text{mol}$ ) Chromacetylacetonat als Relaxationsmittel hinzugegeben. Die Spektren wurden mittels der *inverse-gated decoupling pulse sequence* (IGATED) aufgenommen. Die Parameter der Messungen betragen 20 000 *Scans* mit einer Akquisitionszeit von 1,4 s und einer Wartezeit zwischen den *Scans* von 2,5 s.

Zweidimensionale  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -*hetero nuclear single quantum correlation* (HSQC)-NMR-Spektren wurden bei 80 °C mit der *hsqcgpqh*-Pulssequenz erhalten. Die Parameter der Messungen betragen 4 000 Hz in die  $^1\text{H}$  (F2)- sowie 15 000 Hz in die  $^{13}\text{C}$  (F1)-Dimension. Insgesamt wurden 128 *Scans* aufgenommen. Diese teilen sich auf in 1 024 Datenpunkte mit einer Akquisitionszeit von 128 ms in der F2-Dimension sowie 256 Datenpunkte und einer Akquisitionszeit von 8,5 ms in der F1-Dimension.

#### HRMAS-NMR-Spektroskopie

Sämtliche HRMAS-NMR-spektroskopische Messungen wurden mit einem Bruker Avance III HD 400 MHz-Gerät und einem 4 mm HRMAS/1H/13C/79Br/15N/D Z-GRD B3188/0576-Probenkopf durchgeführt. Zur Präparation wurden 11 mg der Proben in 65  $\mu\text{L}$  DMSO- $d_6$  suspendiert, kurz mittels Schüttler (Eppendorf AG, Deutschland) geschüttelt und anschließend für 10 min ruhen gelassen, um eine Quellung zu erreichen. Da es bei HRMAS-NMR-Spektroskopie sehr wichtig ist, dass keine Luftblasen in der Probe sind, wurde diese für 2 min bei 3000 rpm zentrifugiert. Die Messungen wurden in einem 4 mm-Durchmesser Zirkoniumoxid-Rotor mit einem Füllungsvolumen von 50  $\mu\text{L}$  durchgeführt.

Eindimensionale, quantitative  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Messungen wurden mittels der IGATED-Methode bei 40 °C durch 20 000 *Scans* mit einer Akquisitionszeit von 1,4 s und einer Verzögerung zwischen den *Scans* von 2,5 s durchgeführt.

Zweidimensionale  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektren wurden bei 40 °C mit den gleichen Parametern wie bei der Flüssig-NMR-Spektroskopie aufgenommen.

### FTIR-Spektroskopie

Fouriertransformierte Infrarotspektren (FTIR-Spektren) wurden mit einem Bruker Vector 33 im Modus *attenuated total reflection* (ATR, abgeschwächte Totalreflexion) angefertigt. In einem Spektralbereich von  $3600 - 550 \text{ cm}^{-1}$  wurden 60 kumulative *Scans* mit einer Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$  zur Messung genutzt.

### Borat-Anionenaustauschchromatographie

Hydrolysate der Xylanderivate wurden mittels Borat-HPAEC (englisch *high performance anion exchange chromatography*) analysiert. Dies geschah nach dem Verfahren von Lorenz et al. (2016) mit einer Dionex Ultimate 3000 und dem Anionenaustauschgel MCL Gel CA08F (Mitsubishi Chemicals) in einer 5 x 120 mm-Säule (Omnifit).

### Massenspektrometrie

Je 1 mg der hydrolysierten Xylanderivate wurden in 1 mL deionisiertem Wasser und anschließend in 1 mL Acetonitril gelöst, um eine Konzentration von  $1 \mu\text{g/mL}$  einzustellen. Die Spektrogramme wurden auf einem Agilent 6224 ESI-TOF in Kopplung mit HPLC 1200 series gemessen. Die Messspezifikationen betragen: Gastemperatur  $325 \text{ }^\circ\text{C}$ , Flussrate des Trocknungsgases  $10 \text{ L/min}$ , Zerstäubergas  $15 \text{ psig}$ , VCap  $4000 \text{ V}$ , Fragmentierungsspannung  $200 \text{ V}$ , Skimmer  $65 \text{ V}$ , Oct 1 RF Vpp  $750 \text{ V}$ , Massenbereich  $110 - 3200 \text{ m/z}$ , Akquisitionsrate  $1,03 \text{ Spektren/s}$ . Die Direktinjektion wurde mit  $5 \mu\text{L}$  der Probe in einer Atmosphäre aus  $50/50/0,1$  Acetonitril/Wasser/Ameisensäure mit einer Flussrate von  $0,3 \mu\text{L/min}$  durchgeführt.

### Größenausschlusschromatographie

SEC-Messungen wurden nach dem Verfahren von Saake et al. (2001) mit GRAM Säulen ( $30, 1000, 3000 \text{ \AA}$ , jeweils  $8 \times 300 \text{ mm}$ , Polymer Standard Service) durchgeführt. Dabei wurden Lösungen mit einer Konzentration von  $5 \text{ mg/mL}$  über Filter mit einer Porengröße von  $0,45 \mu\text{m}$  (Chromafil RC-45/25) filtriert. Der lösliche Anteil wurde durch Konzentrationskalibrierung mit Xylopentaose bestimmt.

### Untersuchung der Wasserlöslichkeit

Wasserlöslichkeiten wurden in  $2 \text{ mL}$ -Eppendorfröhrchen durchgeführt. Die leeren Röhrchen wurden bei  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet und das Leergewicht bestimmt. Anschließend wurden  $75 \text{ mg}$  der Probe in  $1,5 \text{ mL}$  deionisiertem Wasser suspendiert,  $10 \text{ s}$  auf einem Vortexschüttler geschüttelt,  $10 \text{ min}$  im Ultraschallbad behandelt und anschließend bei  $900 \text{ rpm}$  für  $17 \text{ h}$  bei

25 °C geschüttelt. Im nächsten Schritt wurden die Proben für 10 min bei 10 000 u/min zentrifugiert und der Überstand abgetrennt. Der verbleibende Feststoff wurde für 16 h bei 105 °C getrocknet und anschließend gewogen.

#### Bestimmung der intrinsischen Viskositäten

Die intrinsischen Viskositäten von hydroxypropylierten Xylanen in DMSO wurden bei 25 °C mit einem Lauda PVS-1 Ubbelohde-Viskosimeter Typ I durchgeführt. Die Datenverarbeitung erfolgte mit dem Programm iVisc der Firma Lauda (Deutschland). Die kinematischen Viskositäten einer Verdünnungsreihe wurden in einer Dreifachbestimmung bei 25 °C ermittelt. Nach jedem Verdünnungsschritt wurde die Lösung für 20 min gerührt, um stabile Bedingungen zu erhalten. Die intrinsischen Viskositäten wurden durch Berechnung der spezifischen Viskositäten und anschließender Extrapolation der Polymerkonzentration  $c = 0$  bestimmt.

#### Rheologie

Rheologische Untersuchungen wurden mit einem TA Instruments AR 2000ex und der Software Advantage Software v5.8.2 durchgeführt.

Untersuchungen zur Bestimmung des scherratenabhängigen Verhaltens (sogenannte *steady-state* Messungen) wurden bei 25 °C unter Nutzung einer Kegel/Platte-Geometrie (Stahl, Durchmesser 60 mm, Winkel 2°, Trunkation 54 µm) mit 5%-Lösungen (w/w) von Xylanderivaten in DMSO durchgeführt. Dabei wurde die Scherrate von 0,1 bis 200 s<sup>-1</sup> variiert.

Oszillatorische Messungen zur Bestimmung des Polymerverhaltens gequollener Proben wurden mit 200 mg der Probe in 1,6 mL DMSO durchgeführt. Variationen der Dehnung und der Frequenz wurden bei 25 °C mit einer Platte/Platte-Geometrie (Stahl, Durchmesser 40 mm, Abstand beider Platten 600 µm) durchgeführt. Im Falle von Dehnungsvariationsmessungen wurde die Dehnung bei einer konstanten Frequenz von 10 Hz zwischen 0,1 und 100% variiert. Im Falle von Frequenzvariationsmessungen wurde die Dehnung konstant bei 0,1% gehalten und die Frequenz von 0,1 bis 100 Hz variiert.

Oszillatorische Messungen zur Beobachtung der radikalischen Quervernetzung (Gelbildung) wurden mit einer Platte/Platte-Geometrie (Stahl, Durchmesser 40 mm, Abstand beider Platten 600 µm) bei 90 beziehungsweise 100 °C mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Dehnung von

5% durchgeführt. Diese Parameter wurden konstant gehalten und die Entwicklung der rheologischen Module  $G'$  und  $G''$  in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

Die gebildeten Gele wurden hinsichtlich ihrer Geleigenschaften durch Veränderungen der Frequenz im Bereich von 0,1 – 100 Hz überprüft. Die Messungen fanden bei 25 °C und einer konstanten Dehnung von 5% mit einer Platte/Platte-Geometrie (Stahl, Durchmesser 40 mm, Abstand beider Platten 600 µm) statt.

#### Dynamische Differenzkalorimetrie

DSC-Messungen wurden mit einem *DSC<sup>3+</sup> Star System* der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Ungefähr 4 mg der Probe wurden in einen Aluminiumtiegel mit einem perforierten Deckel eingewogen und von 25 bis 220 °C mit einer Rate von 2 °C/min erwärmt.

## 6 Ergebnisteil

Die vorliegende Dissertation beruht auf den drei beigefügten Publikationen. Ergebnisse, die in diesen Publikationen beschrieben sind, werden im Rahmen dieses Kapitels in Kürze dargestellt. Zusätzlich werden im Folgenden auch Ergebnisse präsentiert, die nicht publiziert wurden.

### 6.1 Charakterisierung der verwendeten Xylane

Wie in Kapitel 4.1.1 dargestellt, unterscheiden sich Xylane in Abhängigkeit von ihren Substituenten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Xylane verwendet, um die Unterschiede der verschiedenen Xylantypen in Bezug auf Löslichkeit und Reaktivität zu untersuchen.

Die extrahierten Xylane wurden zunächst mittels Borat-HPAEC hinsichtlich ihrer Monosaccharidzusammensetzung und mittels SEC hinsichtlich ihrer Molmassenverteilung untersucht (Tabelle 6-1). Bezüglich der Zusammensetzung der Monosaccharide sind lediglich die in größeren Mengen vorkommenden Monomere Xylose, Arabinose sowie 4-MGA dargestellt. Etwaige Spuren von Rhamnose, Galactose oder Glucose können vernachlässigt werden. Der Xylosegehalt der jeweiligen Hemicellulosen wurde auf 100 normiert, um einen direkten Vergleich der Substituenten zu ermöglichen.

**Tab. 6-1:** Charakterisierung der im Rahmen dieser Dissertation verwendeten Xylane hinsichtlich Monosaccharidzusammensetzung, Kohlenhydrat- und Ligninanteil sowie Molmassenverteilung (OX - Haferspелzenxylan, BX - Buchenholzxytan, EX - Eukalyptuszellstoffxytan).

Xylan	Xylose : Arabinose : 4-MGA			$M_w$	$M_w/M_n$	Kohlenhydrate	Lignin
				[g/mol]		[%]	[%]
<b>OX</b>	100	5,6	2,6	24 900	2,0	94,5	5,4
<b>BX</b>	100	-	6,8	17 600	1,6	98,9	1,1
<b>EX</b>	100	-	-	16 100	1,6	98,8	1,2

Basierend auf den dargestellten Daten kann OX der Klasse der Arabinoxylane, BX der Klasse der Glucuronoxylane und EX der Klasse der Homoxylane zugeordnet werden. Für EX ist die Abwesenheit von Seitenkettensubstituenten auf den Gewinnungsprozess zurückzuführen. EX

---

wird aus einem Eukalyptus-Sulfatzellstoff extrahiert. Die intensiven Bedingungen während des Sulfataufschlusses bewirken den Verlust der Seitenketten.

Der Lignin- und der Kohlenhydratgehalt wurden jeweils auf 100% normiert. Das meiste Lignin kann in OX gefunden werden. Dies lässt sich damit begründen, dass die Isolierung von Xylan aus Haferspelzen ohne eine vorgeschaltete Delignifizierung durchgeführt wird. Diese einfachere und schonendere Extraktion führt zu einem höheren Gesamtligningehalt und bewirkt einen geringeren Abbau der Xylanketten. So ist die molare Masse von OX signifikant höher als die der anderen Xylane. Dies bedingt des Weiteren auch die hohe Dispersität von OX. Durch intensivere Extraktionsbedingungen werden Xylane mit einheitlicheren Molmassen erhalten.

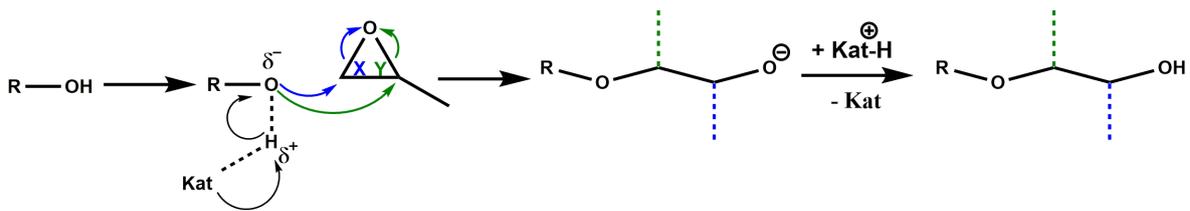
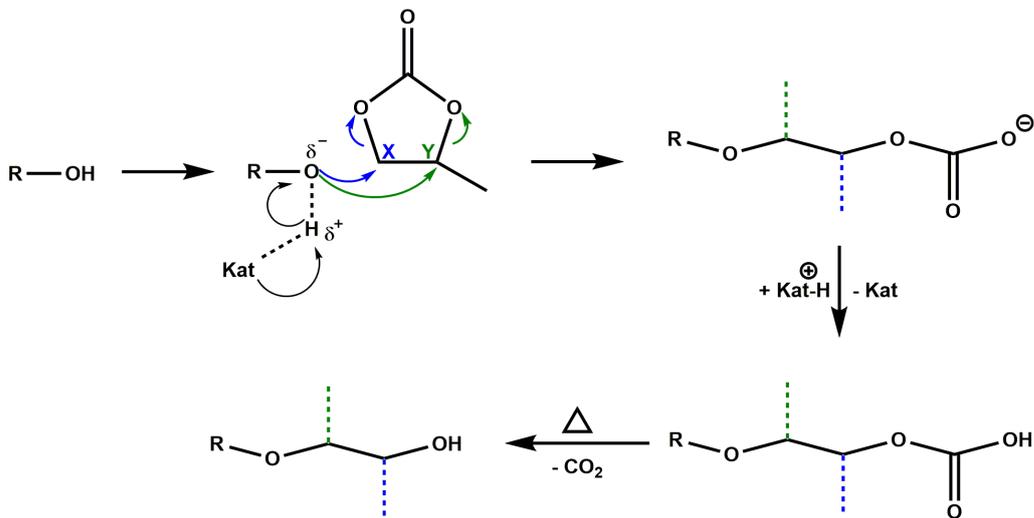
## 6.2 Hydroxyalkylierung von Xylan mit Propylencarbonat

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Umsetzung von Xylan mit Propylencarbonat (PC) untersucht. PC ist eine einfach zu handhabende Substanz, welche kommerziell in großen Mengen zu einem akzeptablen Preis erhältlich ist. Da die Umsetzung von Xylanen mit COCs bisher nur in sehr geringem Maße erforscht wurde, ist es notwendig, zunächst ein umfassendes Verständnis der Reaktionsführung und der anschließenden Aufarbeitung der Produkte zu gewinnen. Außerdem ist es wichtig, analytische Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung hydroxyalkylierter Xylane auf Basis von COCs zu entwickeln. Die Entwicklung und Erprobung der notwendigen Techniken sollte zunächst durch die Umsetzung von Xylan mit PC erfolgen.

### 6.2.1 Reaktionsmechanismen der Hydroxyalkylierung

In der Literatur werden die Begriffe Oxy- und Hydroxyalkylierung synonym für die gleiche Reaktion genutzt. Die Nutzung des Begriffs Oxyalkylierung bezieht sich darauf, dass im Rahmen der Reaktion stöchiometrisch ein Alkylrest und ein Sauerstoffatom hinzugefügt werden. Der Begriff der Hydroxyalkylierung hingegen weist auf die Tatsache hin, dass ein Alkylrest mit einer Hydroxygruppe in das Molekül eingebracht wird.

COCs sollen als Epoxidsubstitute eingesetzt werden. Die Reaktionsmechanismen der Hydroxyalkylierung mit COCs und mit Epoxiden sind in wesentlichen Teilen gleich (Abbildung 6-1). Bei dem Mechanismus handelt es sich um eine bimolekulare nucleophile Substitution ( $S_N2$ ).

**(A) Hydroxyalkylierung mit Epoxid****(B) Hydroxyalkylierung mit cyclischem organischen Carbonat**

**Abb. 6-1:** Reaktionsmechanismen der Hydroxyalkylierung von Hydroxygruppen mit (A) Propylenoxid und (B) Propylencarbonat.

Da Xylan über aliphatische OH-Gruppen verfügt, kommt es durch den basischen Katalysator lediglich zu einer Depolarisierung, da die Deprotonierbarkeit von nicht-phenolischen Hydroxylen wesentlich niedriger ist und den Einsatz deutlich stärkerer Basen benötigt. Der Sauerstoff hat durch die Depolarisierung eine negative Partiaalladung und greift den Ring des Epoxids beziehungsweise des COCs nucleophil an. Dadurch kommt es zu einer Ringöffnung. Im Falle des Epoxids ist die Reaktion nach anschließender Reprotonierung abgeschlossen. Bei Einsatz von COCs wird ein epoxidanalogenes Produkt durch eine darauffolgende Decarboxylierung erhalten, welche eine hohe Temperatur erfordert. Wie dargestellt, kann der nucleophile Angriff sowohl an der Position X als auch Y des Ringes erfolgen. Dies ist von der Beschaffenheit des Rests an der Position Y abhängig. Zum einen stellt dieser eine sterische Hinderung dar, wodurch die nicht-substituierte Position bevorzugt wird. Je nach funktioneller Gruppe bedingt diese allerdings auch elektronische Effekte. Alkylreste wie bei PC oder BC resultieren in einem +I-Effekt, wodurch die Elektronendichte an der Position Y erhöht wird. Dies verringert die Elektrophilie und macht einen nucleophilen Angriff an dieser Position unwahrscheinlicher. Bei GC hingegen sorgt der -I-Effekt der Hydroxygruppe für eine erhöhte Elektrophilie, wodurch die sterische Hinderung partiell ausgeglichen werden kann. Neben

dem Einfluss des Rests auf die Position des nucleophilen Angriffs hat dieser einen gleichgerichteten Einfluss auf die Reaktivität des Carbonats an sich. *Kühnel et al. (2017b)* stellten an Lignin für die Reihenfolge der Reaktivität der Carbonate  $EC > GC > PC > BC$  fest. Diese Reihenfolge ist im Einklang mit der zuvor dargestellten Erklärung.

Im Falle des COCs ist es auch denkbar, dass der nucleophile Angriff des depolarisierten Sauerstoffs am Carbonylkohlenstoff des Carbonattrings erfolgt. Dies ist zunächst naheliegend, da dieses Kohlenstoffatom durch drei Sauerstoffatome als Bindungspartner sehr elektrophil ist. Diese Reaktion findet auch statt, ist allerdings reversibel, während der Angriff an den Positionen X und Y zu einer irreversiblen Veretherung führt, wodurch nach einem bestimmten Zeitraum alle Produkte nur noch als Ether vorliegen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass hohe Temperaturen und alkalische Katalysatoren zu einer starken Präferenz der Veretherungsreaktion führen (*Rokicki & Kowalczyk 2000; Tomczyk et al. 2012*).

### 6.2.2 Homogene Hydroxyalkylierung von Xylan mit Propylencarbonat

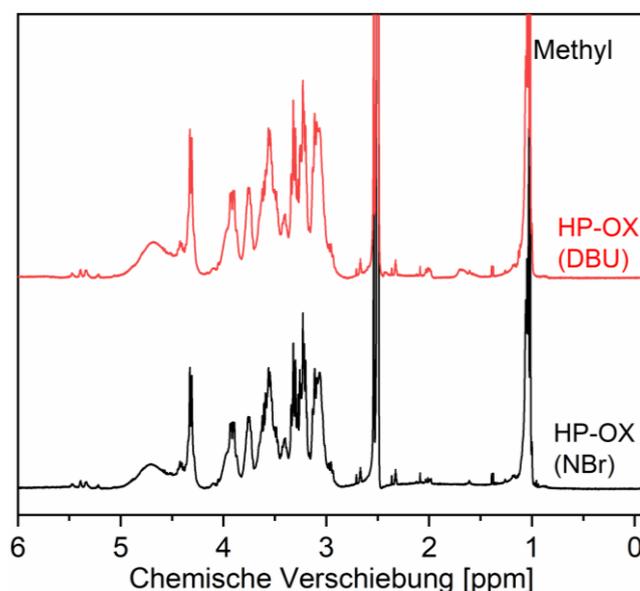
Obleich COCs grundsätzlich in der Lage sind, eine Vielzahl an Substanzen zu lösen, unter anderem Tannin oder Lignin (vergleiche Kapitel 4.2.3), trifft dies nicht auf Xylan zu. Da eine homogene Reaktionsführung allerdings als erstrebenswert gilt, ist der Einsatz eines zusätzlichen Lösungsmittels notwendig. Durch Untersuchungen an OX konnten drei potentielle Lösungsmittel für die Hemicellulose identifiziert werden: DMSO, DMF und Pyridin. Sowohl DMF als auch Pyridin sind toxikologisch bedenklich. Pyridin siedet zudem bei 115 °C. Diese Temperatur ist zu niedrig, um sie in Kombination mit COCs zu nutzen, da die benötigte Decarboxylierung erst bei höheren Temperaturen in nennenswertem Maße auftritt. Das geeignetste Lösungsmittel ist DMSO, da es erst bei 189 °C siedet, einen niedrigen Dampfdruck besitzt und eine niedrige Toxizität aufweist.

Um einen einheitlichen Lösungszustand des Xylans vor Zugabe der Modifikationsreagenzien zu gewährleisten, wurden sämtliche Xylane zuvor für mindestens 16 h bei erhöhten Temperaturen gelöst. OX zeigte hierbei die beste Löslichkeit bei Konzentrationen von 10% (w/w) Xylan und einer Temperatur von 50 °C in DMSO. EX konnte in der gleichen Konzentration gelöst werden. Allerdings war es notwendig, die Suspension zunächst für 3 h bei 110 °C zu rühren. Dies kann mutmaßlich auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass es sich bei EX um ein Homoxylan handelt. Das Fehlen der Seitenketten erleichtert die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch die Löslichkeit herabgesetzt wird. Durch die intensivere Temperatur konnten diese Strukturen aufgebrochen werden. Überraschenderweise zeigte BX die niedrigste Löslichkeit in DMSO. Für dieses Xylan konnten Lösungen nur mit Konzentrationen von 5% (w/w) hergestellt werden. Für dieses Phänomen konnten bisher keine Lösungsansätze entwickelt werden.

Die ersten Versuche zur Hydroxyalkylierung von Xylan wurden mit PC in DMSO durchgeführt. Als Katalysatoren wurden sowohl Tetra-*N*-butylammoniumbromid (NBr) als auch 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) genutzt. NBr wurde bereits in der ersten Veröffentlichung zur Hydroxyalkylierung von Kohlenhydraten mit COCs genutzt (Pope 1984), DBU ist ein weit verbreiteter Katalysator für nucleophile Reaktionen. Reaktionen unter gleichen Bedingungen wurden mit beiden Katalysatoren bei 160 °C durchgeführt. Als Fällungsmittel für die Produkte ergab Aceton die besten Ergebnisse, allerdings waren sehr große Mengen an Aceton notwendig. So wurden für 1 g eingesetztes Xylan nach Beendigung der Reaktion 350 mL Aceton genutzt. Diese Beobachtung stimmt mit dem in Kapitel 4.1.3.2.4 dargestellten Bericht von *Pohjanlehto et al.* (2011) überein. Während der Filtration zeigten

die Produkte Tendenzen zur Agglomeration. Daher ist es notwendig, diese Agglomerationen im Filtrationsprozess manuell zu unterbinden.

Die wichtigste und meistgenutzte analytische Methode zur qualitativen und quantitativen Untersuchung von Polysaccharidderivaten ist die NMR-Spektroskopie. Die einfachste und schnellste Variante ist hierbei die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. Diese Methode wurde genutzt, um den Einfluss der beiden Katalysatoren NBr und DBU zu vergleichen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Hydroxypropylxylane aus Haferspelzenxylan (HP-OX) für die Umsetzung bei 160 °C für 60 min sind in Abbildung 6-2 dargestellt.



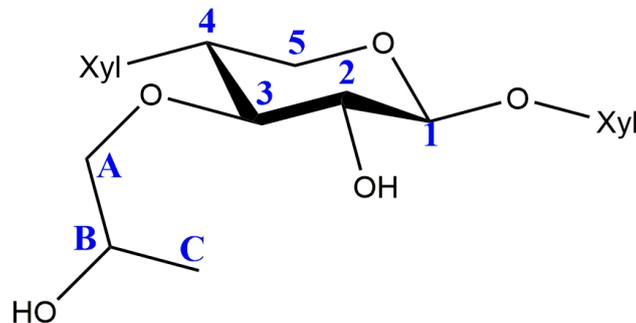
**Abb. 6-2:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von HP-OX, umgesetzt mit den Katalysatoren DBU und NBr (160 °C, 60 min).

Die Spektren zeigen eine sehr große Übereinstimmung. Daraus kann abgeleitet werden, dass beide Katalysatoren den gleichen Einfluss auf die Reaktion von PC mit OX haben. DBU ist bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit, während NBr ein Feststoff ist. Da dies eine einfachere Handhabung von DBU ermöglicht, wurde dieses für weitere Arbeiten als Katalysator ausgewählt.

Bei einer chemischen Verschiebung von 1,0 ppm kann das Signal der Methylgruppen des Hydroxypropylrests identifiziert werden. Dies ist ein qualitativer Nachweis des Erfolgs der Reaktion zwischen OX und PC. Die Integration dieses Signals in beiden Spektren ergibt ähnliche Werte (DBU: 1,77; NBr: 1,96 – Normierung durch Wasserstoff H-1, 4,3 ppm). Da die Methylgruppen drei Wasserstoffatome beinhaltet, ist eine anschließende Division der erhaltenen Werte durch drei notwendig.

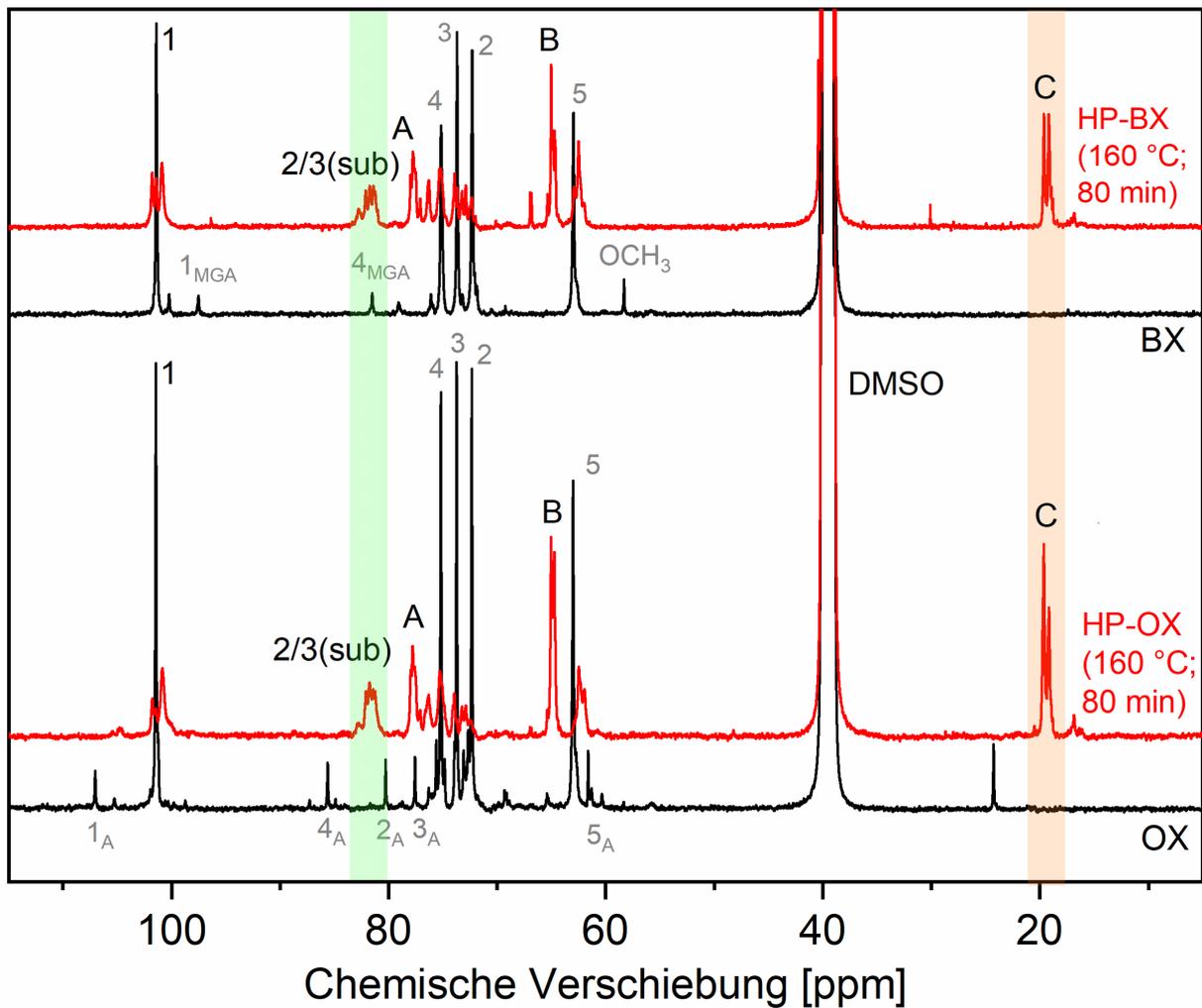
Aus den dargestellten Spektren wird ersichtlich, dass es im Bereich 3 – 5 ppm eine sehr große Überlappung der Signale gibt. Zusätzlich ist keine Basislinienseparation möglich. Aus diesen Gründen sind Protonen-NMR-Spektren für die quantitative Analyse von Xylanderivaten nur bedingt geeignet.

Wesentlich aussagefähigere Spektren für Hydroxypropylxylane können unter Nutzung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie erhalten werden. Dies geht allerdings mit wesentlich längeren Messzeiten von 15 – 20 Stunden einher. Sofern nicht anderweitig angemerkt, sind im weiteren Verlauf dieser Dissertation sämtliche eindimensionale NMR-Spektren durch Messung des Kohlenstoffisotops  $^{13}\text{C}$  angefertigt worden. In sämtlichen Spektren von HP-OX wird eine einheitliche Bezeichnung der Signale verwendet. Um diese einzuführen, sind in Abbildung 6-3 die Bezeichnungen der Kohlenstoffatome einer Hydroxypropylxylose-Einheit dargestellt.



**Abb. 6-3:** Hydroxypropylxylose mit Substitution der Hydroxygruppe an C-3. Eine Substitution an C-2 oder eine Doppelsubstitution beider Hydroxygruppen ist ebenfalls möglich.

Basierend auf diesen Vorversuchen wurden OX und BX mit PC umgesetzt. Dabei wurde der Einfluss der Parameter Temperatur, Zeit, PC-Menge und Katalysatormenge untersucht und mittels quantitativer IGATED- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 6-4). Sämtliche in dieser Arbeit präsentierten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden als quantitative Spektren mit der IGATED-Methode aufgenommen. Daher wird im Folgenden auf die spezifische Erwähnung verzichtet.



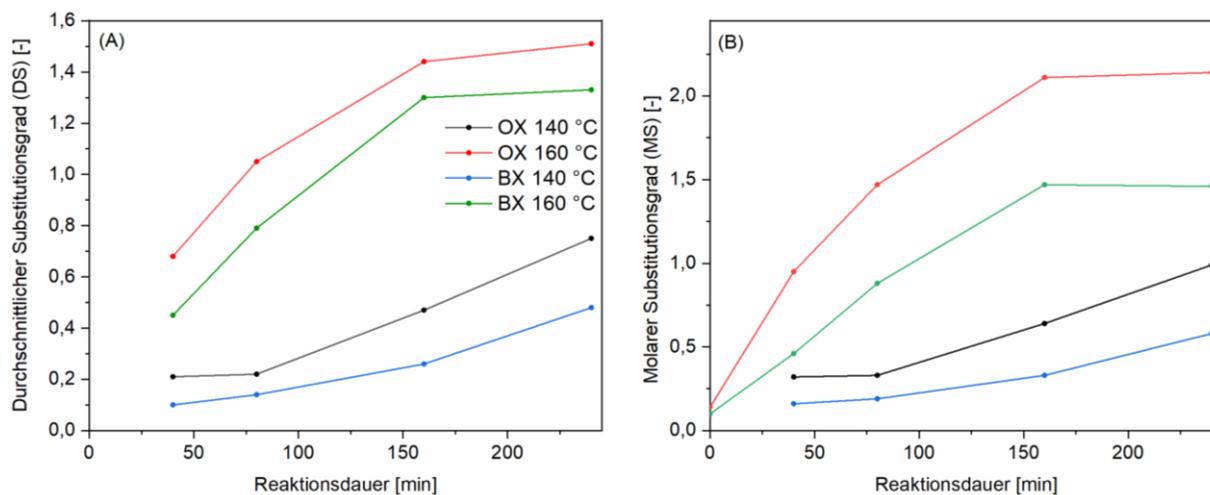
**Abb. 6-4:** Quantitative IGATED- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von OX, BX, HP-OX und HP-BX (160 °C, 80 min). Mit schwarzer Schrift bezeichnete Signale zeigen den Erfolg der Reaktion. Die Indices A und MGA beziehen sich auf Arabinose und 4-Methylglucuronsäure, die als Seitenkettensubstituenten in den nativen Xylanen vorkommen. Die farbigen Markierungen zeigen die relevanten Signale zur Bestimmung des DS (grün) sowie MS (orange). (Nach Akil et al. (2016a); geringfügig verändert)

Anhand der dargestellten Spektren kann der Erfolg der Hydroxyalkylierung von Xylan mit PC bestätigt werden. Die Signale A, B und C können dem Hydroxypropylrest zugeordnet werden. Das anomere Kohlenstoffatom C-1 zeigt eine Aufspaltung. Diese resultiert aus der Tatsache, dass an einigen Xyloseeinheiten die Hydroxygruppe am benachbarten C-2 derivatisiert wurde. Dies führt zu einer Veränderung der chemischen Verschiebung des anomeren Kohlenstoffs im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Des Weiteren kann ein breites Signal im Bereich 85 – 80 ppm beobachtet werden, welches nicht in den nativen Spektren vorhanden ist. Dieses Signal stammt von den Kohlenstoffen C-2 und C-3, nachdem deren jeweilige OH-Gruppe verethert wurde.

Weiterhin ist zu sehen, dass die Signale der Seitenketten Arabinose und 4-MGA durch die Derivatisierung verschwinden. Diese Beobachtung konnte für OX von Lorenz et al. (2017a) darauf zurückgeführt werden, dass Arabinose schneller als Xylose mit PC reagiert. Dies liegt vor allem an der Tatsache, dass Arabinose eine Seitenkette und damit sterisch leichter zugänglich ist. Dadurch liegen in den Produkten nur noch wenige Hydroxygruppen unverändert vor, wodurch das Signal der zugehörigen Kohlenstoffatome nicht mehr intensiv genug ist, um im Rauschen differenziert werden zu können. Nach der Modifizierung der Hydroxygruppen entstehen Ether. Deren Signale sind wahrscheinlich Bestandteil des breiten Signals 2/3(sub).

Neben der qualitativen Betrachtung erlaubt die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie auch die quantitative Analyse hinsichtlich der Substitutionsmuster der derivatisierten Hemicellulosen, da sämtliche relevanten Signale basisliniensepariert sind. Der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) ist proportional zu der Zahl der substituierten OH-Gruppen der Kohlenstoffe C-2 und C-3 (Signal 2/3(sub)). Der molare Substitutionsgrad (MS) ist proportional zur Anzahl der Methylgruppen (Signal C). Zur Normierung werden beide Integrale in Relation zum Integral des Kohlenstoffs C-1 gesetzt. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad der Seitenkette  $\text{DP}_{\text{Seite}}$ , der die Homopolymerisation des PC quantifiziert, kann durch das Verhältnis MS/DS bestimmt werden.

Es wurden verschiedene Hydroxypropylxylane aus OX und BX mit PC hergestellt. Die Umsetzungen wurden jeweils bei 140 und 160 °C für 0, 40, 80, 160 und 240 min durchgeführt. Dabei bedeutet eine Zeit von 0 min, dass die Reaktion beendet wurde, nachdem die Zieltemperatur erreicht wurde. In Abbildung 6-5 sind die mittels Integration erhaltenen und berechneten DS- und MS-Werte der jeweiligen Proben dargestellt.



**Abb. 6-5:** Werte für den (A) DS und (B) MS von HP-OX und HP-BX nach Synthese bei 140 und 160 °C für verschiedene Reaktionsdauern.

Die entwickelte Methode der Hydroxyalkylierung von Xylanen mit PC ist geeignet, Hydroxypropylxylane mit einem DS im Bereich von 0,1 - 1,5 herzustellen. Durch Anpassung von Reaktionszeit und Reaktionstemperatur können somit Xylane je nach potentielltem Anwendungsgebiet mit einem breiten DS-Bereich erhalten werden.

Für beide Xylane haben sowohl Temperatur als auch Reaktionszeit einen positiven Einfluss auf DS und MS. Hierbei ist der Einfluss der Temperatur wesentlich größer. Dies ist auf die Decarboxylierungsreaktion zurückzuführen, für die eine hohe Temperatur benötigt wird. Darüber hinaus ist zu beobachten, dass OX, verglichen mit BX, unter allen Bedingungen höhere Werte für DS und MS zeigt. Dies kann folgende Ursachen haben: (1) Für die Synthese von HP-OX wurden 10% Xylan in DMSO (w/w) genutzt, für HP-BX hingegen nur 5%. Durch die geringere Konzentration ist eine Reaktion zwischen BX und PC daher im Rahmen der Stoßtheorie unwahrscheinlicher. (2) Für BX wurden 5%-Lösungen aufgrund der niedrigeren Löslichkeiten gewählt. Dies kann auf einen grundsätzlich schlechteren Lösungszustand von BX hindeuten, was zu einer schlechteren Umsetzbarkeit führen kann. (3) OX hat einen hohen Arabinosegehalt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Lorenz et al. (2017a) wird Arabinose schneller umgesetzt und führt somit zu höheren Substitutionswerten für OX.

Durch Division des MS durch den DS wird der Wert für die durchschnittliche Länge der Seitenkette als Resultat der Homopolymerisation  $DP_{\text{Seite}}$  bestimmt. Für alle hergestellten Proben liegen diese Werte im Bereich 1,1 – 1,6. Dies bedeutet, dass das

Seitenkettenwachstum unter homogenen Bedingungen eine Nebenreaktion ist, die, verglichen mit der Hydroxyalkylierung der nativen Hydroxygruppen, langsamer abläuft.

Der Einfluss der eingesetzten Mengen an PC und DBU wurde im Rahmen der Hydroxyalkylierung von OX bei 160 °C für 80 min untersucht (Tabelle 6-2).

**Tab. 6-2:** Auswirkung der Variation der Menge an PC und DBU auf DS, MS und DP<sub>Seite</sub> von HP-OX (160 °C, 80 min).

<b>Probe</b>	<b>DS</b>	<b>MS</b>	<b>DP<sub>Seite</sub></b>
PC:Xylan 10:1, 55 µL DBU	1,11	1,47	1,32
PC:Xylan <b>15:1</b> , 55 µL DBU	1,26	1,90	1,51
PC:Xylan <b>5:1</b> , 55 µL DBU	0,74	1,00	1,35
PC:Xylan 10:1, <b>100 µL</b> DBU	1,19	1,63	1,37
PC:Xylan 10:1, <b>55 µL</b> DBU	1,04	1,42	1,34

Die Menge an PC hat einen merklichen Einfluss auf die Substitutionsgrade der Produkte. Eine Erhöhung der PC-Menge wirkt sich grundsätzlich positiv auf den DS aus. Allerdings sind der einsetzbaren Menge des Carbonats natürliche Grenzen gesetzt, da ab einem gewissen Überschuss das Xylan ausfällt und somit keine homogene Reaktionsführung mehr gegeben ist. Der Einfluss des Katalysators kann hingegen vernachlässigt werden. Eine Verringerung der DBU-Menge hat keinen Einfluss auf die Substitution, eine Erhöhung erhöht den ermittelten DS nur geringfügig. Die beschriebenen Einflüsse von Temperatur und Katalysatormenge auf den Substitutionsgrad können ebenfalls für den MS beobachtet werden.

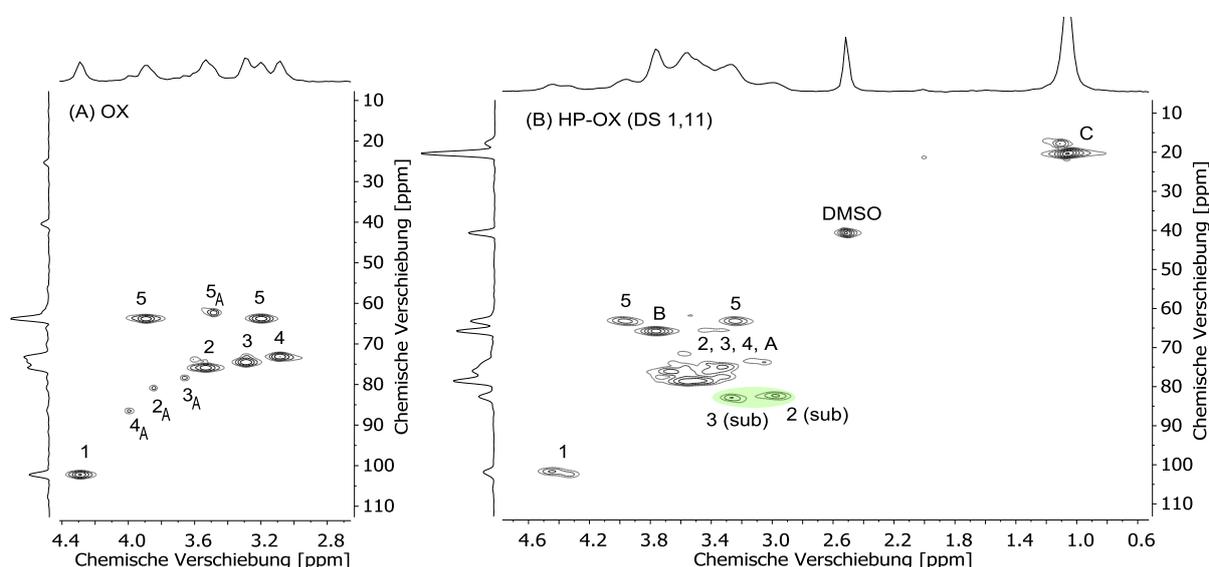
Xylan aus Eukalyptuszellstoff wurde erst zu einem späteren Zeitpunkt in die Untersuchungen einbezogen. Aus diesem Grund wurde der Vergleich der Reaktivität von EX mit OX und BX nachträglich durchgeführt. In Tabelle 6-3 sind die Werte für DS, MS und DP<sub>Seite</sub> für die homogene Hydroxyalkylierung mit PC aller drei Xylane dargestellt. Als Reaktionsbedingungen wurden 140 °C, 240 min sowie 160 °C, 80 min gewählt, da diese zu mittleren bis hohen Substitutionsgraden führen.

**Tab. 6-3:** Vergleich der Reaktivitäten von OX, BX und EX mit PC hinsichtlich DS, MS und DP<sub>Seite</sub>.

Temperatur- Zeit	HP-OX			HP-BX			HP-EX		
	DS	MS	DP <sub>Seite</sub>	DS	MS	DP <sub>Seite</sub>	DS	MS	DP <sub>Seite</sub>
<b>140-240</b>	0,75	0,99	1,32	0,48	0,58	1,21	0,65	0,91	1,40
<b>160-80</b>	1,11	1,47	1,32	0,79	0,88	1,08	0,85	1,21	1,42

Auch im Vergleich aller drei Xylantypen zeigt OX die höchste Reaktivität. Bei 140 °C ist EX etwas reaktiver als BX, während beide Xylane bei 160 °C sehr ähnliche Werte für die Substitution aufweisen. Wie bereits dargestellt, zeigten *Lorenz et al. (2017a)* die Rolle der Arabinose im Rahmen der Hydroxyalkylierung. Da sowohl EX als auch BX keine Arabinose enthalten, könnte dies eine naheliegende Erklärung für die niedrigere Reaktivität sein. Zusätzlich zeigen EX als auch BX eine schlechtere Löslichkeit als OX. Daher könnte auch der Lösungszustand des jeweiligen Xylans zu der unterschiedlichen Reaktivität beitragen.

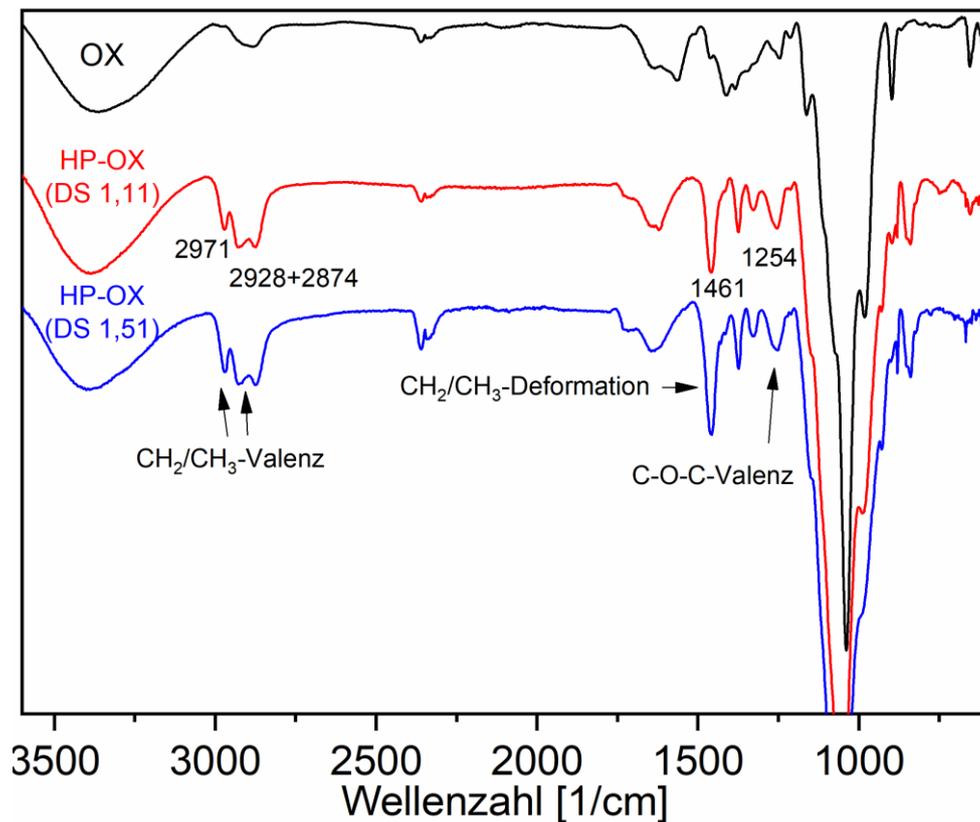
Im Rahmen weitergehender analytischer Untersuchungen wurden die hergestellten Derivate mittels zweidimensionaler HSQC-NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 6-6).

**Abb. 6-6:** HSQC-NMR-Spektren von (A) OX und (B) HP-OX (DS 1,11). (Nach *Akil et al. (2016a)*; geringfügig verändert)

Auch mithilfe der zweidimensionalen HSQC-NMR-Spektren kann der Erfolg der Reaktion bestätigt werden. Das HSQC-NMR-Spektrum von HP-BX stimmt mit dem dargestellten Spektrum von HP-OX überein. Der besondere Vorteil der zweidimensionalen Methode liegt

in der Aufspaltung der Signale der Kohlenstoffe C-2 und C-3 nach Substitution der Hydroxygruppen (siehe Markierung in Abbildung 6-6). Im eindimensionalen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (vergleiche Abbildung 6-4) überlappen diese beiden Signale. Verglichen mit eindimensionalen NMR-Spektren ist die Integration von HSQC-NMR-Spektren jedoch ungenauer. Dennoch ist sie für eine qualitative Einschätzung der Substitutionsverhältnisse geeignet. Die Integration zeigt für OX ein Verhältnis von 1,4:1 für C-2:C-3 und für BX ein Verhältnis von 1,3:1. Dies zeigt, dass die Hydroxyalkylierung der Hydroxygruppe an C-2 gegenüber C-3 bevorzugt wird. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen der generell höheren Reaktivität der OH-Gruppe an C-2 gegenüber C-3.

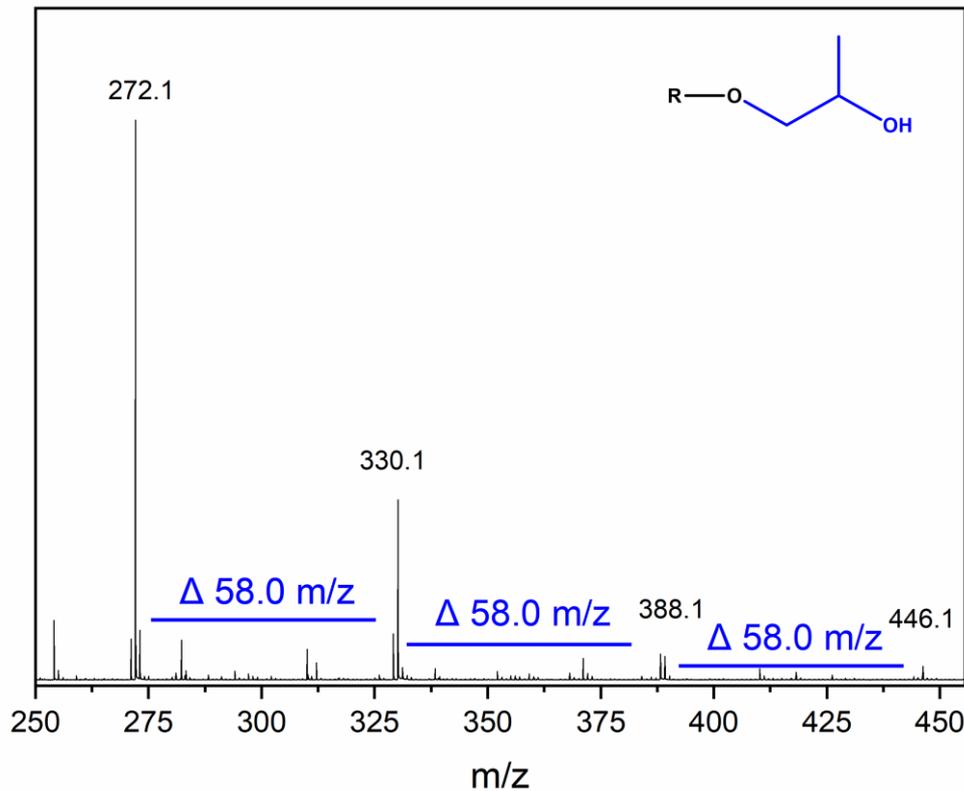
Ein grundsätzliches Ziel der Nutzung von COCs liegt in der Substitution von Epoxiden. Damit dies möglich ist, muss während der Hydroxyalkylierung eine Decarboxylierung stattfinden. Die Tatsache, dass in den NMR-Spektren keine Signale zu finden sind, welche auf eine Carbonylbande hindeuten, sowie die Beobachtung, dass höhere Temperaturen die Substitutionsgrade signifikant erhöhen, deuten darauf hin, dass eine entsprechende Decarboxylierung stattfindet. Eine besonders geeignete Methode für den Nachweis von Carbonylgruppen ist die FTIR-Spektroskopie, da diese gegenüber C=O-Bindungen sehr sensitiv ist. In Abbildung 6-7 sind FTIR-Spektren von nativem und derivatisiertem Xylan dargestellt.



**Abb. 6-7:** FTIR-Spektren von OX und HP-OX (DS = 1,11; 1,51) inklusive Zuordnung der relevanten Signale. (Nach Akil et al. (2016a); geringfügig verändert)

Im Bereich  $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  können keine Signale beobachtet werden. Dies ist der Bereich, in dem C=O-Bindungen charakteristisch auftreten. Daraus kann geschlossen werden, dass die Decarboxylierung während der Hydroxypropylierung vollständig abläuft. PC ist als Substitut für Propylenoxid zur Herstellung von Hydroxypropylxylanen geeignet. Des Weiteren kann auch mittels FTIR-Spektren der grundsätzliche Erfolg der Reaktion nachgewiesen werden. Die in der Abbildung markierten Banden sind charakteristisch für die durch Hydroxypropylierung entstehenden Strukturen.

Weiterhin kann der Erfolg der Reaktion durch massenspektrometrische Messungen bestätigt werden. Das MS-Diagramm von HP-OX ( $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , 80 min) ist in Abbildung 6-8 dargestellt. Es wurde aufgenommen, nachdem das derivatisierte Xylan zunächst hydrolysiert und nach der Methode von Lorenz et al. (2016) reaktiv aminierte wurde. Durch diesen Schritt kann die Ionisierbarkeit der Probe signifikant erhöht werden. Die Derivatisierung mit Anthranilsäure erklärt die erhöhte molare Masse der reaktiv aminierte Xylose, dargestellt im Basispeak bei  $272,1 \text{ m/z}$ .

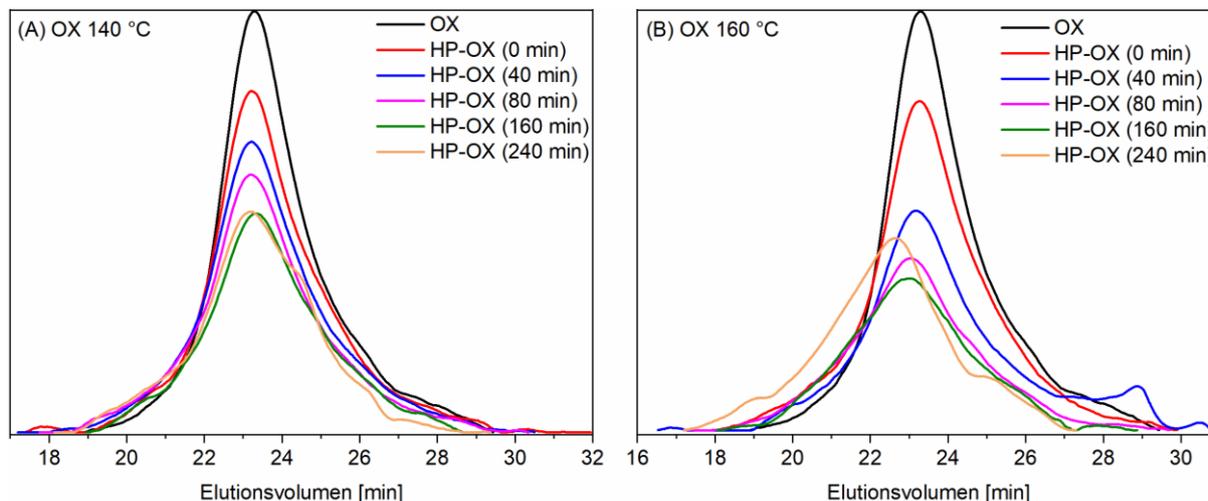


**Abb. 6-8:** Massenspektrogramm von reaktiv aminierter Hydroxypropylxylose. Der dargestellte Hydroxypropylrest hat eine molare Masse von 58 g/mol. (Nach Akil et al. (2016a); geringfügig verändert)

Auch mithilfe des Massenspektrogramms kann der Erfolg der Reaktion bestätigt werden. Die molare Masse des Hydroxypropylrests beträgt  $M = 58,0$  g/mol. Im Spektrogramm der untersuchten reaktiv aminierten Hydroxypropylxylose können mehrere Signale mit exakt dieser  $m/z$ -Differenz gefunden werden. Diese Signale bestätigen außerdem eine Mehrfachsubstitution. Für die dargestellte reaktiv aminierte Hydroxypropylxylose können bis zu drei HP-Reste detektiert werden. Da Xylose über zwei freie Hydroxygruppen verfügt, muss es zu einer Homopolymerisation entlang der Seitenkette gekommen sein.

Weiterhin wurden die Proben mittels SEC charakterisiert, um den Einfluss der Reaktion auf die Molmassenverteilungen zu untersuchen. Es ist zu erwarten, dass die Derivatisierung die Molmasse erhöht. Hierbei zeigten sich jedoch Probleme hinsichtlich der Löslichkeit der Derivate in DMSO:Wasser 9:1. Dies galt im Besonderen für HP-BX. Hieraus ergaben sich niedrige Wiederfindungsraten. Für HP-BX lagen diese im Bereich 40 – 65%. Diese Werte sind für eine aussagekräftige Analyse zu niedrig, da es naheliegend scheint, dass bestimmte Molmassenfaktionen verloren gehen. Für HP-OX war die Löslichkeit besser. Dennoch wurden auch hier deutliche Verluste in den Wiedergewinnungsraten beobachtet. Aus diesen

Gründen wurde die Analyse mittels SEC lediglich zum qualitativen Vergleich von HP-OX genutzt (Abbildung 6-9).

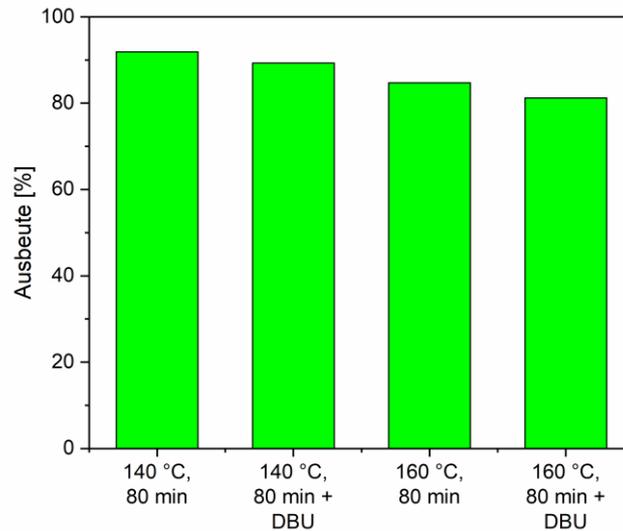


**Abb. 6-9:** SEC-Diagramme von OX und HP-OX in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und -zeit. (A) Bei 140 °C hergestellte Derivate; (B) Bei 160 °C hergestellte Derivate. (Nach Akil et al. (2016a); geringfügig verändert)

Die Kurven von HP-OX, das bei 140 °C hergestellt wurde, zeigen lediglich geringfügige Veränderungen mit steigender Reaktionsdauer. Nur unter den intensivsten Bedingungen (140 °C, 240 min) kommt es zu einer leichten Verschiebung zu geringeren Elutionsvolumina, was auf eine Erhöhung der Molmasse hinweist. Dies ist in Einklang mit den zuvor präsentierten Ergebnissen, welche für Reaktionen bei 140 °C niedrige Substitutionsgrade zeigen.

Für die Produkte der Derivatisierung bei 160 °C sind deutlichere Verschiebungen zu niedrigeren Elutionsvolumina zu erkennen, wodurch deutlich erhöhte Molmassen bestätigt werden können. Anhand der SEC-Kurven können keine signifikanten Abbaureaktionen beobachtet werden, da es auch bei intensiveren Bedingungen nicht zur Ausbildung von deutlichen Signalen im Bereich hoher Elutionsvolumina kommt, welche die Gegenwart niedermolekularer Verbindungen anzeigen würden.

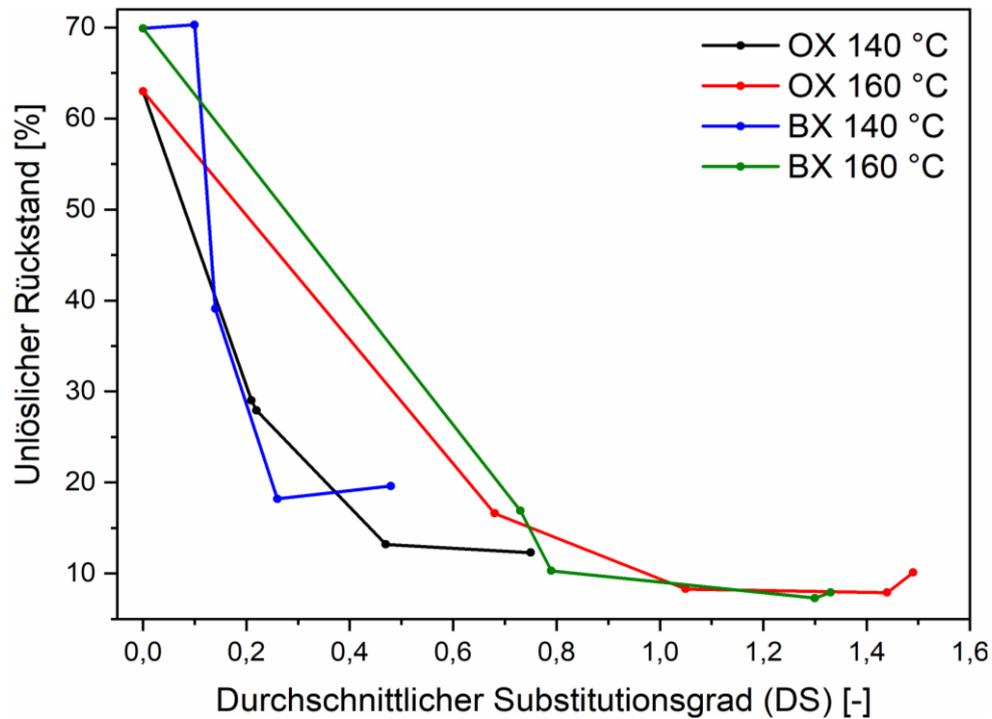
Dies steht allerdings im Widerspruch zu weitergehenden Untersuchungen (*Marie Bendler*, Praktikumsarbeit 2018). Dabei wurden Referenzversuche mit Xylan in DMSO ohne PC durchgeführt. Die Proben wurden mit oder ohne Zusatz von DBU für 80 min bei 140 und 160 °C gerührt. Anschließend wurden die Produkte ausgefällt, aufgereinigt und die Ausbeute bestimmt. In Abbildung 6-10 sind die erhaltenen Ausbeuten dargestellt.



**Abb. 6-10:** Ausbeuten von Xylan nach Inkubation in DMSO.

Es zeigt sich, dass sowohl die Erhöhung der Temperatur als auch die Zugabe von DBU als basische Substanz die Ausbeuten der Produkte verringern. Bei den mildesten Bedingungen (140 °C, 80 min, kein DBU) können 91,9% des eingesetzten Xylans zurückgewonnen werden. Unter den intensivsten Bedingungen (160 °C, 80 min, DBU) sind es nur noch 81,2%. Dies ist mutmaßlich auf Abbaureaktionen zurückzuführen. Die Abbauprodukte sind nicht mit Aceton ausfällbar und gehen daher verloren. Auf Grundlage dieser Ergebnisse kann erklärt werden, warum diese Produkte nicht in den SEC-Diagrammen beobachtet werden können.

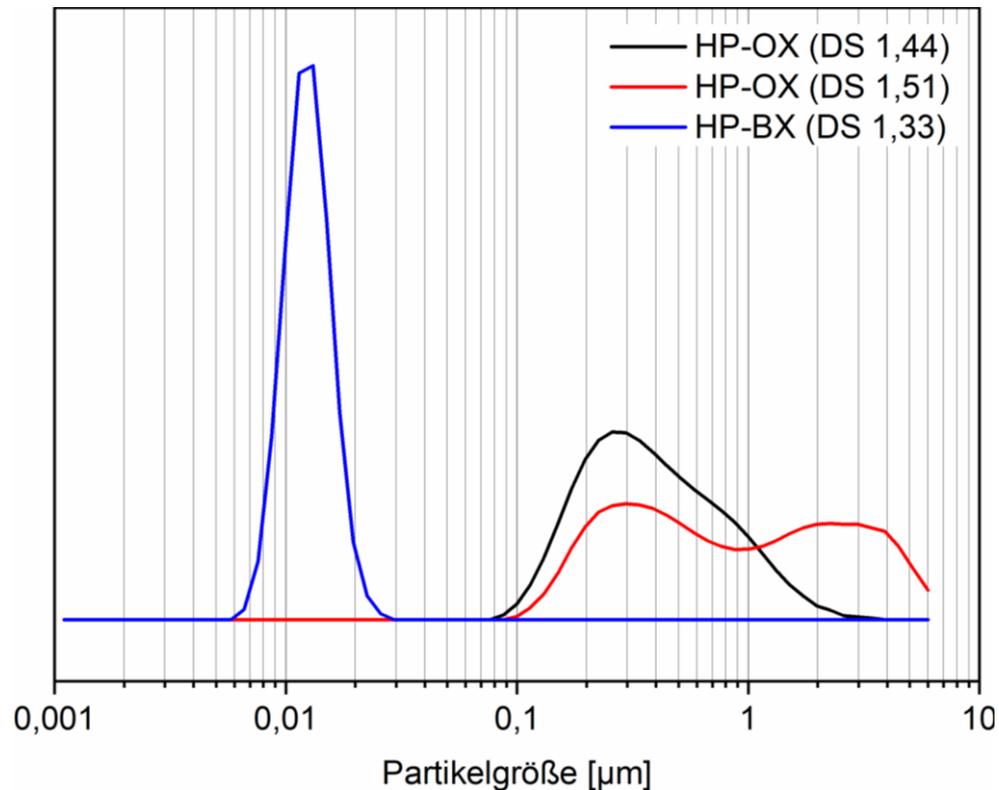
In Kapitel 4 wurde dargestellt, dass Seitenketten als interne Weichmacher fungieren, welche die Anzahl der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen verringern und die Löslichkeiten verbessern. Für mit Epoxiden erzeugte hydroxyalkylierte Xylane wurde dies bereits berichtet (Mikkonen et al. 2015). Aus diesem Grund wurden die hergestellten Xylanderivate hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser ( $c = 1\%$  w/w) mittels gravimetrischer Bestimmung des Rückstandes untersucht. In Abbildung 6-11 sind die Wasserlöslichkeiten in Abhängigkeit vom DS dargestellt.



**Abb. 6-11:** Unlösliche Rückstände (in Wasser) von hydroxypropyliertem OX und BX in Abhängigkeit vom DS. Bei DS = 0 sind die nativen Xylane dargestellt. (Nach *Akil et al. (2016a)*; geringfügig verändert)

Eine klare Verbesserung der Löslichkeit kann mit steigendem DS beobachtet werden. Während in den nativen Xylanen über 60% des Polysaccharids nicht gelöst werden können, verringert sich dieser Wert bei DS-Werten  $>1$  auf unter 10%. Dies entspricht einer Verbesserung der Löslichkeit um den Faktor 7. Die Ergebnisse bestätigen die Beobachtung von *Mikkonen et al. (2015)* hinsichtlich der Wirkung der Hydroxypropylgruppen als interne Weichmacher.

Zur genaueren Analyse des Lösungszustandes wurden einige ausgewählte Lösungen mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht (Abbildung 6-12).



**Abb. 6-12:** DLS-Messungen von HP-OX und HP-BX.

Mit DLS können für alle gelösten Proben Partikelverteilungen ermittelt werden. Dies erlaubt Rückschlüsse über den Lösungszustand der Xylanderivate. In einer idealen Lösung ist der Feststoff molekular-dispers gelöst. Trifft dies zu, können im DLS keine Partikel detektiert werden. Da die DLS-Messung Partikel in den Lösungen identifiziert, kann der Lösungszustand der hydroxypropylierten Xylane als kolloidal-dispers charakterisiert werden. Der Vergleich von OX und BX zeigt zudem, dass OX in wässrigen Lösungen größere Aggregate bildet als BX. Die breiteren Verteilungskurven der OX-Aggregate zeigen des Weiteren, dass diese weniger uniform hinsichtlich ihrer Größe sind als die BX-Aggregate.

### 6.2.2.1 Zusammenfassung

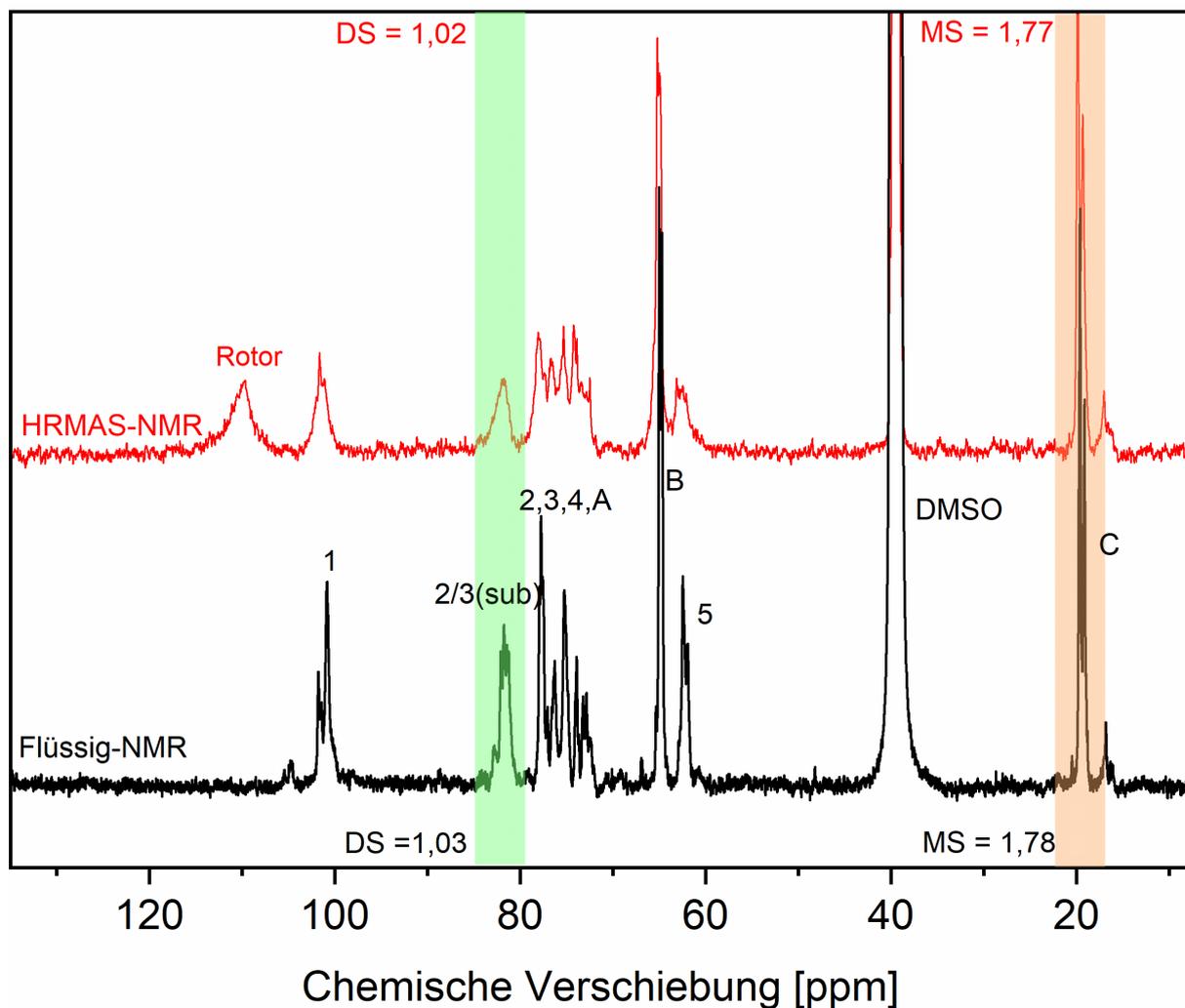
Es wurde eine neuartige Methode entwickelt, Hydroxypropylxylane mit Propylencarbonat in DMSO herzustellen. Die dargestellten Ergebnisse bieten eine umfangreiche Charakterisierung der Produkte. Es können die wichtigen Kennwerte DS, MS,  $DP_{\text{Seite}}$  durch eindimensionale  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und die Reaktivität der Hydroxygruppen der Kohlenstoffatome C-2 und C-3 mittels HSQC-NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Die Synthesestrategie erlaubt die Herstellung von Xylanderivaten in einem breiten DS-Bereich (0,1 – 1,5) bei gleichzeitig kurzen Reaktionszeiten. Der Grad der Homopolymerisation ist bei allen Derivaten gering. Dies zeigt, dass die Derivatisierung nativer Hydroxygruppen bevorzugt ist. Vorzugsweise findet die Reaktion an der Hydroxygruppe an C-2 statt. Mittels FTIR-Spektroskopie kann gezeigt werden, dass die Hydroxyalkylierung von Xylan mit PC mit einer vollständigen Decarboxylierung einhergeht. PC ist damit als potentiell Substitut für das gefährliche Propylenoxid geeignet. Darüber hinaus sorgt die Hydroxyalkylierung für eine signifikante Verbesserung der Wasserlöslichkeit der Xylane. Dies eröffnet die Möglichkeit, technische Xylane, die eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, nach der Hydroxyalkylierung in wässrigen Systemen nutzbar zu machen.

### 6.2.3 Heterogene Hydroxyalkylierung von Xylan mit Propylencarbonat

Eine logische Weiterentwicklung der vorgestellten Methode ist die Durchführung der Reaktion ohne DMSO. Dies ist aus mehreren Gründen sinnvoll. Zum einen folgt dieser Ansatz den Prinzipien der grünen Chemie, welche unter anderem auf einen minimalen Einsatz von Chemikalien abzielt. Zum anderen ist der Zerfall von DMSO bei hohen Temperaturen problematisch. Dieser kann zur Bildung verschiedener potentiell gesundheitsschädlicher Abbauprodukte wie Kohlenstoffdisulfid ( $\text{CS}_2$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ), Dimethylsulfid ( $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ) sowie Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) führen (Thyrion & Debecker 1973). Zusätzlich würde der Verzicht auf das Lösungsmittel zu ökonomischen Vorteilen führen. Da Xylan im Gegensatz zu Lignin (Kühnel et al. 2015) oder Tannin (Arbenz & Avérous 2015) nicht in Propylencarbonat löslich ist, erfolgt die Umsetzung daher in einem heterogenen System. Dies führt auch zu einer vereinfachten Aufreinigung im Anschluss an die Reaktion, da das Produkt direkt abfiltriert werden kann und nicht ausgefällt werden muss.

Die erhaltenen Reaktionsprodukte sind hellbraune Feststoffe, welche in keinem der getesteten Lösungsmittel (DMSO, DMF, Pyridin, Aceton, Ethanol, Methanol, 2-Propanol, Dichlormethan, Chloroform, Ethylacetat, Natronlauge, Wasser, Dioxan) gelöst werden können. Dies verhindert eine Analyse mittels konventioneller NMR-spektroskopischer Methoden. Allerdings zeigen die heterogen synthetisierten Xylanprodukte in Mischung mit DMSO ein gutes Quellungsverhalten. Dies ermöglicht die NMR-spektroskopische Untersuchung mit der HRMAS-Technik (*high resolution magic angle spinning*), einer Technik zur Untersuchung von Proben im gequollenen Zustand.

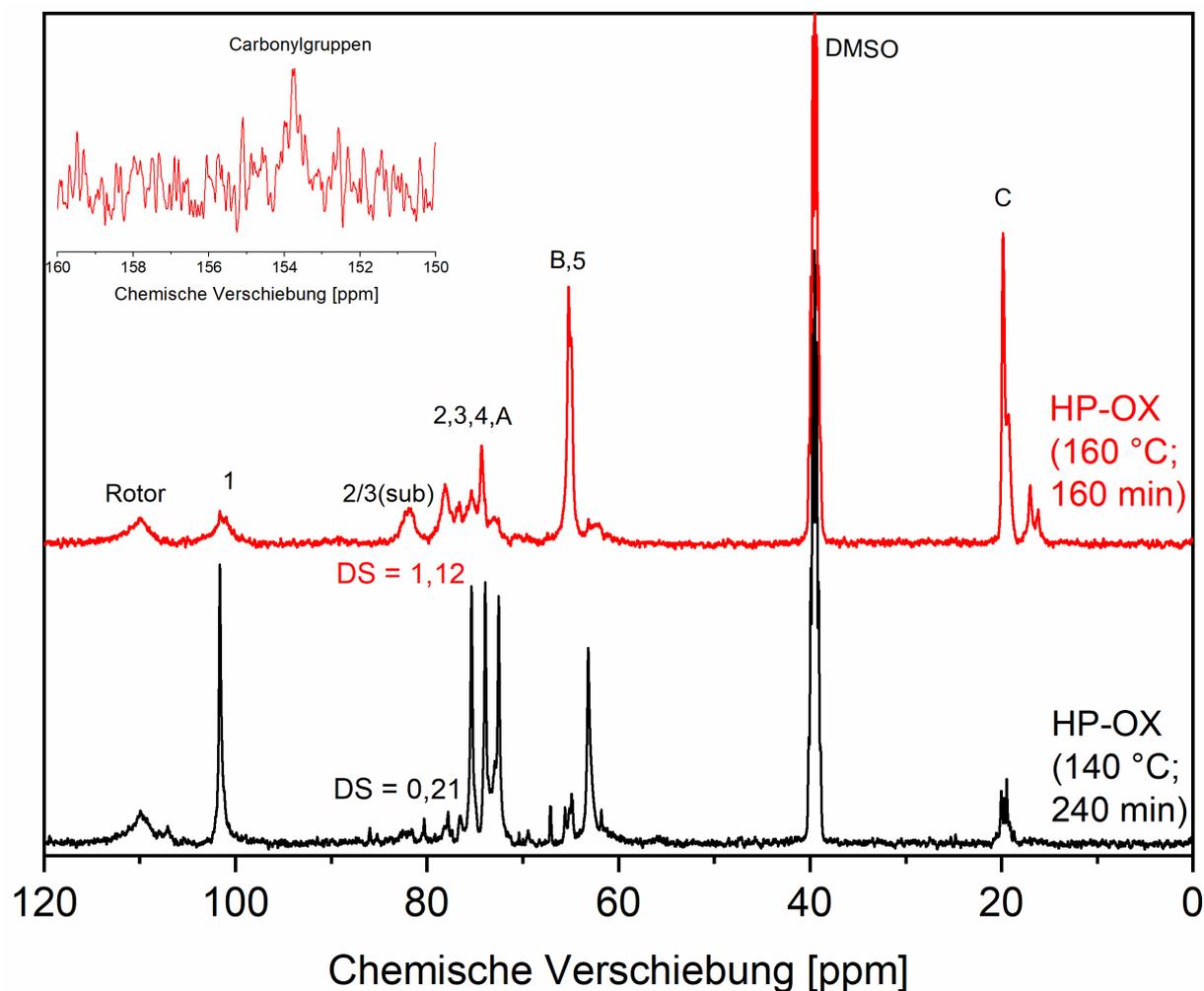
In einem ersten Schritt musste zunächst überprüft werden, ob die HRMAS-NMR-Spektroskopie für die Untersuchung hydroxyalkylierter Xylane geeignet ist. Dafür wurde ein homogen hergestelltes HP-OX (160 °C, 80 min) sowohl mittels konventioneller flüssig- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie als auch mittels HRMAS- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie (ebenfalls mit der IGATED-Methode) untersucht (Abbildung 6-13).



**Abb. 6-13:** HRMAS- und flüssig- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eines homogen hergestellten HP-OX (160 °C, 80 min) inklusive der bestimmten DS- (grün) sowie MS-Werte (orange). (Nach *Akil et al. (2018)*; geringfügig verändert)

Beide Spektren zeigen eine sehr große Übereinstimmung. Das zusätzliche Signal im HRMAS-NMR-Spektrum bei etwa 110 ppm kann auf den Deckel des Rotors zurückgeführt werden, welcher aus perhalogeniertem Kohlenstoff besteht. Die Auflösung des HRMAS-NMR-Spektrums ist etwas geringer als beim Flüssig-NMR-Spektrum. Dies ist zu erwarten, da die Moleküle im gequollenen Zustand schneller relaxieren als im gelösten Zustand. Im Gegensatz dazu zeigen die NMR-Spektren von gelösten Substanzen in der Regel eine langsamere Relaxation, was auf die Interaktion zwischen Probematerial und Lösungsmittel zurückzuführen ist. Infolgedessen zeigen die entsprechenden NMR-Spektren eine bessere Auflösung als Spektren aus Festkörper-NMR-Messungen. Die Integration der relevanten Signale der Spektren zur Bestimmung der Kennwerte DS und MS ergibt in beiden Fällen aber identische Werte. Dies bedeutet, dass die Auflösung von HRMAS-NMR-Spektren für die quantitative Analyse von hydroxypropylierten Xylanen geeignet ist.

Da die Untersuchungen zur homogenen Umsetzung gezeigt haben, dass OX für die Hydroxyalkylierung am besten geeignet ist, wurden die heterogenen Umsetzungen an diesem Xylan vorgenommen. Die HRMAS-NMR-Spektroskopie wurde für die Charakterisierung der heterogen hergestellten Xylanderivate genutzt (Abbildung 6-14).

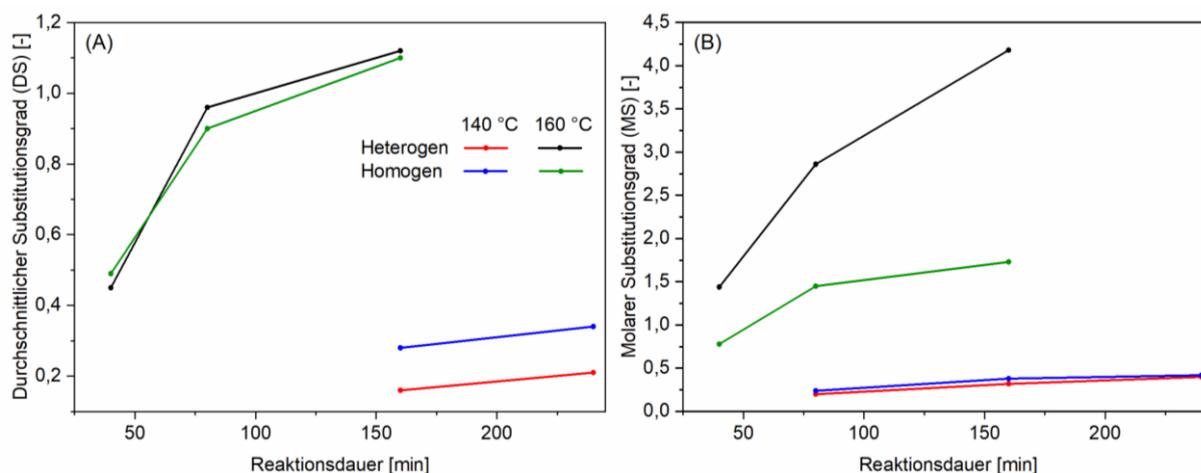


**Abb. 6-14:** HRMAS- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von heterogen hergestellten HP-OX-Derivaten. Der Einschub des oberen Spektrums zeigt den Bereich bei 155 ppm. (Nach Akil et al. (2018); geringfügig verändert)

Die HRMAS- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der heterogen hergestellten Xylane dokumentieren den Erfolg der Reaktion und zeigen die gleichen Signale wie sie bei der Synthese unter homogenen Bedingungen erhalten werden. Die Hydroxyalkylierung von Xylan mit Propylencarbonat kann somit erfolgreich unter homogenen und heterogenen Bedingungen durchgeführt werden. Bei hochsubstituierten Proben der heterogenen Syntheseroute kann außerdem ein kleines Signal im Bereich von 155 ppm detektiert werden. Dieses signalisiert die Anwesenheit von Carbonylgruppen. Dieser Befund wird im Rahmen des Vergleichs der homogenen und heterogenen Synthese in Kapitel 6.2.4 detailliert erörtert.

### 6.2.4 Vergleich der homogenen und heterogenen Hydroxyalkylierung von Xylan

Die Analyse der heterogen hergestellten Hydroxypropylxylane soll im Vergleich mit den homogen synthetisierten Xylanderivaten erfolgen. Dieser Ansatz erlaubt ein tiefergehendes Verständnis und das Erkennen von Zusammenhängen zwischen Synthesestrategie und Produkteigenschaften. Mit den im vorherigen Kapitel dargestellten HRMAS- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden die heterogen synthetisierten Hydroxypropylxylane hinsichtlich ihrer DS- und MS-Werte quantitativ charakterisiert und mit den Ergebnissen der homogenen Synthese verglichen (Abbildung 6-15).

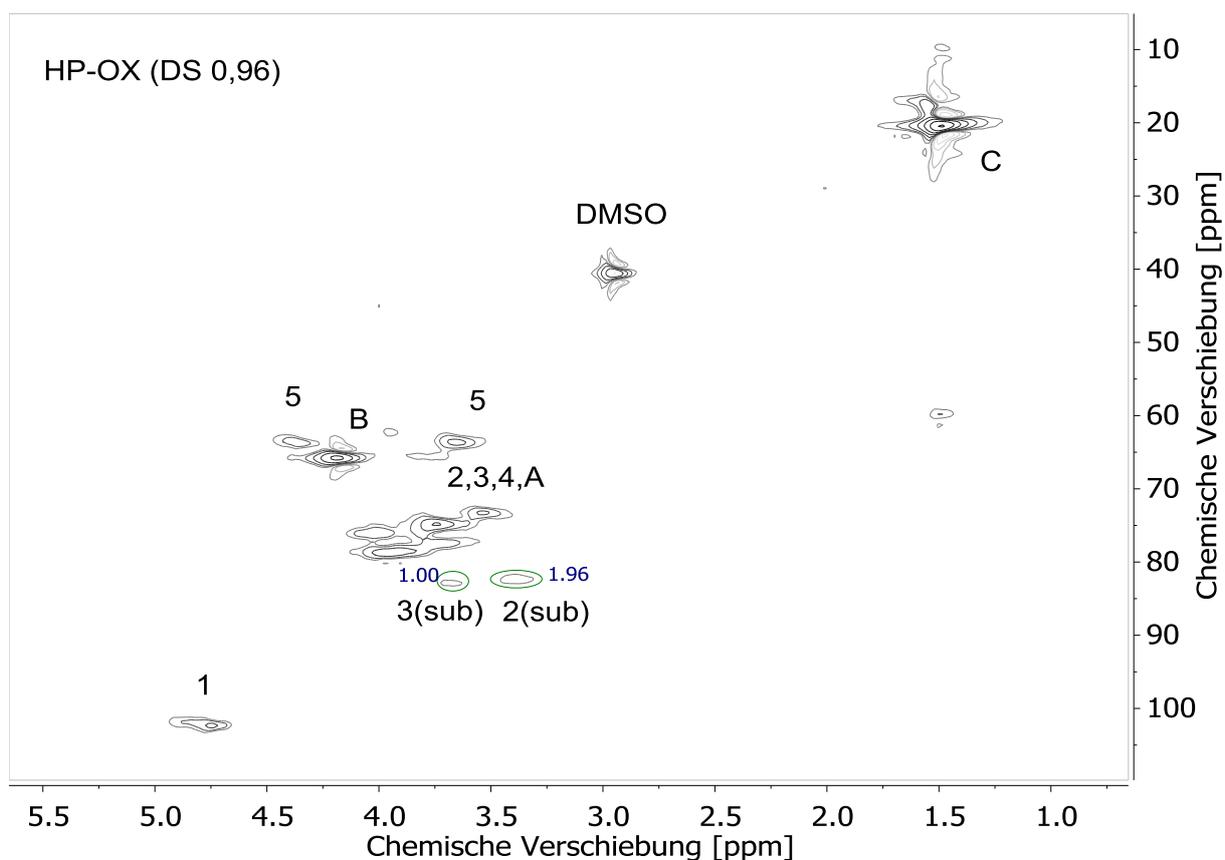


**Abb. 6-15:** Vergleich der (A) DS- und (B) MS-Werte von heterogen und homogen synthetisierten HP-OX-Derivaten. (Nach Akil et al. (2018); geringfügig verändert)

Wird die Reaktion bei 140 °C durchgeführt, werden unter homogenen Bedingungen geringfügig höhere DS-Werte erhalten als unter heterogenen Bedingungen. Bei dieser Temperatur sind die Substitutionsgrade allerdings für beide Reaktionsbedingungen grundsätzlich niedrig. Bei 160 °C-Reaktionen werden nahezu gleiche Werte für den DS sowohl mit als auch ohne DMSO erhalten. Eine Erhöhung der Temperatur sowie eine Erhöhung der Reaktionszeit wirken sich positiv auf den DS aus. Bei beiden Reaktionsführungen ist die Abhängigkeit von der Temperatur stärker ausgeprägt als von der Reaktionsdauer. Bei Betrachtung des molaren Substitutionsgrades zeigt sich, dass die heterogene Umsetzung mit Propylencarbonat bei 160 °C zu signifikant höheren MS-Werten führt, als wenn DMSO genutzt wird. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen werden also nahezu identische DS-Werte aber stark abweichende MS-Werte erhalten. Dies zeigt, dass die Länge der Hydroxypropyl-Seitenketten bei den heterogen hergestellten Derivaten erhöht ist (höhere Werte für  $\text{DP}_{\text{Seite}}$ ). Während unter homogenen Bedingungen die Derivatisierung nativer Hydroxygruppen gegenüber der Homopolymerisation bevorzugt ist, ist dies bei

Verzicht auf DMSO umgekehrt. Eine mögliche Ursache könnte die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Homopolymerisation unter heterogenen Bedingungen sein. Es ist zu vermuten, dass das Xylan nicht gelöst vorliegt und somit höhere sterische Hinderungen bestehen, wodurch Oberflächenreaktionen bevorzugt eintreten könnten. Dieser Vorgang wird durch die bessere sterische Zugänglichkeit der neu gebildeten Hydroxygruppen vereinfacht. Die Ergebnisse von Kühnel et al. (2017b) bestärken diese These. Da Lignin in COCs löslich ist, liegen bei diesen Umsetzungen stets homogene Bedingungen vor. Mit einer Reaktionstemperatur von 170 °C nutzten die Autoren intensivere Bedingungen als für Xylan angewendet wurden. Trotzdem sind die maximalen Seitenkettenlängen mit 2,2 – 2,3 signifikant geringer als bei den hier vorgestellten Xylanderivaten, die  $DP_{\text{Seite}}$ -Werte  $> 4$  erreichen können. Die längeren Seitenketten sind auch die wahrscheinlichste Erklärung für die Unlöslichkeit der heterogen synthetisierten Xylanderivate.

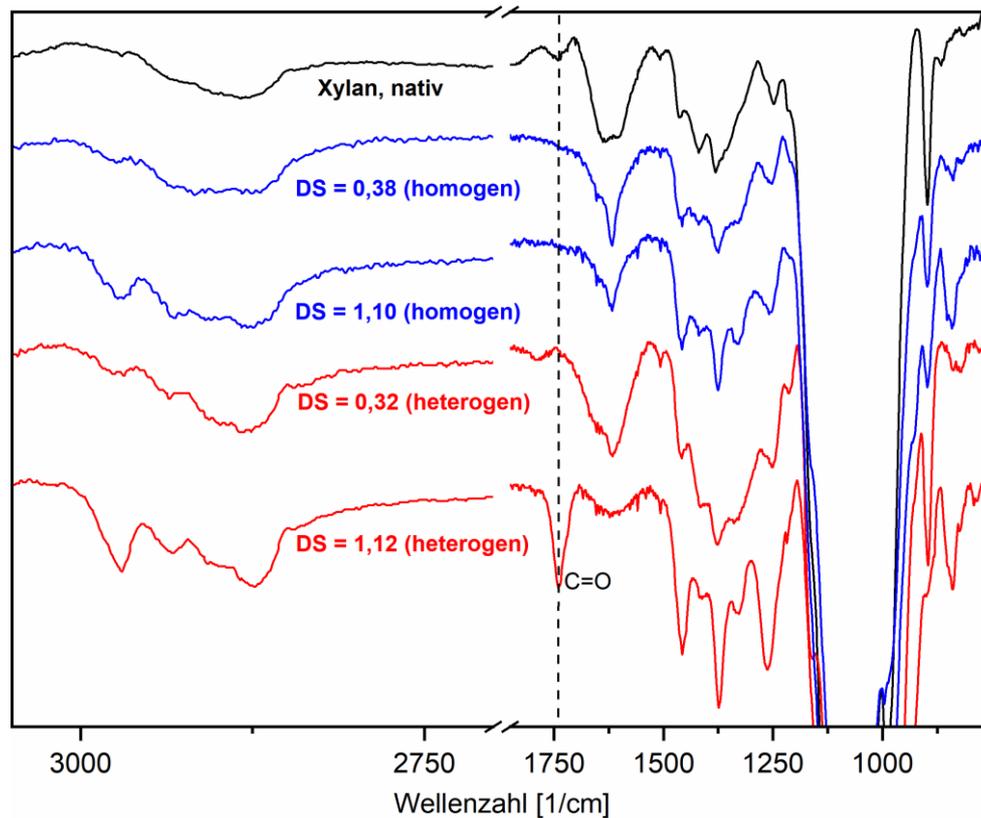
Die HRMAS-NMR-Methode ermöglicht des Weiteren die Aufnahme von zweidimensionalen HSQC-NMR-Spektren (Abbildung 6-16).



**Abb. 6-16:** Mit der HRMAS-Technik aufgenommenes HSQC-NMR-Spektrum eines heterogen synthetisierten HP-OX (DS 0,96), inklusive Integrale der Kohlenstoffatome C-2 und C-3, deren Hydroxygruppen substituiert wurden. (Nach Akil et al. (2018); geringfügig verändert)

Das HSQC-NMR-Spektrum des heterogen synthetisierten Hydroxypropylxylans zeigt erwartungsgemäß eine große Übereinstimmung mit dem zuvor dargestellten HSQC-NMR-Spektrum des homogen synthetisierten Xylanderivats. Trotz der niedrigeren Auflösung im gequollenen Zustand können auch in diesem Spektrum die Signale der Kohlenstoffe C-2 und C-3 mit hydroxyalkylierten OH-Gruppen differenziert werden. Für das heterogen hergestellte Xylan kann eine bevorzugte Derivatisierung der Hydroxygruppe an C-2 mit dem Faktor 2 (gegenüber C-3) beobachtet werden. Auch unter heterogenen Bedingungen wird die erwartete Hydroxygruppe am Kohlenstoffatom C-2 also stärker substituiert. Während unter heterogenen Bedingungen die Hydroxygruppe von C-2 gegenüber C-3 im Verhältnis 2:1 substituiert wird, wurde in Kapitel 6.2.2 dargestellt, dass das Verhältnis bei homogen hergestelltem HP-OX nur 1,4:1 beträgt. Eine Erklärung für diese Unterschiede wird im späteren Verlauf dieses Kapitels im Kontext der Ergebnisse der Borat-HPAEC gegeben.

In Kapitel 6.2.2 wurden HRMAS-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren von heterogen synthetisierten Hydroxypropylxylanen dargestellt. Bei einem hohen Substitutionsgrad konnte ein kleines Signal im Bereich von 155 ppm detektiert werden, welches auf Carbonylgruppen und damit auf eine unvollständige Decarboxylierung hindeutet. Um diese Beobachtung zu verifizieren, wurden FTIR-Spektren der Proben angefertigt (Abbildung 6-17).

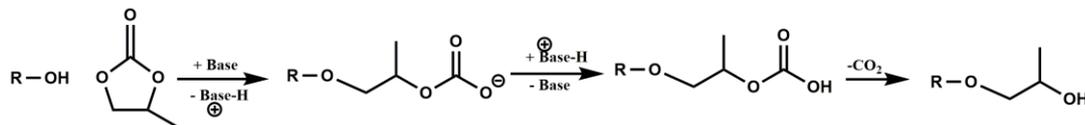


**Abb. 6-17:** FTIR-Spektren von OX sowie HP-OX mit niedrigem und hohem DS. Es sind Spektren von Produkten aus homogener und heterogener Synthese dargestellt. Die gestrichelte Linie bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  deutet auf die An- oder Abwesenheit von Carbonylgruppen hin. (Nach Akil et al. (2018); geringfügig verändert)

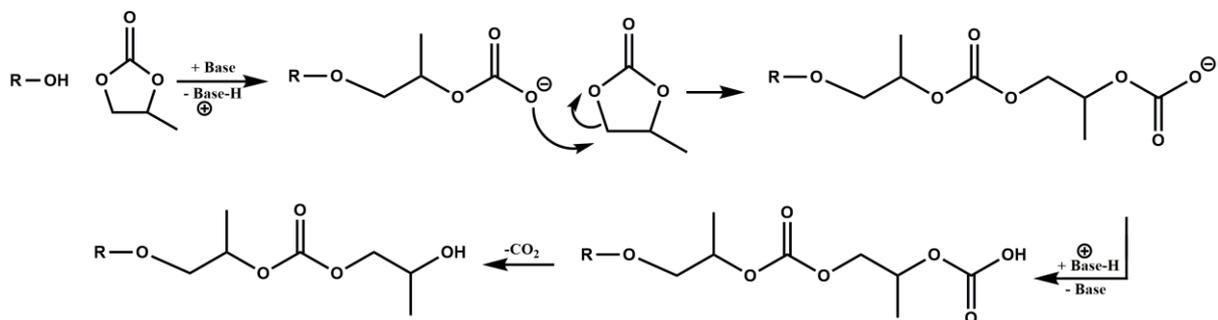
Die Spektren der Hydroxypropylxylane aus beiden Synthesestrategien zeigen große Übereinstimmungen. Dies war zu erwarten, da bereits mittels HRMAS-<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie der Erfolg der heterogenen Umsetzung bestätigt wurde. Eine Zuordnung der für den Erfolg indikativen Signale wurde bereits in Kapitel 6.2.1 vorgenommen. Ein signifikanter Aspekt im Spektrum des heterogen hergestellten HP-OX (DS = 1,12) ist eine zusätzliche Bande bei  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wellenzahlenbereich ist charakteristisch für Carbonylgruppen. Bei der Synthese unter homogenen Bedingungen kann eine solche Bande nicht beobachtet werden, was auf eine vollständige Decarboxylierung hindeutet. Sowohl das Signal im HRMAS-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei 155 ppm als auch die Bande im dargestellten FTIR-Spektrum zeigen, dass die Decarboxylierung unter heterogenen Bedingungen unvollständig ist. In Kombination mit den signifikant höheren MS-Werten bei der Synthese ohne Zusatz von DMSO ist es naheliegend, dass die höhere Reaktionsgeschwindigkeit des Seitenkettenwachstums die Decarboxylierung teilweise unterbindet. Die carbonylbasierten Signale sind sowohl im NMR- als auch im FTIR-Spektrum verhältnismäßig klein. Daraus kann gefolgert werden, dass es nur in geringem Maße Carbonylgruppen in den heterogen

hergestellten Produkten gibt und diese Strukturen nur auf eine Nebenreaktion zurückgehen. Die postulierten Reaktionsmechanismen für die Hydroxyalkylierung mit und ohne Decarboxylierung sind in Abbildung 6-18 dargestellt.

**(A) Hydroxyalkylierung mit konventioneller Decarboxylierung**



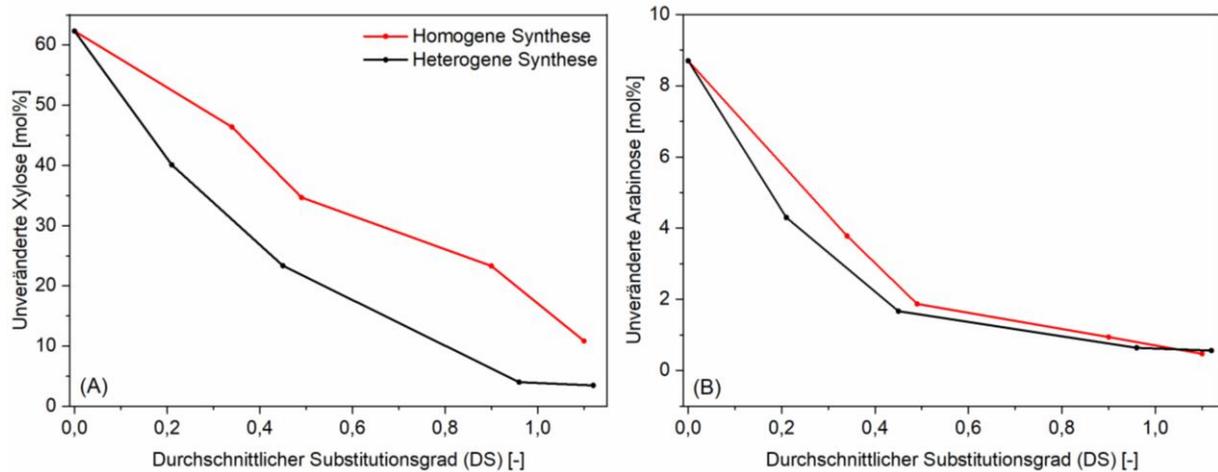
**(B) Hydroxyalkylierung mit schnellerer Homopolymerisation**



**Abb. 6-18:** (A) Hydroxyalkylierung von Xylan mit PC inklusive Decarboxylierung unter homogenen und heterogenen Bedingungen. (B) Nebenreaktion der heterogenen Hydroxyalkylierung. Die nukleophile Reaktion mit einem zweiten Molekül PC verläuft schneller als die Re protonierung und Decarboxylierung. (Nach Akil et al. (2018); geringfügig verändert)

Für die Decarboxylierung ist es notwendig, dass der Hydroxypropylrest zunächst vom positiv geladenen Katalysator reprotoniert wird. Im Falle der Homopolymerisation ist dieser Schritt allerdings nicht notwendig, da diese Reaktion vom deprotonierten beziehungsweise depolarisierten Zustand ausgeht. Die längeren Seitenketten bei heterogen hydroxyalkylierten Xylanderivaten deuten auf eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Homopolymerisation hin. In Anbetracht der zuvor dargestellten Reaktionsmechanismen erklärt dies die Carbonyle in den heterogen hergestellten Produkten am wahrscheinlichsten.

Ein tieferer Einblick in die Substitutionsmuster von homogen und heterogen substituierten Hydroxypropylxylanen kann durch Borat-HPAEC im Anschluss an eine schwefelsaure Hydrolyse gewonnen werden. Durch diese Methode kann die Veränderung der Mengen an unsubstituierter Xylose und Arabinose in Abhängigkeit vom DS untersucht werden. Dies ist in Abbildung 6-19 für die HP-OX-Derivate beider Synthesestrategien dargestellt.

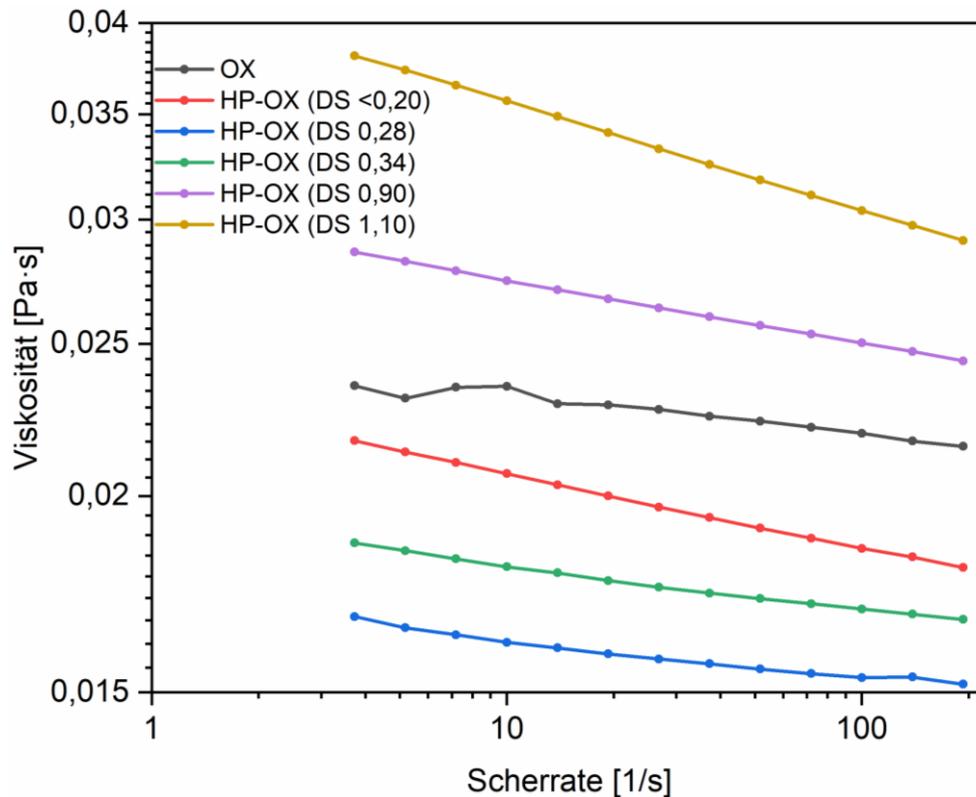


**Abb. 6-19:** Mengen an (A) unveränderter Xylose und (B) unveränderter Arabinose in homogen und heterogen hergestellten HP-OX-Derivaten in Abhängigkeit vom DS. (Nach *Akil et al. (2018)*; geringfügig verändert)

Für beide Monosaccharide sinkt die Menge der underivatisierten Einheiten erwartungsgemäß mit steigendem DS. Für Arabinose ist diese Verringerung stärker ausgeprägt als für Xylose. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von *Lorenz et al. (2017a)*, welche zeigen konnten, dass Arabinose während einer Hydroxyalkylierung schneller umgewandelt wird als Xylose. Es muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass die schnellere Veränderung der Arabinose relativ zu verstehen ist. In absoluten Werten wird stets mehr Xylose verändert, da diese in wesentlich größeren Mengen im Xylan vorkommt. Für beide Monosaccharide gilt, dass bei gleichem DS im Falle der Derivate aus homogener Synthese mehr Monomereinheiten unverändert vorliegen als bei heterogener Umsetzung. Dies bedeutet, dass unter heterogenen Reaktionsbedingungen mehr Xylose- und Arabinoseeinheiten nur einfach hydroxyalkyliert sind (an C-2 oder C-3). Unter homogenen Bedingungen liegen dagegen weniger Monomere derivatisiert vor. Diese sind daher allerdings in größerem Maße an C-2 und C-3 disubstituiert. Diese Schlussfolgerung steht in Einklang mit dem durch das HSQC-NMR-Spektrum bestimmte Verhältnis der Substitution der Hydroxygruppen an C-2 und C-3. Die erhöhte Tendenz zur Monosubstitution in der heterogenen Reaktionsführung bewirkt eine stärkere Bevorzugung der Hydroxygruppe an C-2 gegenüber C-3.

Eine weitergehende Charakterisierung hinsichtlich der übermolekularen Struktur der Hydroxypropylxylane wurde durch rheologische Untersuchungen realisiert. Aufgrund des unterschiedlichen Lösungsverhaltens der Produkte aus homogener und heterogener Reaktionsführung wurden für die Produkte verschiedene Untersuchungsmethoden angewendet. Für die löslichen Derivate aus homogener Synthese wurde die Viskosität in

Abhängigkeit von der Scherrate untersucht (Abbildung 6-20). Diese Messungen werden auch als *steady state*-Messungen bezeichnet und geben Auskunft darüber, ob eine newtonsche Flüssigkeit vorliegt, deren Viskosität von der Scherrate unabhängig ist.



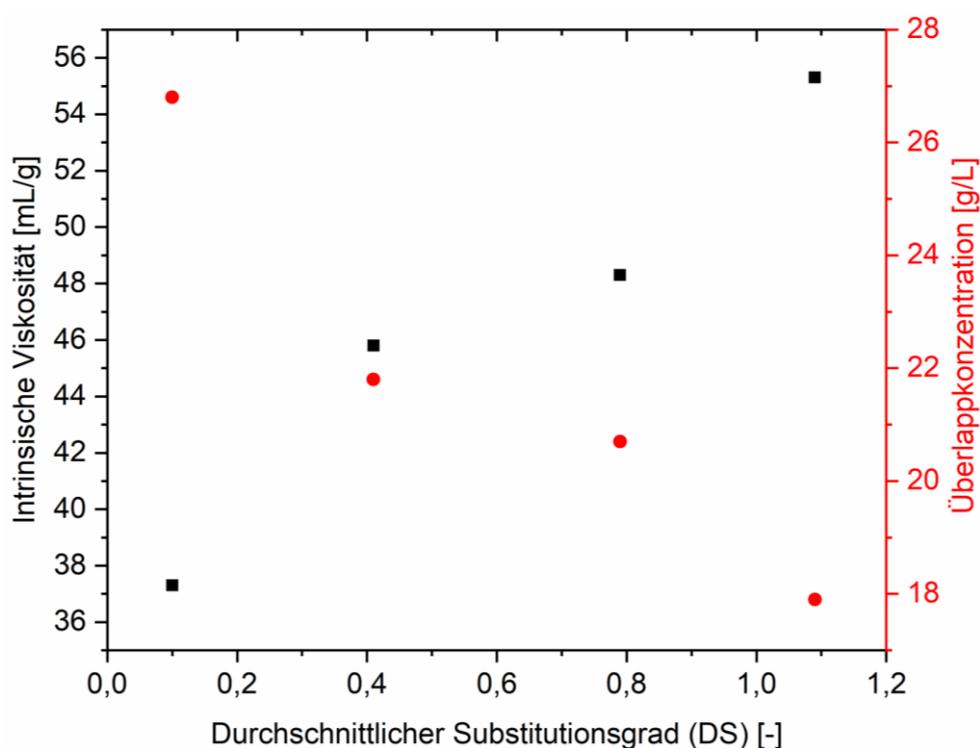
**Abb. 6-20:** Scherratenabhängigkeit der Viskosität von OX und HP-OX (Lösungsmittel DMSO, Konzentration der Xylane 5% w/w).

Die Ergebnisse lassen zwei grundsätzliche Beobachtungen zu. Für sämtliche Proben kann eine Scherverdünnung, also eine Abnahme der Viskosität mit steigender Scherrate, beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass es zu Interaktionen zwischen den Partikeln in Lösung kommt. Dies kann auf strukturelle Veränderungen oder eine Streckung der Polymerketten durch die Scherbelastung zurückgeführt werden. Die Scherverdünnung nimmt mit steigendem DS zu.

Bezüglich der absoluten Werte zeigen Proben mit einem niedrigen DS zunächst eine Abnahme der Viskosität gegenüber nativem Xylan. Von den analysierten Proben zeigt jene mit  $DS = 0,28$  die niedrigste Viskosität. Die Derivatisierung hat zwei Auswirkungen auf die Viskosität. Zum einen erhöhen die eingebrachten Reste die hydrodynamischen Volumina, was zu höheren Viskositäten führt. Zum anderen können die HP-Reste intermolekulare Wechselwirkungen stören und damit bei geringen Substitutionen eine Abnahme der Viskosität bewirken. Bei niedrigen Substitutionsgraden überwiegt der zweite Effekt. Je höher

der DS, desto stärker ist der Einfluss des hydrodynamischen Radius der Moleküle auf die Viskosität.

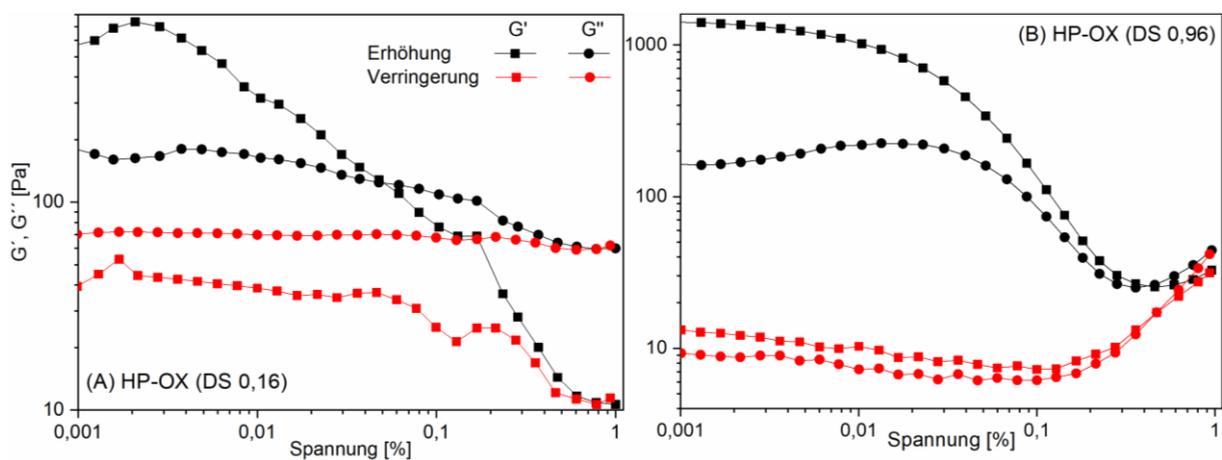
Bestätigt werden die dargestellten Ergebnisse durch die Bestimmung der intrinsischen Viskositäten. Die intrinsische Viskosität, auch bekannt als Staudinger-Index  $[\eta]$ , beschreibt die Viskosität eines Polymers in einer unendlich verdünnten Lösung und ist proportional zum hydrodynamischen Radius. Des Weiteren kann die Überlappkonzentration des Polymers als Kehrwert der intrinsischen Viskosität berechnet werden. Diese gibt an, welche Konzentration in der Lösung vorliegen muss, damit es zu Interaktionen zwischen den Polymeren kommt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-21 dargestellt.



**Abb. 6-21:** Intrinsische Viskositäten (Schwarz) und Überlappkonzentrationen (rot) von homogen synthetisierten HP-OX-Derivaten in Abhängigkeit vom DS.

Die steigende intrinsische Viskosität mit steigendem DS korreliert direkt mit steigenden hydrodynamischen Volumina. Dies bestätigt die beobachteten ansteigenden Viskositäten aus den *steady state*-Messungen. Die ermittelten Überlappkonzentrationen zeigen, dass es bei Xylankonzentrationen in Lösungen von über 3% stets zu Interaktionen zwischen den Polymerketten kommt. Die Lösungen für die Messung der scherratenabhängigen Viskositäten hatten eine Konzentration von 5% (w/w), worin die entsprechenden Interaktionen begründet liegen. Daraus ergeben sich die gemessenen Scherverdünnungen der HP-OX-Lösungen.

Für die heterogen hergestellten Hydroxypropylxylane waren aufgrund der fehlenden Löslichkeit keine *steady state*-Messungen möglich. Da die Proben in DMSO gequollen werden können, waren aber Messungen unter Oszillation möglich, um Informationen über die molekulare Struktur der Derivate zu erhalten. Die Veränderungen des Elastizitätsmoduls  $G'$  und des Verlustmoduls  $G''$  wurden in Abhängigkeit von der Spannung und der Frequenz gemessen.  $G'$  repräsentiert dabei die elastischen Eigenschaften einer Substanz,  $G''$  die viskosen Eigenschaften. Dies bedeutet, dass  $G'$  die Festkörpereigenschaften und  $G''$  die Flüssigkeitseigenschaften der Probe bestimmt. Zur Bestimmung des Einflusses der Spannung auf  $G'$  und  $G''$  wurde während der Messung die Spannung zunächst erhöht und anschließend wieder verringert. Die Messungen wurden für jeweils ein Derivat mit hohem und mit niedrigem DS durchgeführt (Abbildung 6-22).



**Abb. 6-22:** Messung der Module  $G'$  und  $G''$  in Abhängigkeit von der Spannung. (A) HP-OX (DS 0,16); (B) HP-OX (DS 0,96).

Die Variation der Spannung erlaubt einerseits die Bestimmung des linear-viskoelastischen Regimes (LVR) und andererseits die Beobachtung des Einflusses der Spannung auf das Verhalten der Polymere. Sowohl für HP-OX-Derivate mit niedrigem als auch mit hohem DS ist das LV(R die Spannung, bei denen  $G'$  und  $G''$  konstant sind) sehr kurz. Dies bedeutet, dass die übermolekulare Struktur des gequollenen HP-OX bereits bei niedrigen Spannungen verändert werden kann. Da HP-OX aus einzelnen, geschwollenen Polymerpartikeln besteht, ist es naheliegend, dass diese bereits bei geringen Spannungen übereinander gleiten und somit die Struktur verändern. Durch eine Kombination von Erhöhung und anschließender Verringerung der Spannung wird eine Hysterese erzeugt. So kann überprüft werden, ob sich die Struktur wieder regenerieren kann, da es unter diesen Umständen zu einer Überlagerung der Kurven kommen würde. Da dies nicht beobachtet wird, erfolgt keine schnelle



#### 6.2.4.1 Zusammenfassung

Die Hydroxypropylierung von Xylan mit Propylencarbonat kann erfolgreich sowohl unter homogenen als auch unter heterogenen Bedingungen durchgeführt werden. Je nach gewählter Reaktionsführung unterscheiden sich die Produkte in ihren Eigenschaften und sind daher für verschiedene Anwendungsbereiche interessant.

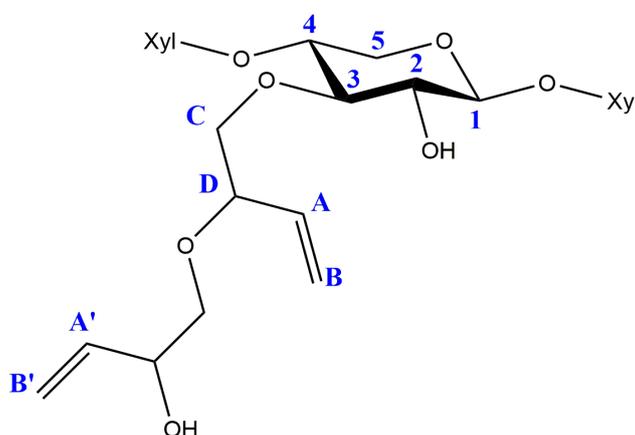
Unter homogenen Bedingungen werden Produkte erhalten, welche äquivalent zu Hydroxypropylxylanen sind, die durch die Umsetzung mit Propylenoxid erhalten werden. Die Produkte sind vollständig decarboxyliert, besitzen nur kurze Hydroxypropyl-Seitenketten und können in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst werden. Während der Substitution besteht eine größere Tendenz zur Disubstitution der Monomere. Eine hohe Substitution führt, bedingt durch den höheren hydrodynamischen Radius der Polymere, zu einer höheren Viskosität.

Unter heterogenen Bedingungen werden Produkte erhalten, welche ein signifikant höheres Wachstum der Seitenketten mittels Homopolymerisation aufweisen. Diese Produkte sind nicht löslich, zeigen aber in DMSO ein gutes Quellungsverhalten. Besonders die hochsubstituierten Produkte bilden in diesem Zustand stabile, weiche Gele, welche rheologisch als Festkörper klassifiziert werden können. Das hohe Seitenkettenwachstum führt zu einer unvollständigen Decarboxylierung, da die Reaktion mit einem neuen PC-Molekül schneller geschieht als die Abspaltung des Kohlenstoffdioxids.

### 6.3 Hydroxyalkylierung von Xylan mit Vinylethylencarbonat

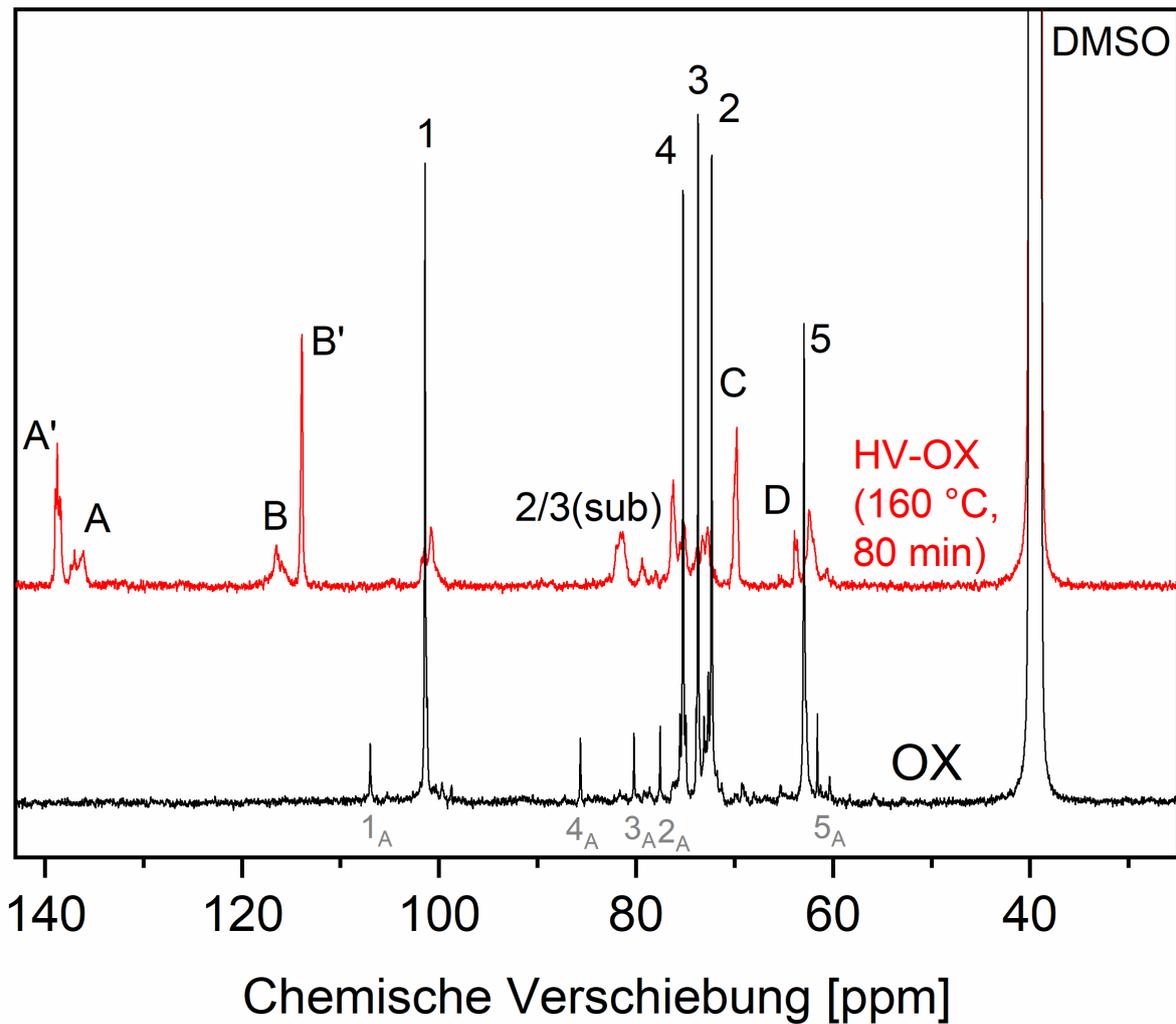
Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen der Hydroxyalkylierung von Xylan mit Propylencarbonat wurde die Umsetzbarkeit von OX mit Vinylethylencarbonat (VEC) untersucht. Bei VEC handelt es sich um ein Carbonat, welches in der Seitenkette über eine Vinylgruppe verfügt. Dadurch können entsprechende Vinylfunktionalitäten für Folgereaktionen am modifizierten Xylan eingebracht werden. Auch VEC ist bereits für den Labormaßstab kommerziell erhältlich. Die Preise liegen allerdings zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Dissertation noch deutlich über den Preisen für PC. VEC wird nicht aus dem zugehörigen Epoxid hergestellt, sondern aus Acrolein, Schwefelyliden und CO<sub>2</sub> (Sigma 2018a).

Die Hydroxyalkylierung von Xylan mit VEC in DMSO kann analog zur Umsetzung mit PC durchgeführt werden. Zur Ausfällung der Produkte wurde anstelle von Aceton Ethylacetat als Fällungsmittel verwendet. Die erhaltenen Produkte zeigen ebenfalls eine zufriedenstellende Löslichkeit in DMSO und konnten daher mittels konventioneller Flüssig-NMR-Spektroskopie untersucht werden. In Abbildung 6-24 ist eine hydroxyvinylethylierte Xyloseeinheit (inklusive Homopolymerisation) dargestellt. Die gewählte Nummerierung der Kohlenstoffatome gilt für alle weiteren NMR-Spektren entsprechender Derivate.



**Abb. 6-24:** Hydroxyvinylethylxylose mit doppelter Substitution an C-3. Eine Substitution an C-2 oder eine Doppelsubstitution beider Hydroxygruppen ist ebenfalls möglich.

In Abbildung 6-25 sind vergleichend die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von OX und Hydroxyvinylethylxylan (HV-OX) dargestellt.

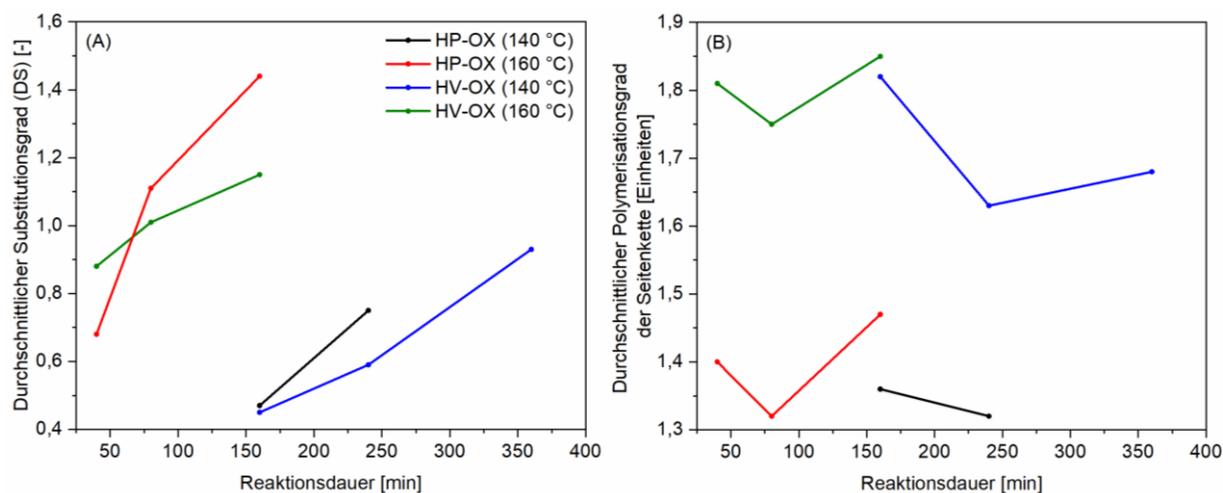


**Abb. 6-25:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von OX und HV-OX. (Nach Akil et al. (2016b); geringfügig verändert)

Gegenüber dem Spektrum des nativen Xylans können im Spektrum des Derivats mehrere neue Signale identifiziert werden, welche dem Hydroxyvinylethylrest zugeordnet werden können. In Bezug auf die Signale der Kohlenstoffe der Doppelbindung ist es relevant, ob eine Homopolymerisation stattgefunden hat. Die C-Atome des HVE-Rests an der OH-Gruppe des Xylans zeigen breite Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Signale A, B). Durch die Homopolymerisation sind die Doppelbindungen weiter vom Ring des Monosaccharids entfernt und gehen dadurch weniger Interaktionen mit anderen Atomen ein. Dies führt zu schmalen Signalen (Signale A', B').

Auch im Spektrum des HV-OX sind die relevanten Signale zur Bestimmung der charakteristischen Werte DS und MS klar basisliniensepariert. Zur Quantifizierung des DS wird das Signal der Kohlenstoffatome C-2 und C-3 genutzt, deren Hydroxygruppen derivatisiert wurden (Signal 2/3(sub)). Der MS wird über die Summe aller Signale, welche den Doppelbindungen zugeordnet werden können, bestimmt und anschließend durch zwei

dividiert (Signale  $(A+A'+B+B')/2$ ). In Abbildung 6-26 werden HV-OX und HP-OX hinsichtlich ihres DS und ihres  $DP_{\text{Seite}}$ -Wertes verglichen. Der  $DP_{\text{Seite}}$ -Wert wird durch Division des MS (nicht gezeigt) durch den DS erhalten und gibt Auskunft über den Grad der Homopolymerisation.

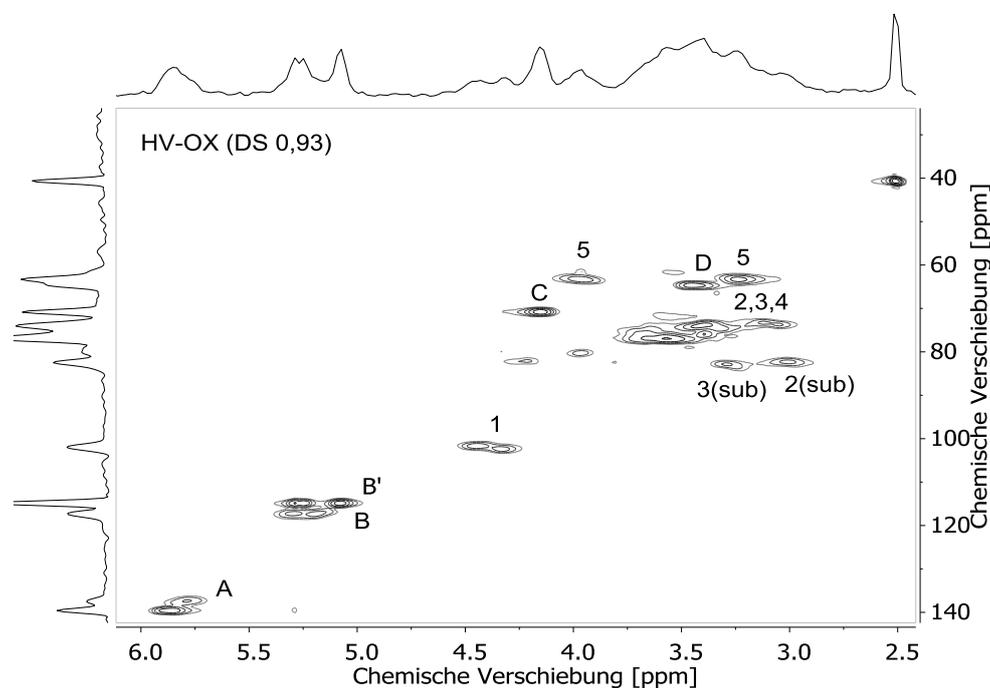


**Abb. 6-26:** Vergleich der Hydroxyalkylierung von OX mit VEC und PC hinsichtlich der (A) DS-Werte; (B)  $DP_{\text{Seite}}$ -Werte.

Hinsichtlich des DS kann bei allen untersuchten Reaktionsbedingungen (mit Ausnahme der Reaktionsbedingungen 160 °C, 40 min) ein höherer Substitutionsgrad bei Einsatz von PC verglichen mit VEC erreicht werden. PC zeigt also hinsichtlich nativer Xylan-Hydroxygruppen eine höhere Reaktivität. Ein höheres Seitenkettenwachstum wird allerdings bei Einsatz von VEC beobachtet. Während bei Nutzung von PC Seitenketten mit einer durchschnittlichen Länge von 1,3 – 1,5 Hydroxypropyl-Einheiten entstehen, bilden sich bei Einsatz von VEC Seitenketten mit einer Länge von 1,6 – 1,9 Hydroxyvinylethyl-Einheiten. Eine mögliche Ursache für diese Unterschiede liegt in der Struktur der beiden Carbonate. Im Falle von VEC bedingt die Vinylgruppe eine höhere sterische Hinderung als die Methylgruppe des PC. Gleichzeitig ist der +I-Effekt der Vinylgruppe etwas stärker, wodurch die Elektronendichte im Carbonatring erhöht wird und dieser somit weniger elektrophil ist. Dies bedeutet, dass der nucleophile Angriff der depolarisierten Hydroxygruppe erschwert ist. Allerdings hat die Vinylgruppe einen positiven Effekt auf die Verlängerung der Seitenkette. Befindet sich die Vinylgruppe in der Seitenkette des Xylans, erleichtert diese die Depolarisierung der Hydroxygruppe, wodurch die Nucleophilie erhöht wird. Dies führt zu einer Erhöhung der Reaktivität der neu entstandenen Hydroxygruppen, welche sich positiv auf die Tendenz zur Kettenverlängerung auswirkt.

Die NMR-Spektroskopie erlaubt lediglich die Bestimmung eines Durchschnittswertes für die Länge der Seitenketten. Weiterführende Untersuchungen der Xylanderivate wurden von *Lorenz et al. (2017a)* durch Kopplung von Flüssigchromatographie und Massenspektrometrie durchgeführt. Diese Methode ermöglicht die Erstellung einer Verteilung derivatisierter Monosaccharide in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Die dargestellten Ergebnisse erlauben einen genaueren Blick auf die Unterschiede bezüglich des  $DP_{\text{Seite}}$ -Wertes der HP- und HV-Xylane.

Mittels HSQC-NMR-Spektroskopie wurde ein zweidimensionales Spektrum von HV-OX erhalten (Abbildung 6-26).

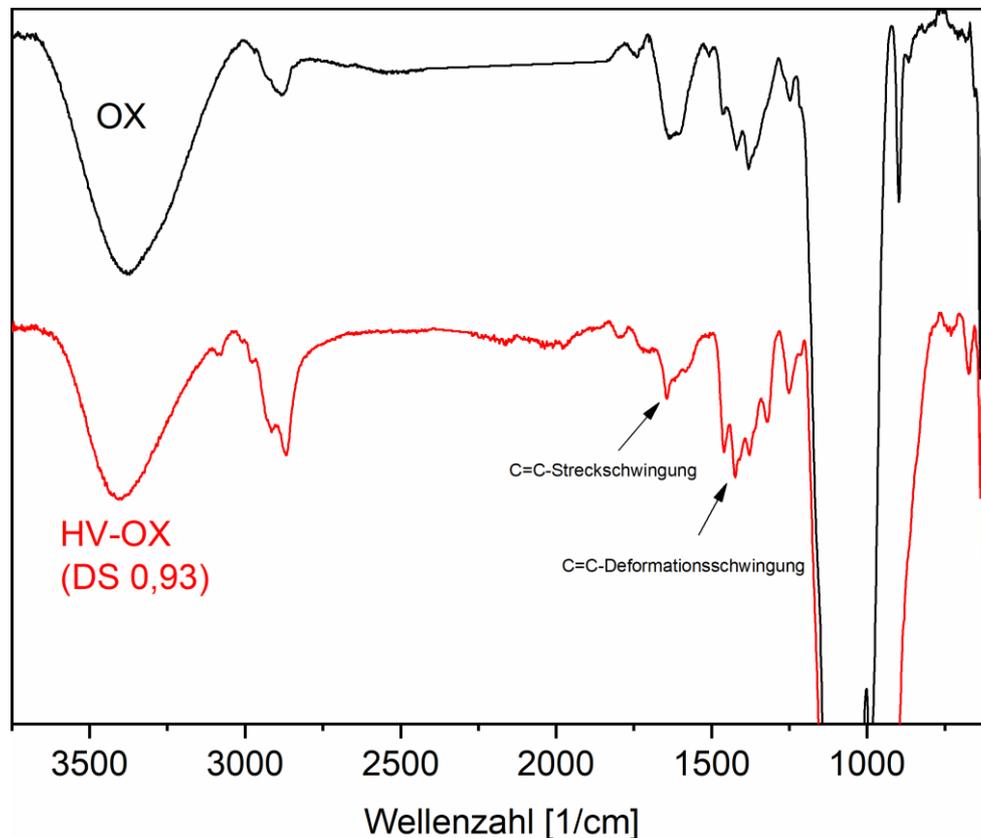


**Abb. 6-27:** HSQC-NMR-Spektrum von HV-OX (DS 0,93). (Nach *Akil et al. (2016b)*; geringfügig verändert)

Das HSQC-NMR-Spektrum zeigt in der  $^{13}\text{C}$ -Dimension Signale der Kohlenstoffatome bei den gleichen chemischen Verschiebungen, wie sie im eindimensionalen Spektrum detektiert werden können. Auch im Falle der Umsetzung mit VEC sind die Signale der Kohlenstoffatome C-2 und C-3 bei derivatisierter Hydroxygruppe voneinander getrennt und können daher einzeln integriert werden. Das ermittelte Verhältnis zwischen C-2 und C-3 beträgt 1,3:1. Unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten der Integration von HSQC-NMR-Spektren ist dieses Verhältnis identisch zu dem der Umsetzung von OX mit PC. Die strukturellen Unterschiede der Seitenkette des COCs haben also keinen Einfluss auf die Regioselektivität. Hingegen bestätigen diese Ergebnisse, dass die Reaktionsführung, ob

homogen oder heterogen, einen Einfluss auf die Reaktivität der OH-Gruppen an C-2 und C-3 hat.

Weitere Informationen über die Struktur von HV-OX können aus dem Vergleich mit OX mittels FTIR-Spektroskopie gewonnen werden (Abbildung 6-27).



**Abb. 6-28:** FTIR-Spektren von OX und HV-OX (DS 0,93). (Nach *Akil et al.* (2016b); geringfügig verändert)

Das FTIR-Spektrum des VEC-derivatisierten Xylans liefert zwei wichtige Erkenntnisse. Zum einen wird der Erfolg der Reaktion durch die Banden, welche auf C=C-Bindungen zurückgeführt werden können, bestätigt. Zum anderen erscheinen in dem Spektrum keine Signale im Bereich  $1800 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ . Unter homogenen Reaktionsbedingungen in DMSO kommt es somit bei der Hydroxyalkylierung von Xylan sowohl mit PC als auch mit VEC zu einer vollständigen Decarboxylierung. Für die heterogene Umsetzung von Xylan mit PC konnte dies nicht beobachtet werden. Sowohl mit PC als auch mit VEC werden unter homogenen Bedingungen kurze Seitenketten (niedrige  $DP_{\text{Seite}}$ -Werte) erhalten. Dies bestätigt die in Kapitel 6.2.3 postulierte These, dass die unvollständige Decarboxylierung der heterogen hergestellten HP-OX-Derivate auf die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der Homopolymerisation als Folge der Reaktionsführung zurückzuführen ist. Durch den besseren Lösungszustand im Rahmen der homogenen Reaktionsführung in DMSO besteht keine

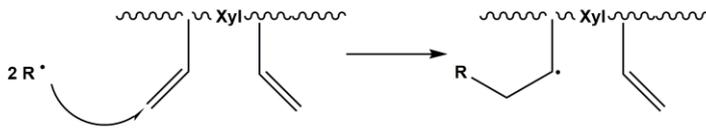
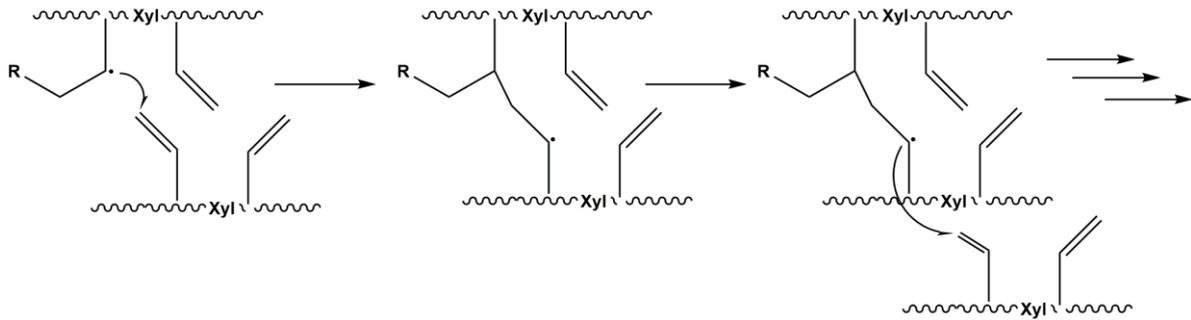
deutliche Bevorzugung der Seitenkettenfortpflanzung, unabhängig davon, welches COC eingesetzt wird.

Durch die Umsetzung von Xylan mit VEC konnte gezeigt werden, dass Carbonate mit verschiedenen Funktionalitäten in der Seitenkette eingesetzt werden können, um neue reaktive Gruppen in das Xylan einzubringen. Die Methode, welche unter Nutzung von PC entwickelt wurde, kann mit minimalen Änderungen auch für VEC verwendet werden. Es muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass Xylan ein grundsätzlich problematisches Lösungsverhalten aufweist. Umsetzungen an Xylan sind daher unzuverlässiger durchzuführen als bei vielen anderen Naturstoffen. Die gute Umsetzbarkeit von Xylan liefert Hinweise darauf, dass die Hydroxyalkylierung mit entsprechenden COCs auch für andere Biopolymere genutzt werden kann.

### 6.3.1 Radikalische Quervernetzung von hydroxyvinylethylierten Xylanen

Das Einbringen von Vinylgruppen in Xylan eröffnet andere Reaktionsmöglichkeiten, als dies für Hydroxygruppen der Fall ist. Ein Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von Gelen aus Xylan, ohne dass verbrückende Co-Substanzen (*Linker*) zugesetzt werden müssen. Gele entstehen durch die dreidimensionale Zusammenlagerung des Feststoffes unter Einschluss des Lösungsmittels. Diese Zusammenlagerung kann auf Basis physikalischer Wechselwirkungen oder auf Basis chemischer Bindungen entstehen. Im Falle des Xylans ist eine Gelbildung auf Grundlage physikalischer Wechselwirkungen durch die geringe Molmasse nicht möglich. Daher ist es notwendig, einen wesentlich stärkeren Zusammenhalt zwischen den Ketten durch Ausbildung kovalenter Bindungen zu erzeugen. Die Hydroxygruppen des nativen Xylans sind für eine solche Quervernetzung nicht geeignet, in diesem Fall sind *Linker* notwendig. Diese würden die OH-Gruppen mittels beidseitiger Veresterung oder Veretherung verknüpfen.

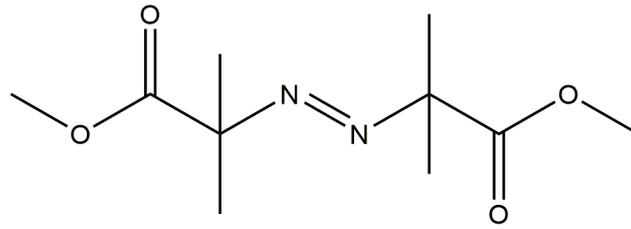
Durch die Derivatisierung von Xylan mit VEC konnten Vinylgruppen in das Molekül eingebracht werden. C=C-Doppelbindungen können nach radikalischer Initiation unter Ausbildung kovalenter Bindungen miteinander reagieren. Dies sollte auch für HV-OX genutzt werden, um mittels radikalischer Quervernetzung dreidimensionale Strukturen aus Xylan und damit Gele zu erhalten. In Abbildung 6-29 ist der grundlegende Mechanismus der Quervernetzung von Xylan auf Basis von Vinylgruppen dargestellt.

**1. Radikalbildung****2. Entstehung von Radikalen im Xylan****3. Quervernetzung und Kettenfortpflanzung**

**Abb. 6-29:** Reaktionsmechanismus der radikalisch initiierten Quervernetzung von HV-OX.

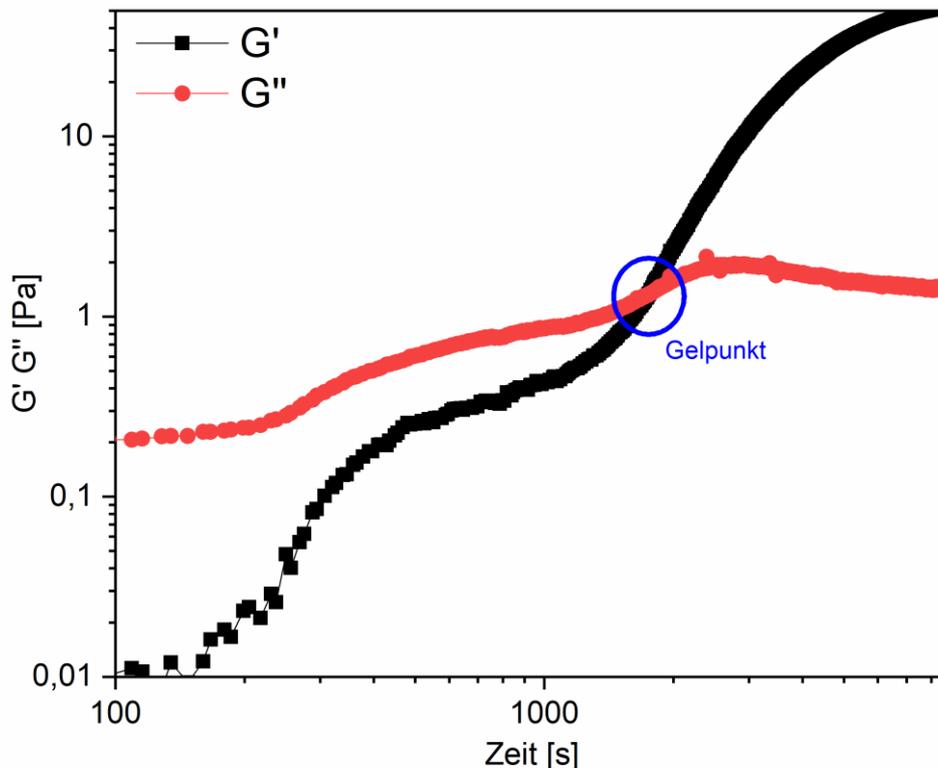
Radikale werden durch den thermischen Zerfall eines Radikalstarters gebildet. Durch Reaktion eines Radikals mit einer Vinylgruppe kommt es zur Ausbildung einer kovalenten Bindung sowie eines neuen Radikals. Dieses neue Radikal kann anschließend mit einer weiteren Vinylgruppe reagieren und somit eine Quervernetzung der Xylanketten bewirken. Die mehrfache Wiederholung dieses Prozesses bewirkt eine dreidimensionale Vernetzung des Biopolymers, wodurch ein Gel gebildet wird. Abbruchsreaktionen wie die Rekombination zweier Radikale beenden den Prozess. Für eine Gelbildung ist bereits ein niedriger bis mittlerer Vernetzungsgrad ausreichend.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden zwei unterschiedliche Radikalstarter untersucht. Zunächst wurde Dimethyl-2,2'-azobis(2-methylpropionat) (V-601) verwendet (Abbildung 6-30). Dies ist ein klassischer Azo-Initiator mit einer N=N-Doppelbindung. Durch Spaltung dieser Bindung werden Radikale gebildet.



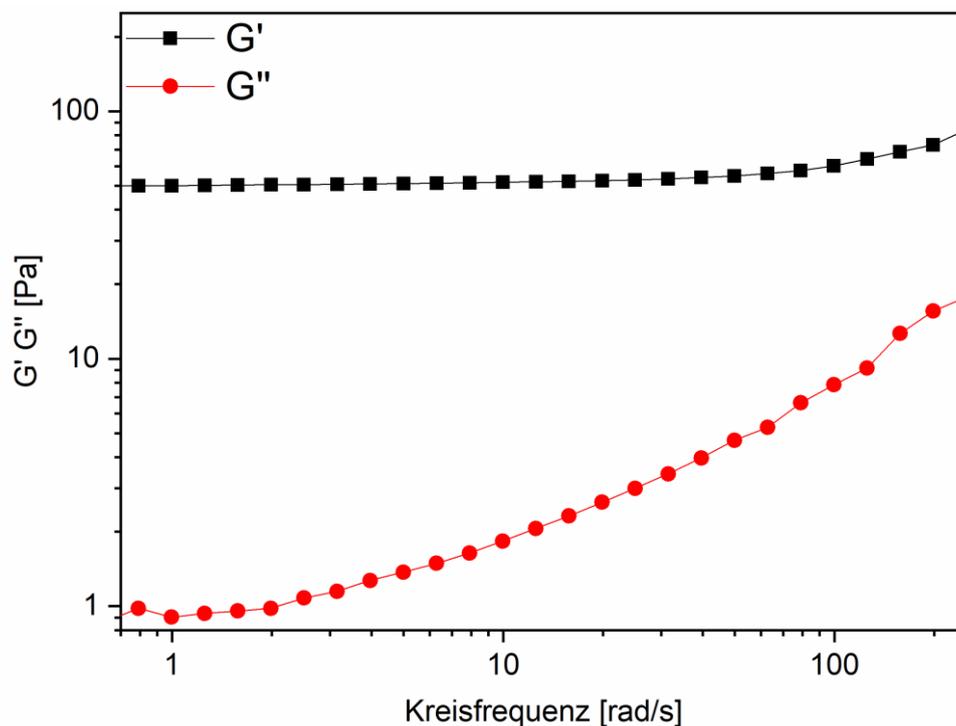
**Abb. 6-30:** Radikalstarter Dimethyl-2,2'-azobis(2-methylpropionat) (V-601).

Die Bildung der Radikale durch Spaltung der Azo-Bindung benötigt erhöhte Temperaturen. Der genutzte Katalysator V-601 besitzt eine 10-Stunden-Halbwertszeit bei einer Temperatur von 66 °C (Wako 2018). Um eine schnelle Gelierung zu erreichen, wurden Reaktionstemperaturen von 90 und 100 °C gewählt. Die Reaktion wurde in DMSO als Lösungsmittel durchgeführt. Dabei wurde die Gelbildung rheologisch verfolgt. Der Verlauf des Elastizitätsmoduls  $G'$  und des Verlustmoduls  $G''$  im Verlauf der Zeit bei isothermen Bedingungen wurde aufgezeichnet. In Abbildung 6-31 ist die Entwicklung der beiden Module bei der Gelierung von HV-OX (DS 0,89) mit V-601 (10% (w/w) bezogen auf Xylanderivat) bei 90 °C dargestellt.



**Abb. 6-31:** Rheologische Untersuchung der radikalischen Quervernetzung von HV-OX (DS 0,89) mit V-601 bei 90 °C.

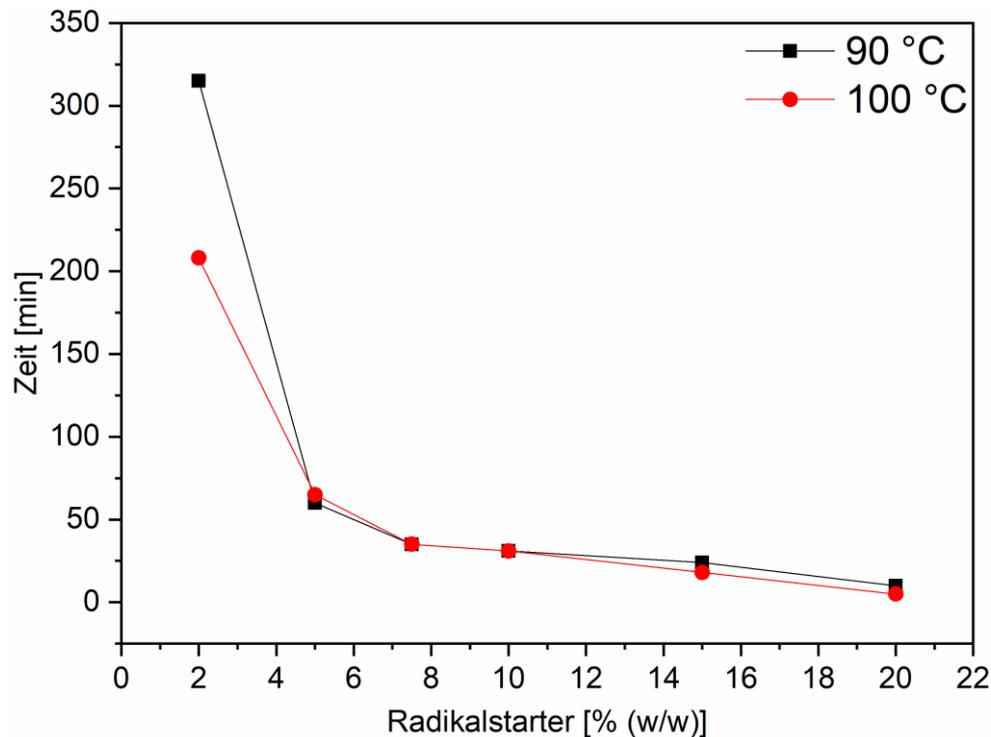
Im Laufe der Reaktion kommt es zu einem Anstieg sowohl des Speichermoduls  $G'$  als auch des Verlustmoduls  $G''$ , wobei der Anstieg von  $G'$  wesentlich stärker ist. Dies führt zu einem Schnittpunkt beider Kurven nach einer Zeit von  $t = 1750$  s. Dies ist der sogenannte Gelpunkt. Ab diesem übersteigen die elastischen Eigenschaften (Festkörpereigenschaften) des Materials die viskosen Eigenschaften (Flüssigkeitseigenschaften). Der Gelpunkt beschreibt daher den Übergang einer Flüssigkeit zu einem Feststoff. Ob es sich bei dem erhaltenen Feststoff wirklich um ein Gel handelt, wird anschließend durch eine Variation der Frequenz nachgewiesen (Abbildung 6-32).



**Abb. 6-32:** Auswirkung der Veränderung der Kreisfrequenz auf die Module  $G'$  und  $G''$  der gelierten Probe aus Abbildung 6-31 (HV-OX (DS 0,89)).

Über den gesamten Frequenzbereich gilt  $G' > G''$ , der Verlauf beider Module ist nahezu parallel. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Gele und bestätigt somit, dass eine Gelierung stattgefunden hat.

Die in das Xylan mittels VEC eingebrachten Vinylgruppen sind somit für die chemische Bildung von Gelen mittels radikalischer Quervernetzung geeignet. Im Folgenden wurde der Einfluss von Temperatur und Radikalstartermenge auf die Zeit bis zum Gelpunkt für HV-Xylan mit einem DS von 0,89 untersucht (Abbildung 6-33).



**Abb. 6-33:** Gelierungsdauer von HV-OX (DS 0,89) in Abhängigkeit von Temperatur und Menge des Radikalstarters.

Die Untersuchungen wurden bei 90 und 100 °C durchgeführt, hierbei wurde die Menge des Radikalstarters zwischen 2 und 20% (w/w, bezogen auf die Menge HV-OX in Lösung) variiert. Es zeigt sich, dass die Temperatur nur bei geringen Mengen des Radikalstarters einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Gelierung hat, bei höheren Mengen des Initiators werden bei beiden Temperaturen sehr ähnliche Gelierungszeiten beobachtet. Mit steigender Menge des Radikalstarters sinken die Gelierungszeiten erwartungsgemäß und können bei Konzentrationen ab 10% (w/w) auf unter 30 min reduziert werden, sodass eine schnelle Gelierung von HV-OX möglich ist. Unter Aspekten der grünen Chemie ist allerdings ein geringerer Initiatoreinsatz anzustreben. Auch in diesen Fällen kann eine Gelierung erreicht werden, diese geht allerdings dementsprechend mit höheren Reaktionszeiten einher.

Die Radikalbildung aus V-601 durch Spaltung der N=N-Bindung führt zur Bildung und Freisetzung von Stickstoff (N<sub>2</sub>). Bei Azo-Initiatoren ist dieser Reaktionsschritt für die Radikalbildung unabdingbar. Das entstandene Gas führt zur Bildung von Blasen in den HV-OX-Gelen (Abbildung 6-34).



**Abb. 6-34:** Durch V-601 hergestelltes Gel aus HV-OX (DS 0,89). Durch die Stickstoffbildung im Rahmen der Reaktion kommt es zu einer starken Blasenbildung.

Die sehr dunkle Farbe der Gele ist auf den Lösungszustand des Xylanderivats zurückzuführen. Sowohl hydroxypropylierte als auch hydroxyvinylethylierte Xylane bewirken eine solche Färbung, wenn sie in DMSO gelöst werden. Die Farbe ist daher kein Resultat der Gelbildung. Werden die Produkte aus dem Lösungsmittel wieder ausgefällt, so zeigen sie erneut ihre ursprüngliche Farbe. Mit COCs hergestellte Derivate sind hell- bis mittelbraun.

Die erhaltenen Blasen sind aus mehreren Gründen unerwünscht. Zum einen ist die Entwicklung dieser nicht kontrollierbar. Des Weiteren bildet sich durch die Luft einschüsse eine ungleichmäßige Struktur aus, die spätere Analysen signifikant erschweren würde. Über dies hinaus können Materialien, welche eine derartige Vielzahl an Blasen enthalten, im getrockneten Zustand grundsätzlich nicht mehr als Aero- beziehungsweise Cryogele bezeichnet werden, sondern würden eher der Klasse der Schäume zugeordnet (Sescousse et al. 2011).

Aus diesen Gründen wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, Gele ohne Blasen zu erhalten. Die Blasenbildung zeigt eine große Abhängigkeit vom Oberflächen-Volumenverhältnis der Reaktionsführung. In verschiedenen Reaktionsgefäßen mit unterschiedlichen Geometrien kommt es zu verschieden starken Ausprägungen der Blasenbildung. Es wurde versucht, die Gelbildung im Vakuum durchzuführen, um die Blasen direkt zu entfernen. Die Morphologie der erhaltenen Gele unterscheidet sich hierbei je nach Stärke des Vakuums. Wird das Vakuum niedrig gewählt, so ist dieses nicht stark genug, um die Blasen aus dem entstehenden Gel zu entfernen. Ist das Vakuum hingegen zu hoch, geht die bei mindestens 90 °C durchgeführte Reaktion mit einer signifikanten Verdampfung des DMSO einher. Dadurch schrumpft das Gesamtvolumen des Gels stark. Wird das Gel hingegen nach der Bildung im Vakuum behandelt, so geht die Entfernung der Blasen mit

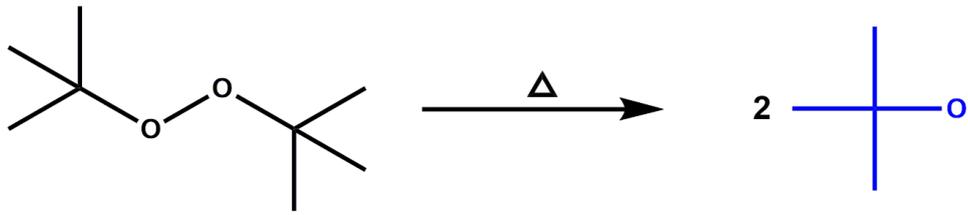
einem Kollaps des Netzwerks einher. Dadurch schrumpft das Material stark und unregelmäßig zusammen. Des Weiteren wurde versucht, die Blasen während der Gelbildung durch regelmäßiges Schütteln zu entfernen. Dadurch wird die Gelbildung allerdings stark verlangsamt oder trat gar nicht mehr ein. Es ist davon auszugehen, dass der externe Impuls zu einer Störung auf molekularer Ebene führt, wodurch keine zuverlässige Gelbildung mehr stattfindet.

Aus diesen Gründen konnte eine reproduzierbare, blasenfreie Gelbildung aus HV-OX mit V-601 nicht erreicht werden. Zwar ist eine grundsätzliche Gelbildung aus Xylan ohne Einsatz zusätzlicher *Linker* mit dem Azo-Initiator möglich, die erhaltenen Materialien sind jedoch unregelmäßig und nicht für eine weitere Verwendung geeignet.

Aus diesen Gründen wurde ein anderer Radikalstarter gesucht, bei dem die Radikalbildung nicht inhärent mit einer Gasbildung einhergeht. Es wurden drei unterschiedliche Substanzen untersucht: Kaliumperoxodisulfat ( $K_2S_2O_8$ ), Triethylboran ( $Et_3B$ ) sowie Di-tert-butylperoxid (DTBPO). Alle drei Substanzen bilden Radikale, ohne gleichzeitig ein Gas zu bilden.

Kaliumperoxodisulfat ist ein weitläufig genutzter Initiator für die Bildung von Radikalen, der bei erhöhten Temperaturen Sulfatradikale bildet. Allerdings ist die Löslichkeit dieser Substanz in DMSO zu gering, sodass sie nicht für radikalische Reaktionen in diesem Lösungsmittel verwendet werden kann. Triethylboran benötigt keine erhöhten Temperaturen, um Radikale zu bilden. Die Generierung von Ethylradikalen geschieht durch die Reaktion mit Sauerstoff. Aufgrund seiner hohen Reaktivität wird  $Et_3B$  nur als Lösung in einem organischen Lösungsmittel kommerziell vertrieben. Im Rahmen dieser Dissertation wurde  $Et_3B$  als einmolare Lösung in Tetrahydrofuran (THF) verwendet. Die Zugabe der  $Et_3B$ -Lösung zum HV-OX in DMSO führt zu einer sichtbaren Ausfällung eines Feststoffs. Da für die Gelbildung hochkonzentrierte HV-OX-Lösungen notwendig sind, ist dies mutmaßlich auf die Zugabe des THF zurückzuführen, da HV-OX in diesem keine Löslichkeit zeigt. Aus diesem Grund musste auch  $Et_3B$  für die Anwendung ausgeschlossen werden.

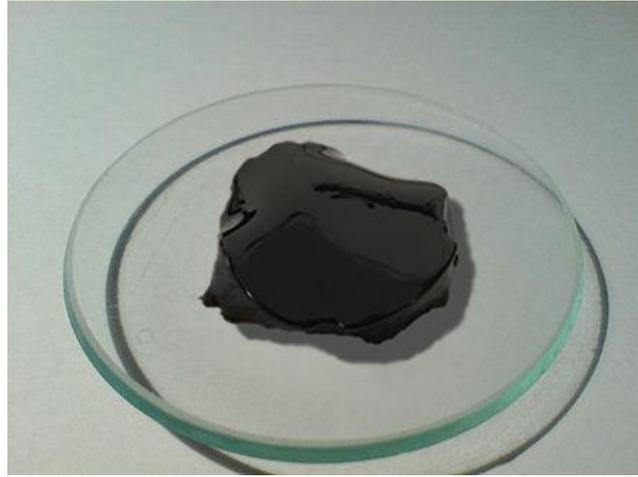
DTBPO reagiert bei erhöhter Temperatur unter Bildung von tert-Butanolradikalen (Abbildung 6-35). Es ist mit DMSO mischbar und kann daher für die radikalische Vernetzung der Vinylgruppen von HV-OX verwendet werden.



**Abb. 6-35:** Schematische Darstellung der Bildung von tert-Butanolradikalen aus Di-tert-butylperoxid.

Für die Nutzung des DTBPO müssen verschiedene Faktoren berücksichtigt werden. Im Rahmen einer Nebenreaktion kann es zur Bildung von Sauerstoff kommen, der aus den tert-Butanolradikalen unter Bildung von tert-Butylradikalen entsteht. Da es sich lediglich um eine Nebenreaktion handelt, kommt es nur zu einer geringen Gasbildung, welche die erhaltenen Materialien nicht beeinflusst. Für die Quervernetzung mit DTBPO sind höhere Temperaturen erforderlich, als dies für V-601 der Fall war. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Homolyse der O-O-Bindung des DTBPO, die zur Radikalbildung führt, bei 100 °C beginnt (Iizuka & Surianarayanan 2003). Um eine zufriedenstellende Geschwindigkeit der Gelbildung zu erhalten, müssen daher Temperaturen gewählt werden, die deutlich über diesem Wert liegen. Gleichzeitig liegt der Siedepunkt des Peroxids bei 110 °C (Sigma 2018b). Es ist daher notwendig, die Reaktion in abgeschlossenen Gefäßen durchzuführen. Solche Gefäße werden ebenfalls benötigt, da auch das verwendete DMSO bei diesen Temperaturen einen erhöhten Dampfdruck aufweist und in einem offenen Gefäß in signifikantem Maße verdampfen würde.

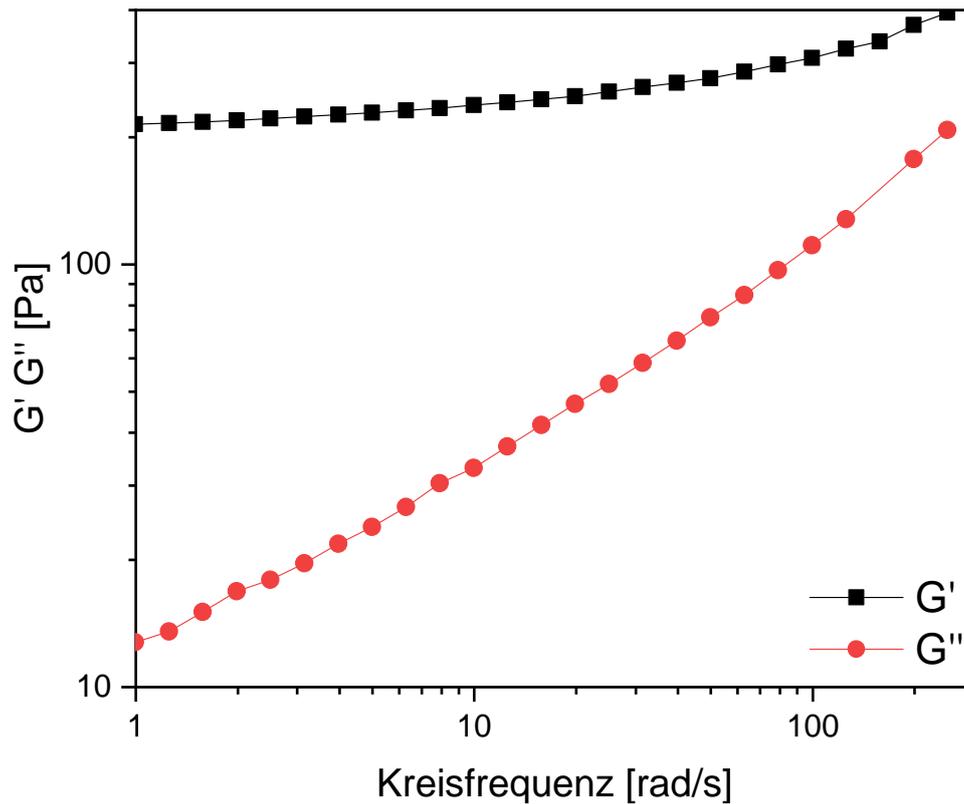
Die Versuche mit DTBPO haben gezeigt, dass bei 135 °C und konstanter Initiatormenge blasenfreie Gele aus HV-OX hergestellt werden können. Die Zeit bis zur Gelbildung ist abhängig vom DS. Ein höherer DS führt zu einer schnelleren Gelierung (DS 1,0: < 24 h, DS 0,8: 24 – 30 h, DS 0,6: 40 – 48 h, DS 0,4: 60 – 72 h) und einer höheren Formstabilität des erhaltenen Gels. Materialien, welche aus HV-OX mit niedrigem DS hergestellt wurden, zerfallen oder zerfließen leicht. Eine zufriedenstellende Formstabilität kann ab einem DS von etwa 0,6 erhalten werden. In Abbildung 6-36 ist ein mit DTBPO hergestelltes Gel (aus HV-OX (DS 1,0)) dargestellt.



**Abb. 6-36:** Mit DTBPO als Radikalstarter in DMSO hergestelltes HV-OX-Gel (DS 1,0).

Das erhaltene Gel ist blasenfrei und homogen. Es zeigte eine beobachtbare Formstabilität. Die Herstellung dieser homogenen Gele ist reproduzierbar. Letztendlich zeigen die Versuche, dass mit DTBPO als Radikalstarter homogene Xylangele ohne zusätzliche *Linker* hergestellt werden können, während der eingesetzte Azo-Initiator durch die einsetzende Gasentwicklung die Gelbildung beeinträchtigt oder sogar verhindert.

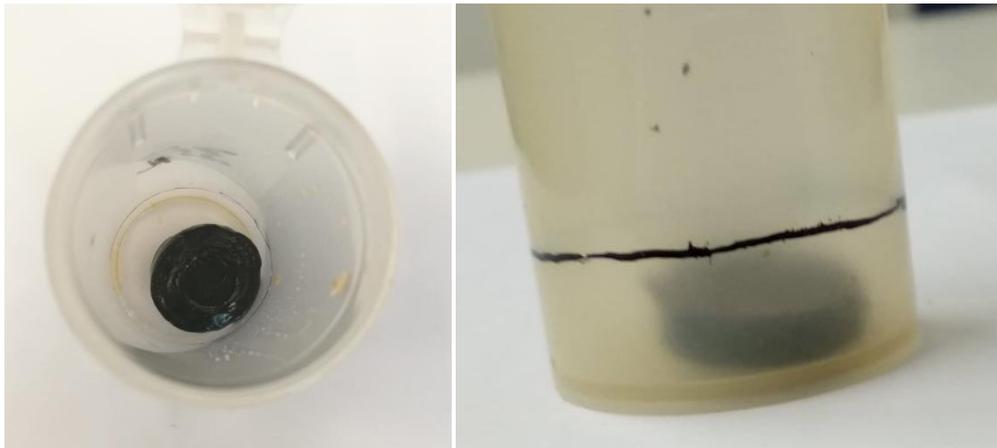
Da die Gelierung bei einer Temperatur von 135 °C durchgeführt wird und diese Temperatur über dem Siedepunkt des DTBPO liegt, ist es nicht möglich, den Übergang des Systems von einer Flüssigkeit in ein Gel (Kreuzung von  $G'$  und  $G''$ ) rheologisch zu untersuchen, da im vorhandenen Rheometer kein abgeschlossenes System hergestellt werden kann. Dadurch verdampfen sowohl der Initiator als auch signifikante Teile des DMSO. Allerdings kann das fertige Gel rheologisch vermessen werden. Die Entwicklung von  $G'$  und  $G''$  durch Veränderung der Frequenz gibt Aufschluss, ob es sich tatsächlich um ein Gel handelt (Abbildung 6-37).



**Abb. 6-37:** Entwicklung der Parameter  $G'$  und  $G''$  des Gels aus Abbildung 6-36 (HV-OX (DS 1,0)) bei Veränderung der Kreisfrequenz.

Über die gesamte Frequenz gilt  $G' > G''$ . Dadurch kann bestätigt werden, dass es sich bei dem vorgestellten Material um ein Gel handelt.

Es wurde untersucht, in welchem Maße das Lösungsmittel gegen Wasser (für die Gefriertrocknung) beziehungsweise Ethanol (für die superkritische  $\text{CO}_2$ -Trocknung) ausgetauscht werden kann. Für die mittels DTBPO hergestellten Gele zeigten sich hierbei allerdings vielfältige Probleme. Wurde der Lösungsmittelaustausch mit Wasser durchgeführt, schrumpften die Gele sehr stark (Abbildung 6-38).



**Abb. 6-38:** Mit DTBPO als Initiator hergestelltes Gel nach Lösungsmittelaustausch gegen Wasser. Die Markierung auf dem Röhrchen zeigt das Volumen des Gels vor dem Austausch.

Wird der Lösungsmittelaustausch gegen Ethanol durchgeführt, so quellen die Gele zunächst stark an. Nach einigen Tagen schrumpfen allerdings auch diese Gele, vergleichbar mit dem zuvor dargestellten Lösungsmittelaustausch gegen Wasser, stark zusammen. Solche Gele sind für eine anschließende Trocknung nicht geeignet, da durch das starke Schrumpfen keine für Aerogele charakteristische Porosität im getrockneten Produkt mehr gegeben wäre.

Während des Lösungsmittelaustausches diffundiert das DMSO aus den Poren des Gels in die umgebende Flüssigkeit, gleichzeitig werden die Poren mit Ethanol beziehungsweise Wasser gefüllt. Im Rahmen dieses Vorgangs wirken verschiedene Kräfte auf die Gelstruktur. Das Zusammenschrumpfen des Gels während des Austausches deutet darauf hin, dass diese Struktur im Rahmen des Prozesses in großem Maße kollabiert. Dieses Phänomen wurde auch beobachtet, wenn der Lösungsmittelaustausch in Form eines Gradienten durchgeführt wurde. Dazu wurden die Gele in Gemischen aus DMSO/x ( $x = \text{Wasser, Ethanol}$ ) mit den Verhältnissen 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 sowie 0/100 (v/v) platziert.

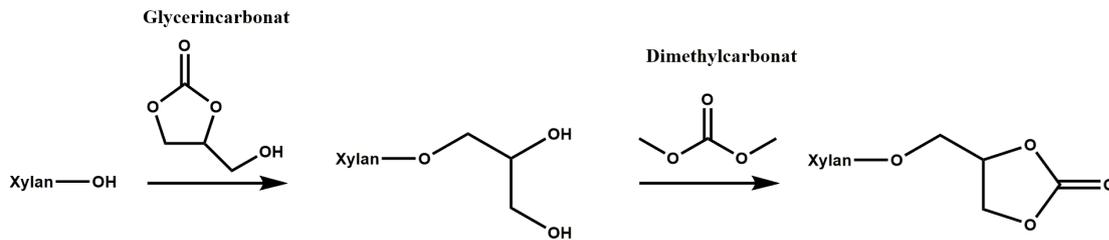
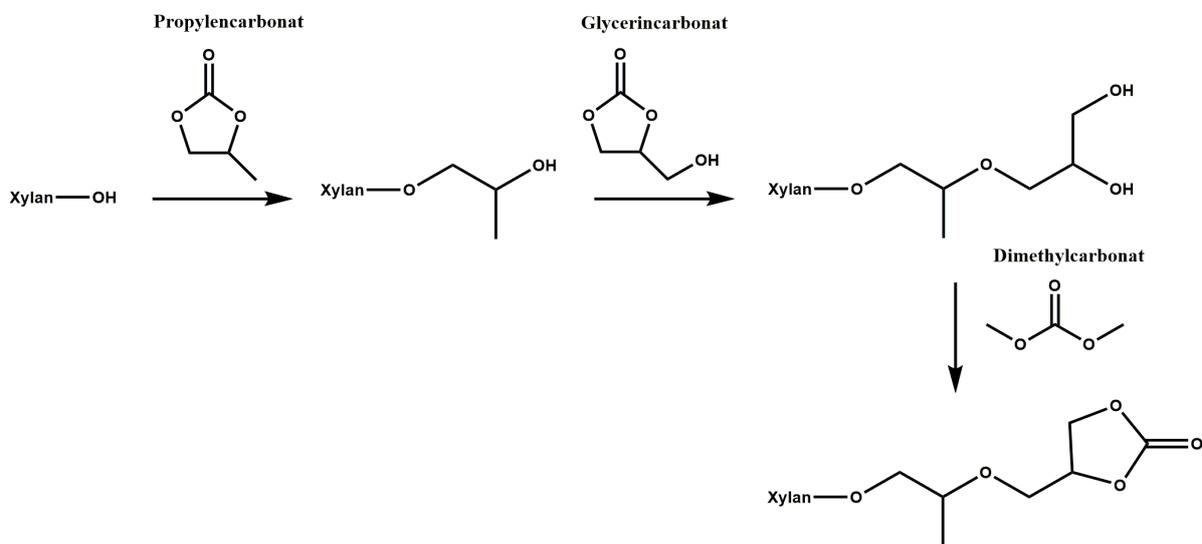
Die Ursache für die auffällige Schrumpfung des Gels ist möglicherweise die geringe Kettenlänge des Xylans. Es ist die Ausbildung kovalenter Bindungen durch Quervernetzung nötig, um stabile Xylangele ohne *Linker* zu erhalten. Die entstandene Struktur scheint allerdings nicht stabil genug zu sein, um den einwirkenden Kräften während des Lösungsmittelaustausches zu widerstehen.

Eine Gefriertrocknung der Gele direkt aus DMSO konnte nicht vollständig realisiert werden. Selbst nach einer Trocknungsdauer von mehreren Tagen war das Material nicht gänzlich trocken. Dies ist darauf zurückzuführen, dass DMSO hygroskopisch ist und DMSO/Wasser-Gemische nur sehr schwierig vollständig eingefroren werden können.

Im Rahmen dieses Kapitels wurde eine Methode vorgestellt, Gele aus modifiziertem Xylan ohne zusätzlichen Einsatz von *Linkern* herzustellen. Dies gelang durch den Einsatz eines Peroxids als Initiator. Die Probleme der Herstellung von Aero- und Cryogelen gehen auf die inhärenten Eigenschaften des Xylans zurück. Dies umfasst das sehr geringe Spektrum der verfügbaren Lösungsmittel sowie die niedrigen Molmassen. Die Tatsache, dass mit der vorgestellten Methode trotz der kurzen Xylanketten stabile Gele gebildet werden konnten, zeigt, dass die chemische Quervernetzung der Vinylgruppen eine vielversprechende Synthesestrategie für die Herstellung von Gelen aus Naturstoffen ist. Das Potential von COCs wie VEC in diesem Bereich kann als hoch eingestuft werden, da es eine schnelle und einfache Funktionalisierung der biobasierten Materialien mit Vinylgruppen ermöglicht. Hydroxygruppen sind in den meisten Naturstoffen verfügbar. Diese können als Ausgangspunkt für die Herstellung von Gelen nach der in dieser Arbeit entwickelten Methode genutzt werden.

#### 6.4 Synthese von Xylanarbonaten mit Glycerincarbonat und Dimethylcarbonat

Neben Gelen sind Polyurethane (PUs) Materialien von großem Interesse. Die etablierte Methode zur PU-Synthese besteht aus der Reaktion von Polyolen mit Isocyanaten. Aufgrund der Vielzahl der Hydroxygruppen sind Naturstoffe potentiell geeignete Ausgangsstoffe für die PU-Herstellung. Die Verwendung von Isocyanaten ist etabliert und weitgehend erforscht, allerdings sind Isocyanate sehr giftig, da sie extrem reizend auf die Schleimhäute wirken. Die Nutzung von Isocyanaten zur Herstellung von PUs ist daher für viele Anwendungsfelder nicht gewünscht. Aus diesem Grund wird intensiv an Möglichkeiten zur Herstellung von nicht-isocyanatbasierten Polyurethanen (NIPUs) geforscht. Eine Möglichkeit, solche NIPUs zu erhalten, liegt in der Reaktion zwischen Aminogruppen ( $-NH_2$ ) und COCs. Bei dieser Reaktion werden Carbamatgruppen gebildet, welche die grundlegenden Funktionalitäten von PUs sind. Diese Synthesestrategie basiert auf der hohen Reaktivität zwischen Aminen und COCs. Die Umsetzung kann bereits bei Raumtemperatur und Normaldruck geschehen (Rokicki 2000; Clements 2003). Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine von Kühnel et al. (2018) entwickelte Methode zur Einführung von cyclischen Carbonatgruppen erstmals am Ausgangsmaterial Xylan erprobt. In Abbildung 6-39 sind die Synthesestrategien zur Herstellung von Xylanarbonaten dargestellt.

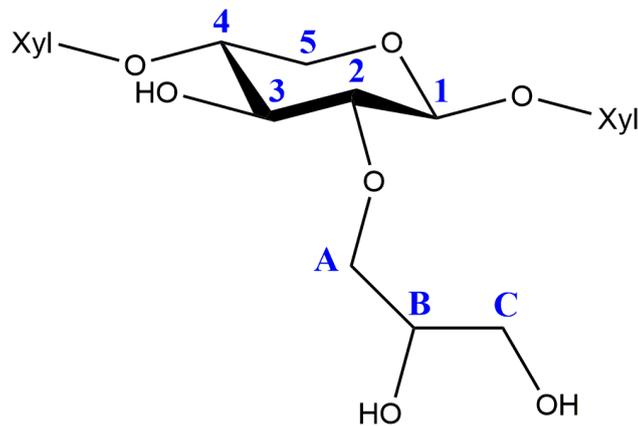
**(A) Umsetzung ohne vorherige Hydroxypropylierung****(B) Umsetzung mit vorheriger Hydroxypropylierung**

**Abb. 6-39:** Synthesestrategien zur Herstellung von Xylancarbonaten mit Glycerin- und Dimethylcarbonat - (A) ohne vorherige Hydroxypropylierung mit PC; (B) mit vorheriger Hydroxypropylierung mit PC.

Die Synthese von Xylancarbonaten verläuft unter der Nutzung sowohl von COCs (PC, GC) als auch von linearen organischen Carbonaten (LOCs) in Form von Dimethylcarbonat (DMC). Das Ziel der Umsetzung mit GC liegt in der Herstellung eines 1,2-Diols, das anschließend durch Umesterung mit DMC in ein cyclisches, fünfgliedriges Carbonat überführt wird. Dieses so erhaltene Xylancarbonat ist eine potentielle Ausgangssubstanz für die Herstellung von NIPUs. Die Herstellung von Xylancarbonaten mit GC und DMC kann direkt aus dem nativen Xylan erfolgen. Durch eine Hydroxypropylierung des Xylans mit PC vor der Umsetzung mit GC können die Hydroxygruppen allerdings sterisch besser zugänglich gemacht werden.

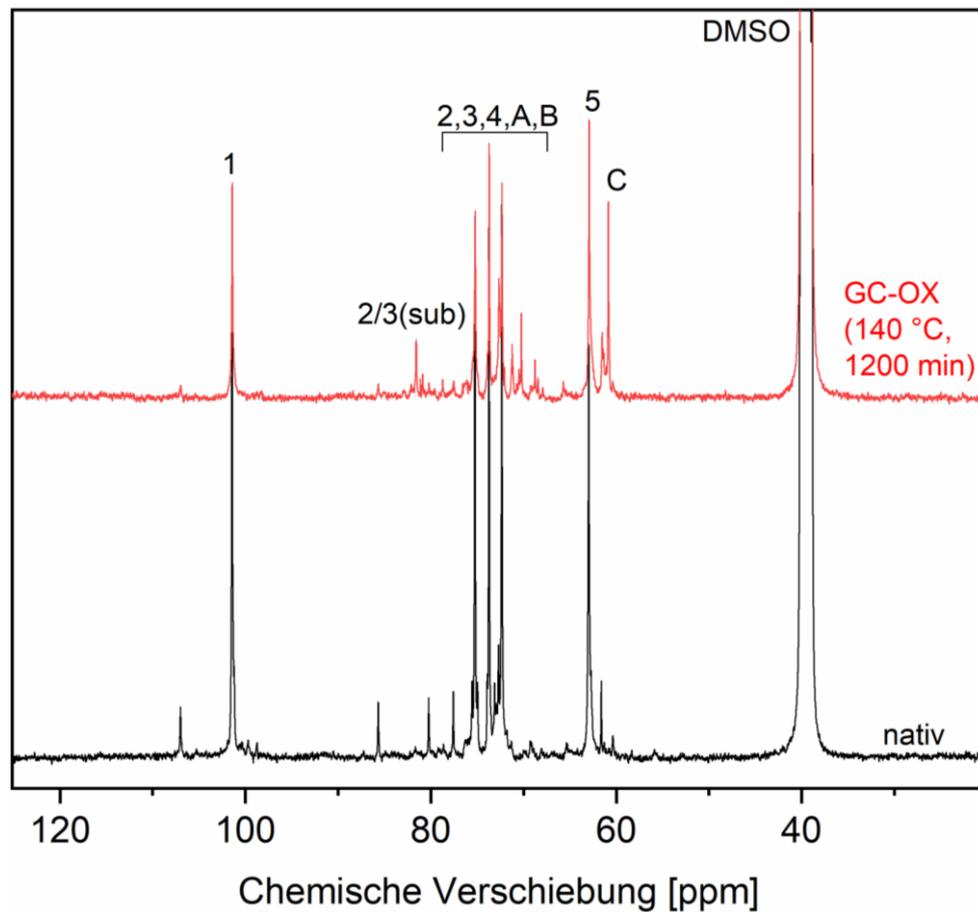
Zunächst wurde die Hydroxyalkylierung von Haferspelzenxylan mit Glycerincarbonat untersucht. Die Analyse der erhaltenen Produkte erfolgte mittels NMR- und FTIR-Spektroskopie.

In Abbildung 6-40 ist eine mit GC umgesetzte Xyloseeinheit inklusive Bezeichnung der Kohlenstoffatome dargestellt.



**Abb. 6-40:** GC-derivatisierte Xyloseeinheit mit Substitution an C-2. Eine Substitution an C-3 oder eine Doppelsubstitution beider Hydroxygruppen ist ebenfalls möglich.

In Abbildung 6-41 sind vergleichend die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von OX und mit GC derivatisiertem OX (GC-OX) dargestellt.



**Abb. 6-41:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von OX und GC-OX (140 °C, 1200 min).

Die Analyse der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestätigt den Erfolg der Umsetzung von Xylan mit GC. Das NMR-Spektrum des Derivats zeigt sowohl neue Signale, welche dem Diolrest zugeordnet werden (A, B, C) können, als auch Signale der Kohlenstoffatome C-2 und C-3 mit substituierten Hydroxygruppen. Im Vergleich mit den zuvor dargestellten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von HP-OX oder HV-OX ist das Signal 2/3(sub) deutlich schärfer. Dies spiegelt sich auch in den ermittelten Werten für den DS wieder (Tabelle 6-4). Dieser wird über das Signal 2/3(sub) berechnet. Zur Bestimmung des MS wird das Signal des Kohlenstoffatoms C verwendet, während die Normierung auf Basis des Kohlenstoffatoms C-1 geschieht.

**Tab. 6-4:** Mittels Auswertung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestimmte DS- und MS-Werte der GC-OX-Proben in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und –dauer.

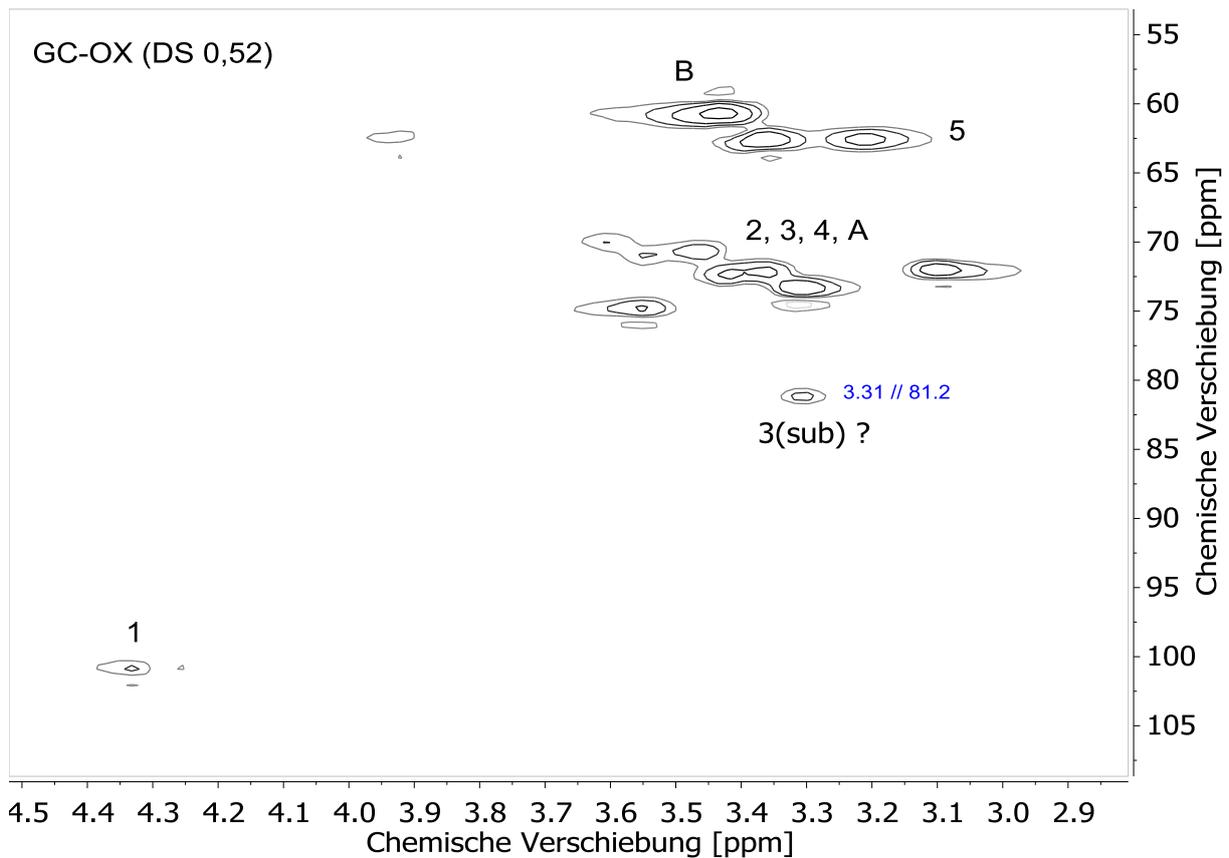
Temperatur [°C]	Reaktionsdauer [min]	DS [-]	MS [-]	DP <sub>Seite</sub> [-]
140	1200	0,52	0,99	1,90
160	80	0,28	0,35	1,25
175	80	0,61	0,94	1,54
175	80*	0,69	1,21	1,75
175	240	0,72	1,26	1,75

\* Bei dieser Messung wurde die doppelte Menge des Katalysators DBU verwendet.

Verglichen mit den Substitutionswerten, welche für HP-OX ermittelt wurden, sind diese bei den hergestellten GC-OX-Derivaten deutlich kleiner. Dies trifft selbst dann zu, wenn die Reaktion bei 175 °C durchgeführt wird. Dies ist eine um 15 °C höhere Temperatur, als sie zur Umsetzung von OX mit PC oder VEC verwendet wurde. Es kann erwartet werden, dass dies einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Auch eine Verdopplung der Katalysatormenge erhöht den DS nur geringfügig. Daraus kann geschlossen werden, dass die Reaktivität von GC gegenüber Xylan niedriger ist als die Reaktivität von PC oder VEC gegenüber Xylan. Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu denen von Kühnel et al. (2017b), welche für die Hydroxyalkylierung von Lignin mit verschiedenen COCs die Reaktivitätsreihenfolge  $\text{EC} > \text{GC} > \text{PC} > \text{BC}$  bestimmt haben. Es sind verschiedene Erklärungen für dieses Phänomen denkbar. Im Lignin sind ein Teil der Hydroxygruppen phenolischer Natur. Diese sind reaktiver als der aliphatische Gegenpart. Eine Möglichkeit ist, dass vor allem phenolische OH-Gruppen gegenüber GC sehr reaktiv sind. Eine andere Erklärung liegt in den unterschiedlichen Lösungszuständen von Lignin und Xylan. Während Lignin in COCs löslich ist, muss die Hydroxyalkylierung von Xylan in DMSO durchgeführt werden. Es ist möglich, dass DMSO die Reaktivität des GC herabsetzt. In Kombination mit der Löslichkeit muss auch die unterschiedliche Struktur der Seitenketten von PC und GC in Betracht gezogen werden. So ist der  $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Rest des GC sterisch anspruchsvoller als der  $-\text{CH}_3$ -Rest des PC. Wie in Kapitel 6.2.1 dargelegt wurde, ist zu erwarten, dass sich der  $-\text{I}$ -Effekt des Sauerstoffs der Hydroxygruppe von GC positiv auf die Reaktivität auswirkt. Durch die unterschiedlichen Lösungszustände ist es allerdings denkbar, dass im Falle des Xylans die erhöhte sterische Hinderung einen stärkeren Einfluss als die elektronischen Effekte des Sauerstoffs hat.

Die Ergebnisse zeigen überdies hinaus, dass ein steigender DS auch eine Erhöhung der Länge der Seitenkette  $DP_{\text{Seite}}$  bewirkt. Dies zeigt, dass die Reaktivität neu gebildeter Hydroxygruppen gegenüber GC höher ist als im Falle nativer OH-Gruppen. Dieser Befund bestärkt die Vermutung, dass sterische Aspekte die unerwartet niedrige Reaktivität von GC gegenüber Xylan bedingen.

Zur weiteren Strukturaufklärung der Derivate wurde ein HSQC-NMR-Spektrum von GC-OX (DS 0,52) aufgenommen (Abbildung 6-42).



**Abb. 6-42:** HSQC-NMR-Spektrum von GC-OX (DS 0,52).

Die größte Auffälligkeit im dargestellten HSQC-NMR-Spektrum liegt darin, dass für die substituierten Hydroxygruppen der Kohlenstoffatome C-2 und C-3 nur ein Signal vorliegt. In den zweidimensionalen Spektren von HP-OX und HV-OX waren stets zwei Signale zu erkennen, die eine Analyse der bevorzugten Position an C-2 und C-3 ermöglichten.

Das Vorliegen nur eines Signals im HSQC-NMR-Spektrum des GC-OX ist in Einklang mit dem zuvor erwähnten scharfen Signal im eindimensionalen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von GC-OX. Dies deutet darauf hin, dass von den vorhandenen Hydroxygruppen der Xyloseeinheiten lediglich eine OH-Funktionalität besetzt wird. Die gemessenen Signale erscheinen im HSQC-

NMR-Spektrum bei den chemischen Verschiebungen 3,31 ppm ( $^1\text{H}$ -Dimension) sowie 81,2 ppm ( $^{13}\text{C}$ -Dimension). Zum Vergleich sind die Signale der Kohlenstoffatome 2(sub) und 3(sub) und der zugehörigen Wasserstoffatome in den HSQC-NMR-Spektren von HP-OX und HV-OX in Tabelle 6-5 aufgelistet.

**Tab. 6-5:** Chemische Verschiebungen der Signale 2(sub) und 3(sub) der HSQC-NMR-Spektren von HP-OX und HV-OX.

	<b>2(sub)</b>		<b>3(sub)</b>	
	$^1\text{H}$ -Dimension	$^{13}\text{C}$ -Dimension	$^1\text{H}$ -Dimension	$^{13}\text{C}$ -Dimension
<b>HP-OX</b>	2,98	82,3	3,27	82,9
<b>HV-OX</b>	3,00	81,2	3,28	81,9

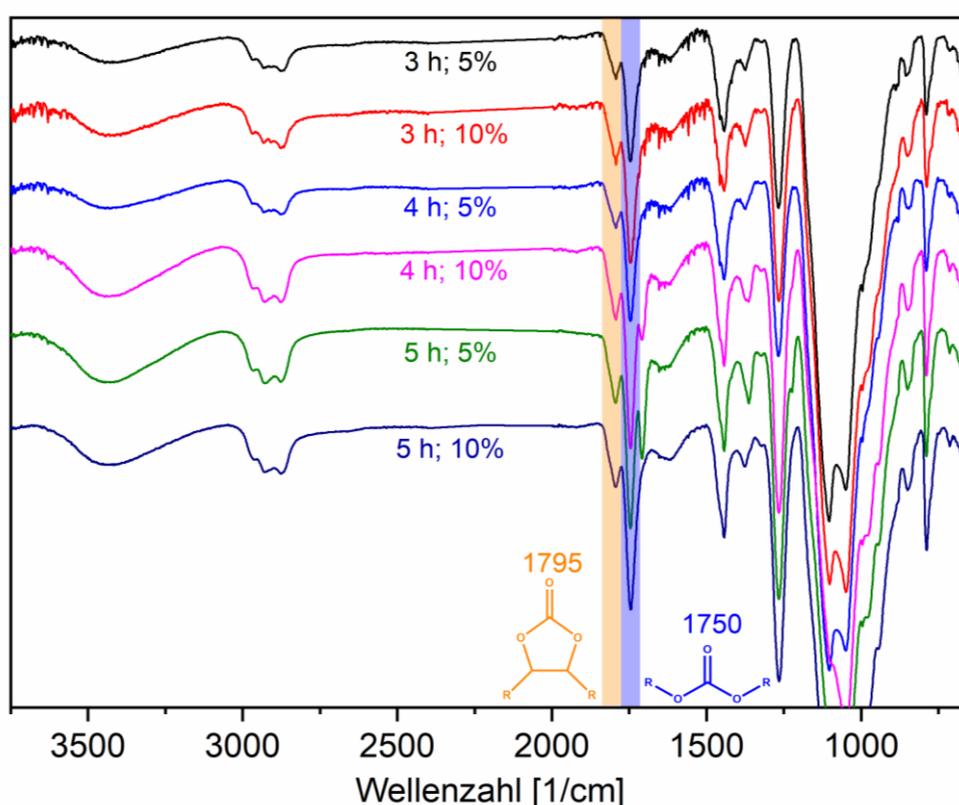
Hinsichtlich der  $^{13}\text{C}$ -Dimension ist ein Vergleich des HSQC-NMR-Spektrums von GC-OX mit den Spektren von HP-OX und HV-OX schwierig, da die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffe C-2(sub) und C-3(sub) sehr nah beieinander liegen. Aus diesem Grund kommt es in den eindimensionalen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren auch zu einer Überlappung beider Signale. Die Trennung der Signale in den HSQC-NMR-Spektren basiert auf deutlichen Unterschieden hinsichtlich der Verschiebung in der  $^1\text{H}$ -Dimension. Mit einer Verschiebung von 3,31 ppm hat das Signal des zu untersuchenden Wasserstoffes im Spektrum von GC-OX eine hohe Ähnlichkeit zu den Signalen der Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen C-3(sub) in den Spektren von HP-OX und HV-OX.

Auf Basis dieses Vergleiches ist es naheliegend, dass die Hydroxyalkylierung von Xylan mit GC ausschließlich am Kohlenstoffatom C-3 stattfindet. Dies ist insofern überraschend, da HP-OX und HV-OX jeweils an beiden Hydroxygruppen hydroxyalkyliert wurden und dabei die OH-Gruppe an C-2 sogar bevorzugt derivatisiert wurde. Da bislang nicht klar ist, warum GC ausschließlich an C-3 reagieren sollte, müssen die vorgestellten Ergebnisse vorerst mit Vorsicht betrachtet werden. Hierzu wären weitere Untersuchungen nötig, die jedoch im Rahmen dieser Dissertation nicht mehr erfolgen können.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Umsetzung von Haferspelzenxylan mit GC weniger effektiv ist als mit anderen COCs. Dennoch konnte nachgewiesen werden, dass Diol-Seitenketten an den Xylan-Bausteinen angebracht werden können. In einem zweiten Reaktionsschritt sollten diese Funktionalitäten mit Dimethylcarbonat (DMC) mittels Umesterung in cyclische Carbonate überführt werden. Die Umsetzungen wurden in DMSO mit Kaliumcarbonat als

Katalysator durchgeführt, da diese Base für die Umesterung am besten geeignet ist (Kühnel et al. (2018)). Im Rahmen der Untersuchungen zeigte sich, dass die Reaktion effektiver verläuft, wenn das eingesetzte Xylan vor der Umsetzung mit GC zunächst hydroxypropyliert wurde (DS = 0,9). Dies ist auf die Verbesserung der Löslichkeit durch Umsetzung mit PC zurückzuführen.

Die Umsetzung von GC-OX mit DMC wurde bei 80 °C für 3, 4 und 5 h mit Xylankonzentrationen von jeweils 5 und 10% (w/w) durchgeführt. Zur Überprüfung des Erfolgs der Reaktion wurden FTIR-Spektren der erhaltenen Produkte angefertigt (Abbildung 6-43).



**Abb. 6-43:** FTIR-Spektren der mit DMC umgeesterten GC-OX-Derivate. Markiert sind die Signale bei 1795 cm<sup>-1</sup> und 1750 cm<sup>-1</sup>, welche durch cyclische und lineare Carbonate entstehen.

In sämtlichen FTIR-Spektren können Banden im Bereich zwischen 1800 und 1700 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Dieser Bereich ist charakteristisch für Carbonylbanden. In den hergestellten Xylanderivaten können in diesem Bereich zwei Signale bei 1795 und 1750 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Diese können unterschiedlichen Carbonatstrukturen zugeordnet werden. Die Bande bei 1795 cm<sup>-1</sup> signalisiert die Gegenwart von cyclischen, die Bande bei 1750 cm<sup>-1</sup> die Gegenwart von linearen Carbonaten. Beide Strukturen können im Rahmen der Umesterung von Diolen mit DMC entstehen (Abbildung 6-44).

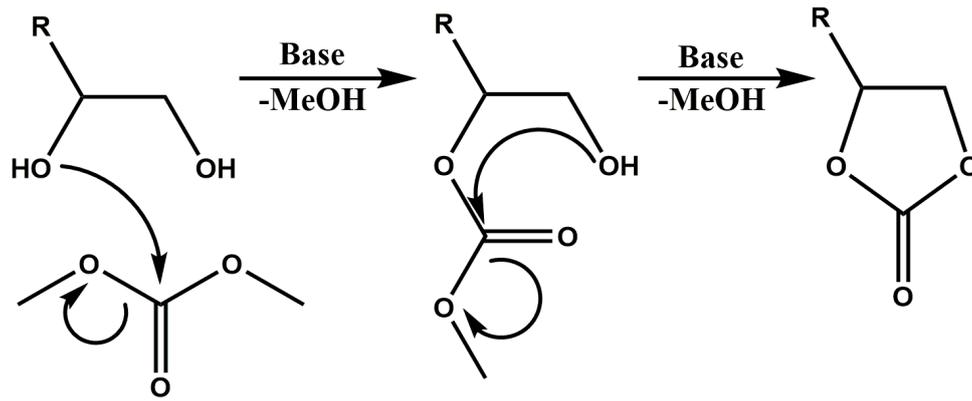
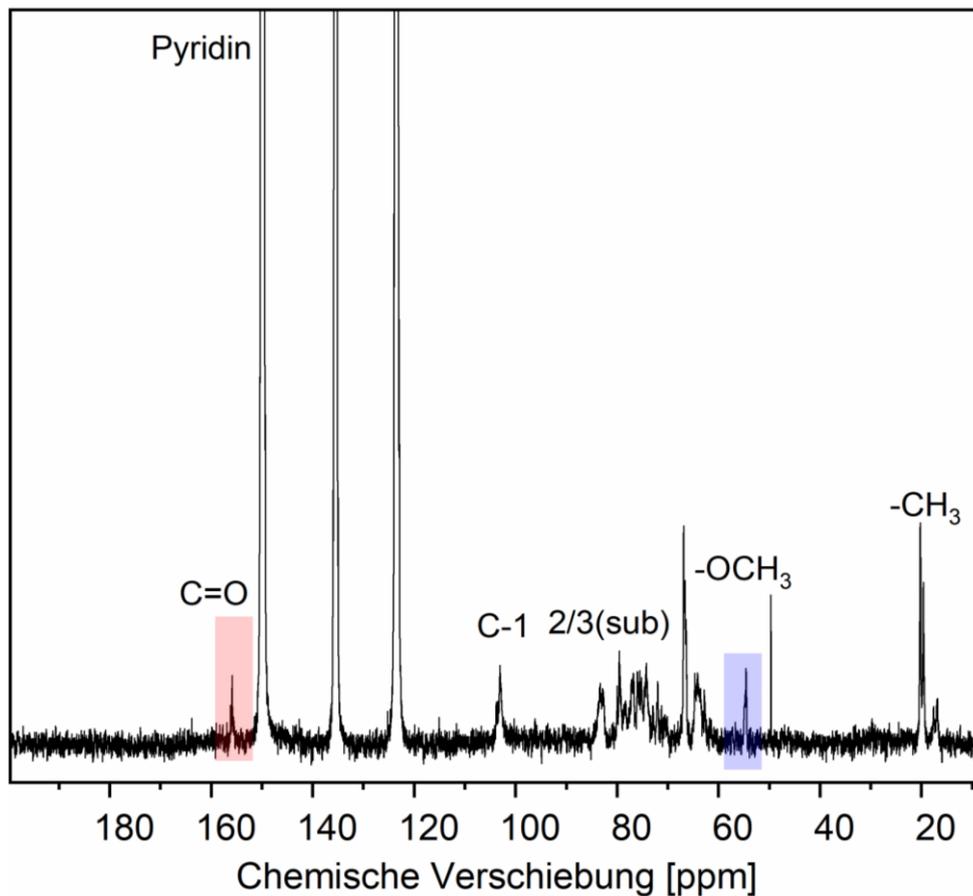


Abb. 6-44: Mechanismus der Umesterung von Diolen mit DMC.

In dieser Reaktion entstehen cyclische Carbonate in zwei Stufen. Zunächst kommt es zum nukleophilen Angriff des Sauerstoffs der depolarisierten Hydroxygruppe an den Carbonylkohlenstoff des DMC. Unter Abspaltung von Methanol entsteht ein lineares Carbonat. Die Bildung des cyclischen Carbonats entsteht im Rahmen eines intramolekularen Angriffs durch Depolarisierung der zweiten Hydroxygruppe des ehemaligen Diols. Lineare Carbonate werden also gebildet, wenn die zweite Stufe der Reaktion nicht stattfindet. Dies kann auch geschehen, wenn die zweite Hydroxygruppe mit einem weiteren Molekül DMC reagiert und sich somit zwei lineare Carbonate bilden.

Die FTIR-Spektren der umgeesterten Xylane (Abbildung 6-43) zeigen, dass in sämtlichen Produkten sowohl cyclische als auch lineare Carbonate vorkommen. Der Vergleich der Intensitäten der Banden lässt des Weiteren den Rückschluss zu, dass in den Produkten mehr lineare als cyclische Carbonate gegenwärtig sind.

Weitere Bestätigung des Erfolgs der Reaktion konnte durch Vermessung eines Produktes (5 h Reaktionszeit, 10% (w/w) Lösung) mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie erhalten werden (Abbildung 6-45).



**Abb. 6-45:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von mit DMC umgeestertem GC-OX (5 h Reaktionszeit, 10% (w/w) Lösung). Das Spektrum wurde in Pyridin aufgenommen.

Im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit präsentierten NMR-Spektren wurde dieses nicht in  $\text{DMSO-}d_6$  sondern in  $\text{Pyridin-}d_5$  aufgenommen. Dies liegt daran, dass die erhaltenen Produkte der Umesterung eine grundsätzlich niedrige Löslichkeit zeigen und nur mit Pyridin vermessen werden konnten. Der Erfolg der Reaktion kann über das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eindeutig nachvollzogen werden. Bei 155,9 ppm kann das Signal der Carbonylgruppen detektiert werden. Dies ist vergleichbar mit der Studie zu Lignincarbonaten von Kühnel et al. (2018), welche die C=O-Gruppen ihrer Produkte bei 154,8 ppm fanden. Die geringfügige Verschiebung kann sowohl auf die unterschiedlichen Biopolymere, welche eingesetzt wurden, als auch auf unterschiedliche Lösungsmittel und unterschiedliche Messtemperaturen zurückgeführt werden. Eine Integration des Signals der Carbonylgruppen ergab, bezogen auf das Signal des anomeren Kohlenstoffatoms C-1, einen Wert von 0,5. Dies bedeutet, dass im Schnitt jede vierte native Hydroxygruppe des Xylans im Rahmen dieser mehrstufigen Modifizierungsstrategie in ein Carbonat, entweder linear oder cyclisch, überführt werden konnte.

Des Weiteren kann bei 54,6 ppm ein weiteres Signal detektiert werden, welches Methoxygruppen (-OCH<sub>3</sub>) zugeordnet werden kann. Diese entstehen bei der Bildung linearer Carbonate (vergleiche Abbildung 6-44) und sind im Einklang mit den Befunden der FTIR-Spektren (vergleiche Abbildung 6-43), durch welche zwei unterschiedliche Carbonatstrukturen identifiziert werden konnten.

Die dargestellten Ergebnisse deuten auf einen Erfolg der Reaktion zwischen GC-OX und DMC hin. Allerdings ist eine Optimierung der Reaktion notwendig, da zum momentanen Zeitpunkt noch unbefriedigende Ausbeuten erhalten werden. Des Weiteren ist die Löslichkeit der Produkte gering. Nichtsdestotrotz wäre eine weiterführende Umsetzung der Xylanarbonate zu PUs grundsätzlich auch in heterogener Phase möglich. Dies würde durch Umsetzung der Carbonate mit Aminen geschehen. Für cyclische Carbonate kann dies bereits bei Raumtemperatur und Normaldruck geschehen (Rokicki 2000; Clements 2003). Auch für lineare Carbonate sind verschiedene Ansätze für die Umsetzung mit Aminen publiziert, diese benötigen allerdings etwas intensivere Bedingungen in Hinblick auf Druck und Temperatur (Selva et al. 2002; Wang et al. 2010; Margetić et al. 2011; Kreye et al. 2013; Elschner & Heinze 2015; Litwinowicz & Kijeński 2015).

### 6.5 Alkalische Derivatisierung von Xylan mit Dimethylcarbonat

Ein weiterer Ansatz zur Herstellung von Xylancarbonaten, welcher im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, beruht auf einer Publikation von *Khiari et al.* (2017). Diese stellten Cellulosecarbonate im Rahmen einer heterogenen Oberflächenmodifikation mit Kaliumhydroxid und Dimethylcarbonat her. Das grundsätzliche Prinzip ist identisch zu dem zuvor vorgestellten der Umesterung von Diolen mit DMC. Dabei wird die Tatsache genutzt, dass auch bei den Glucosemonomeren Diole vorliegen, welche durch die Hydroxygruppen an C-2 und C-3 gebildet werden. Basierend auf der beschriebenen Publikation wird an Xylan die in Abbildung 6-46 dargestellte Reaktion angestrebt.



**Abb. 6-46:** Angestrebte Reaktion für die Herstellung von Xylancarbonaten basierend auf der Publikation von *Khiari et al.* (2017).

Diese Reaktion ist die einzige im Rahmen dieser Dissertation, welche ohne COCs und nur mit LOCs durchgeführt wurde. Die Unterschiede dieser Reaktionsführung im Vergleich mit der Umsetzung mit GC liegen zum einen darin, dass native Hydroxygruppen des Xylans genutzt werden. Diese sind sterisch schwieriger zugänglich. Zum anderen wurde als katalysierende Base ethanolisches KOH ( $c = 30\%$ ) genutzt. Hierbei handelt es sich um eine wesentlich stärkere Base verglichen mit den zuvor genutzten Substanzen DBU und  $K_2CO_3$ .

Die Reaktionsführung und die anschließende Abtrennung und Aufreinigung des Produktes erwies sich als sehr einfach, da die Reaktion unter heterogenen Bedingungen durchgeführt wurde. Dies ermöglichte eine einfache Filtration ohne vorherige Fällung zur Isolierung des Produktes. Bei dieser Reaktion wird ein weißes Pulver erhalten. Dies ist anders als bei den Hydroxyalkylierungen mit COCs, bei welchen die Xylanderivate stets eine bräunliche Färbung aufweisen.

Bei der vorgestellten Umsetzung konnte eine unerwartet hohe Ausbeute beobachtet werden. Aus 6 g eingesetztem OX wurden 16,7 g Produkt (DMC-OX) erhalten, dies entspricht fast einer Verdreifachung der Masse. Dieser starke Zuwachs der Masse macht eine ausschließliche Umesterung, wie in Abbildung 6-46 dargestellt, unwahrscheinlich. Es ist zu erwarten, dass

weitere Reaktionen stattgefunden haben. Um dies zu untersuchen, wurde das erhaltene Produkt mittels FTIR-Spektroskopie untersucht und mit OX verglichen (Abbildung 6-46).

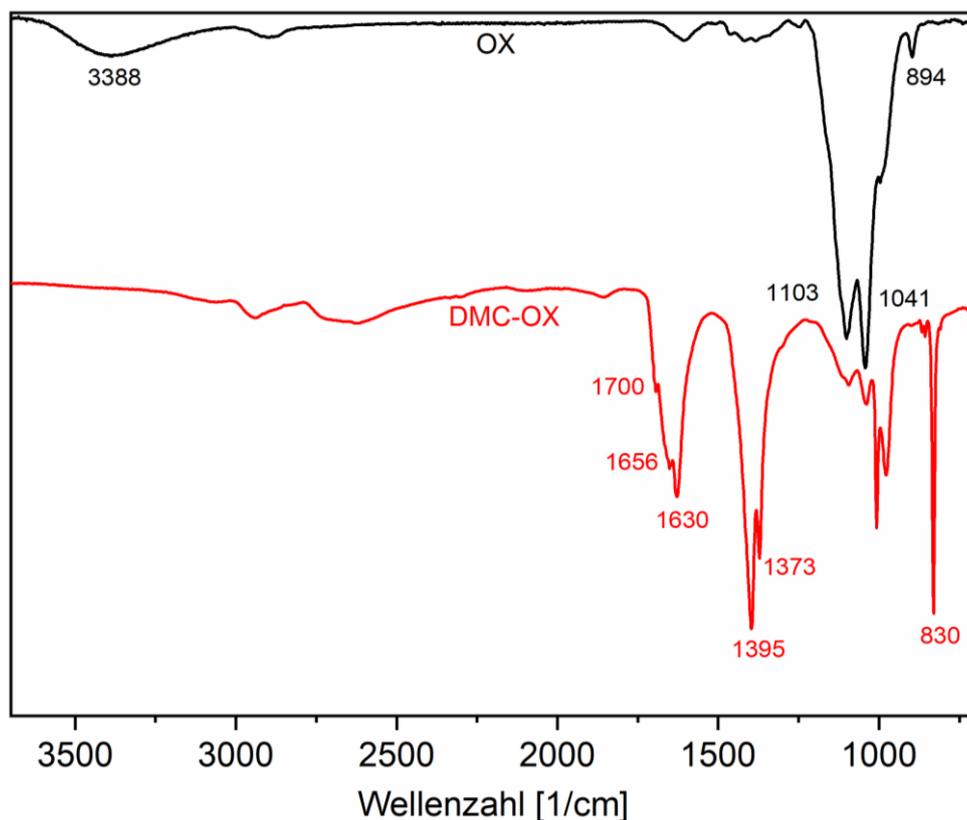
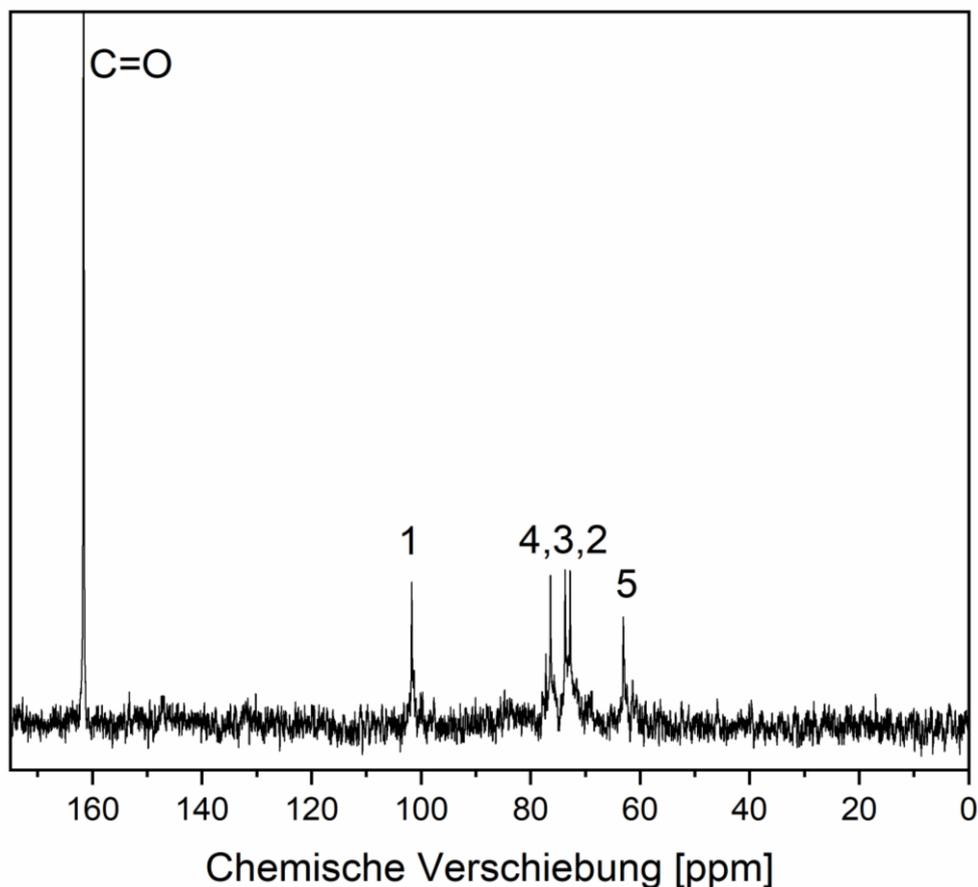


Abb. 6-47: FTIR-Spektren von OX und DMC-OX.

Die FTIR-Spektren von OX und DMC-OX zeigen signifikante Unterschiede. Im Spektrum von OX repräsentiert die breite Bande bei 3388 cm<sup>-1</sup> die Hydroxygruppen des Xylans. Im Spektrum von DMC-OX ist diese Bande nicht mehr zu beobachten. Dies deutet auf eine vollständige Umsetzung der Hydroxygruppen hin. Außerdem kann hieraus abgeleitet werden, dass das Produkt keine signifikanten Verunreinigungen in Form von Ethanol oder Kaliumhydroxid beinhaltet, da diese ebenfalls die Ausbildung einer Bande in diesem Bereich herbeigeführt hätten. Des Weiteren können im Spektrum des Derivats mehrere neue Banden detektiert werden. Viele dieser Banden zeigen eine höhere Intensität als die dominantesten Banden im Spektrum des nativen Xylans bei 1103 und 1041 cm<sup>-1</sup>. Auch dies bestätigt eine sehr hohe Substitution durch die Umsetzung. Es sind mehrere Banden im Wellenzahlenbereich zwischen 1600 und 1700 cm<sup>-1</sup> detektierbar. In diesem Bereich treten unter anderem Banden von Carbonylverbindungen auf. In einer Vorgängerstudie der diesem Kapitel zu Grunde liegenden Publikation (Khiari et al. 2017) stellten Khiari et al. (2016) Cellobiosecarbonate her und fanden in ihren FTIR-Spektren entsprechende Banden in diesem Wellenzahlenbereich. Die Autoren ordneten diese Banden Carbonatstrukturen zu. Oftmals

werden solche Strukturen zwischen  $1750$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  detektiert. *Lin et al. (2012)* zeigten, dass C=O-Gruppen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sein können, wenn diese Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden.

DMC-OX konnte in keinem der getesteten Lösungsmittel gelöst werden, zeigte aber in Wasser ein Quellungsverhalten, welches genutzt werden konnte, um das Produkt mittels HRMAS  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie zu untersuchen (Abbildung 6-48).

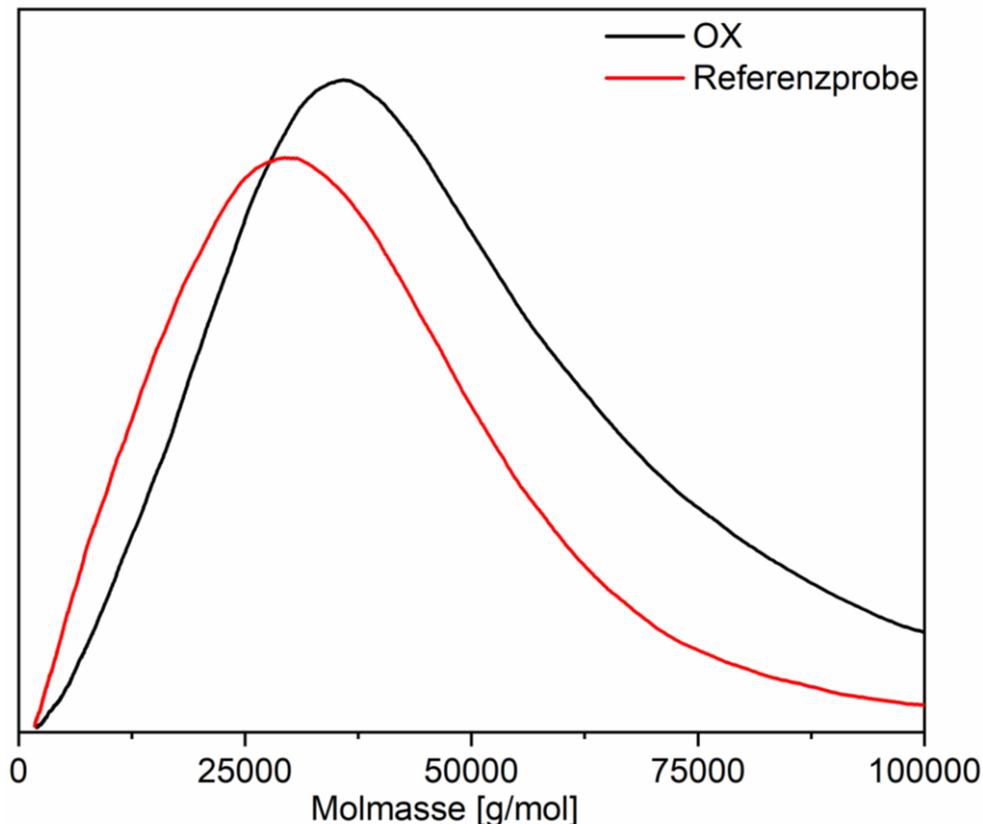


**Abb. 6-48:** HRMAS- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von DMC-OX.

Das NMR-Spektrum von DMC-OX zeigt zum einen die Signale der fünf Kohlenstoffatome des Zuckerrings und zum anderen ein scharfes und großes Signal bei etwa 160 ppm. Dieses kann dem Carbonylkohlenstoff der Carbonatfunktion zugeordnet werden. Bemerkenswert ist, dass keine weiteren Signale im Spektrum zu finden sind. Dies betrifft vor allem Methoxygruppen, welche Teil der Struktur des DMC sind.

Wird des Weiteren das Signal des Carbonylkohlenstoffs integriert und auf C-1 bezogen, so ergibt sich ein Wert von 2,75. Dieser Wert ist etwas höher als erwartet werden kann, wenn lediglich eine vollständige Substitution der Hydroxygruppen an C-2 oder C-3 stattfindet.

Durch die vorhandene Arabinose in der Seitenkette, welche über jeweils drei weitere freie OH-Gruppen verfügt, sind bei vollständiger Substitution höhere Werte als 2 möglich. Des Weiteren kommt es während der Umsetzung zu einem leichten Abbau der Xylanketten. Dieser konnte nachgewiesen werden, indem Xylan im Rahmen eines Referenzversuches ohne Zugabe von DMC in ethanolischem KOH inkubiert wurde. Anschließend wurde das inkubierte Xylan mittels SEC untersucht und mit nativem Xylan verglichen (Abbildung 6-49).

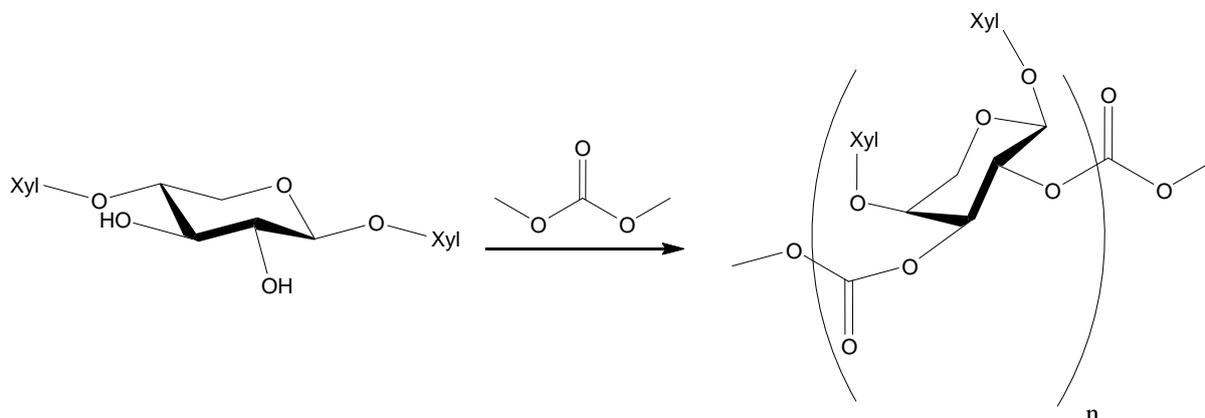


**Abb. 6-49:** Vergleich von Xylan, das mit ethanolischem KOH behandelt wurde und nativem Xylan mittels SEC.

Eine ethanolische KOH-Lösung ist eine sehr starke Base, durch welche es zu einem partiellen Abbau der Xylanketten kommt. Im SEC-Diagramm zeigen sich höhere Mengen an niedermolekularen Xylanketten und geringere Mengen an hochmolekularen Polymeren. Durch Spaltung der glykosidischen Bindung zwischen C-1 und C-4 der jeweiligen Xyloseeinheiten werden weitere Hydroxygruppen frei, welche mit DMC umgesetzt werden können. Der mittels SEC nachgewiesene Abbau des Xylans im ethanolischen KOH ist die naheliegendste Erklärung für den ermittelten Wert von 2,75 Carbonylgruppen je anomeren Kohlenstoff C-1.

Diese Beobachtungen können mit verschiedenen Publikationen in Einklang gebracht werden, welche die Co-Polymerisation von DMC und Diolen unter stark basischen Bedingungen

beschreiben (Zhu et al. 2011; Park et al. 2013). Wird dies auf Xylan übertragen, so würde sich nach dieser Reaktion die in Abbildung 6-50 dargestellte Struktur ergeben.



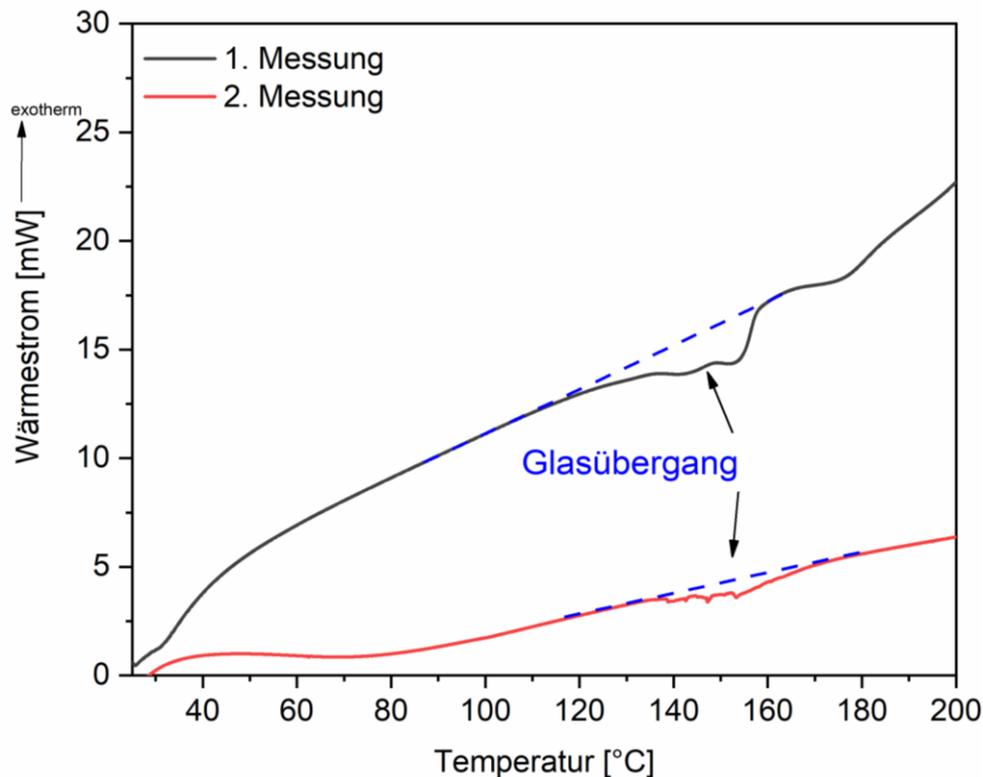
**Abb. 6-50:** Mögliche Co-Polymerisation von Xylan und Dimethylcarbonat.

Die nach dieser Umsetzung erhaltene Struktur würde sowohl das Fehlen der OH-Banden im FTIR-Spektrum als auch die detektierten Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erklären. Das Produkt enthält lediglich die fünf Kohlenstoffe der Zuckerringe sowie den Carbonylkohlenstoff. Die Methoxygruppen werden im Rahmen der Reaktion in Form von Methanol abgespalten, die OH-Gruppen des Xylans werden vollständig umgesetzt. Weitere Kohlenstoffatome sind im Produkt nicht enthalten und können daher auch nicht im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum detektiert werden.

In ihren Ausführungen entfernten *Park et al. (2013)* sowohl das entstehende Methanol im ersten Schritt als auch das überschüssige DMC im zweiten Schritt der Reaktion, um die entstandenen Oligomere in länger-kettige Polymere zu überführen. Dies erfolgt bei den hier vorgestellten Versuchen an Xylan nicht, wodurch das Produkt ein Pulver darstellt.

Die vorgestellten Ergebnisse legen die Bildung einer Verbindung wie sie in Abbildung 6-50 vorgestellt wurde nahe. Eine abschließende, definitive Klärung der Struktur kann allerdings auf Basis der durchgeführten Messungen bislang nicht erfolgen. Überraschend ist, dass im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum keine Signale zwischen 80 und 90 ppm detektiert werden können. Die zuvor vorgestellten Hydroxyalkylierungen führten in diesem Bereich zu einem Signal, das auf C-Atome mit veretherten Hydroxygruppen hinweist (vergleiche Abbildung 6-4, Signal 2/3(sub)).

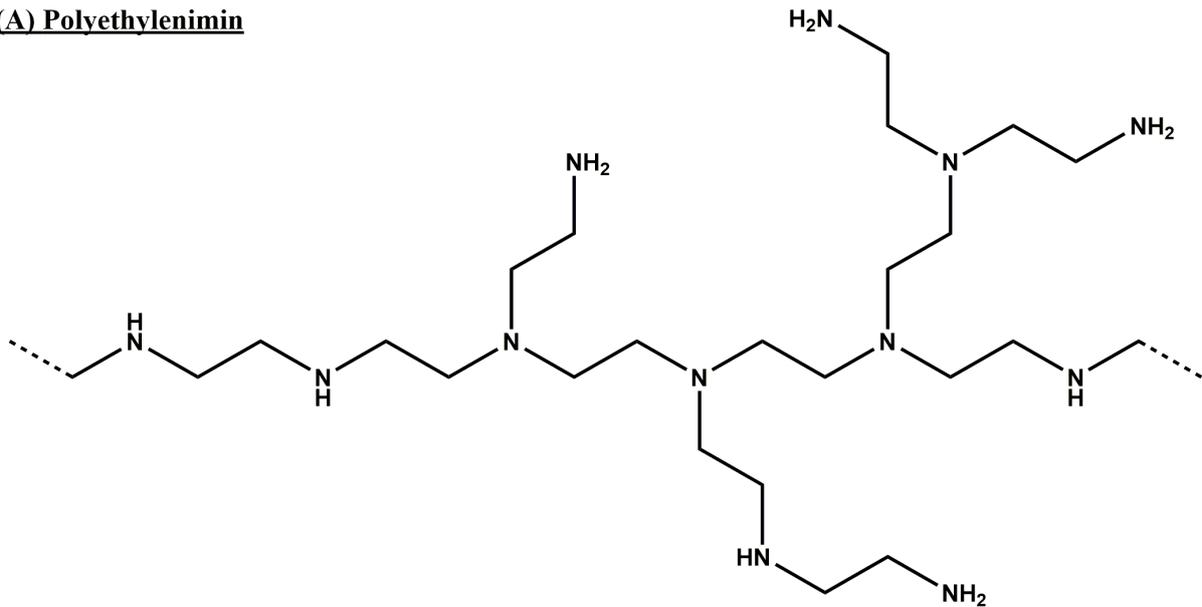
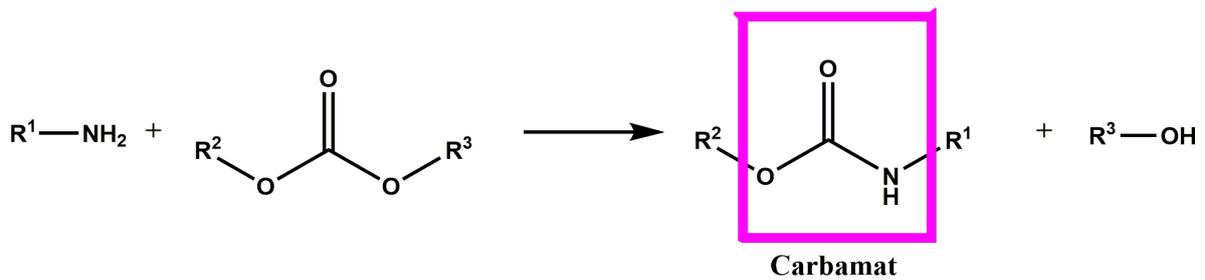
Zur weiteren Charakterisierung wurde DMC-OX mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (englisch *differential scanning calorimetry*, DSC) untersucht (Abbildung 6-51).



**Abb. 6-51:** DSC-Thermogramme von DMC-OX.

Dieselbe Probe wurde zweimal vermessen, um einmalige von wiederkehrenden Phänomenen unterscheiden zu können. In beiden Thermogrammen können Glasübergänge erkannt werden. Diese äußern sich in Form von endothermen Wärmestromentwicklungen. Glasübergänge sind charakteristisch für Thermoplasten; Xylan oder Cellulose zeigen solche Glasübergänge hingegen nicht (Vincendon 1993). Dies bestärkt die Hypothese zur Co-Polymerisation von Xylan und DMC. Die Ergebnisse der DSC-Messungen zeigen, dass die Reaktion zu signifikanten Änderungen der thermischen Eigenschaften des Xylans führt.

Durch thermische Umsetzung des Produktes mit Polyethylenimin (PEI, Abbildung 6-52) sollte überprüft werden, ob im DMC-OX tatsächlich Carbonate vorliegen. Bei PEI handelt es sich um ein Makromolekül mit zahlreichen primären und sekundären Aminogruppen. Diese reagieren mit Carbonaten unter Bildung von Carbamaten (Grundfunktionalität von PUs, Abbildung 6-52). Eine erfolgreiche Umsetzung könnte daher einen Hinweis auf die Gegenwart von Carbonatgruppen geben.

**(A) Polyethylenimin****(B) Entstehung Carbamat**

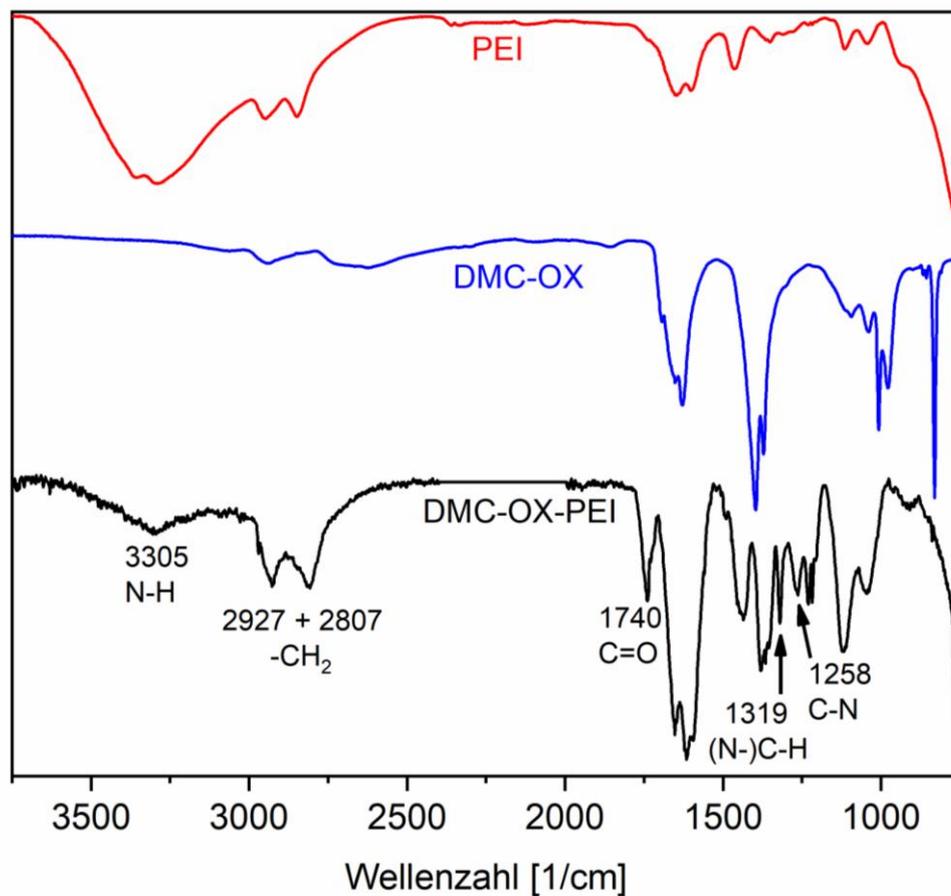
**Abb. 6-52:** (A) Struktur von Polyethylenimin (PEI); (B) Entstehung von Carbamaten durch Reaktion von Aminen mit organischen Carbonaten.

DMC-OX wurde mit PEI versetzt und bei 165 °C für 72 Stunden erhitzt. Die Mischung aus DMC-OX und PEI war vor der Umsetzung eine Suspension eines weißen Pulvers in einer viskosen, klaren Flüssigkeit. Nach der Reaktion wurde ein orangener, homogener, leicht klebriger Feststoff erhalten (Abbildung 6-53).



**Abb. 6-53:** Reaktionsprodukt der thermischen Umsetzung von DMC-OX und PEI.

Die Veränderung im Rahmen der thermischen Umsetzung legt nahe, dass es zu einer chemischen Reaktion zwischen PEI und DMC-OX gekommen ist. Zur Strukturaufklärung wurde das erhaltene Produkt mittels FTIR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 6-54).



**Abb. 6-54:** FTIR-Spektren von PEI, DMC-OX und DMC-OX-PEI. Banden, die die Existenz von Carbamaten belegen wurden markiert.

Das Spektrum von DMC-OX-PEI zeigt gegenüber dem Spektrum von DMC-OX vielfältige neue Banden. Besonders relevant ist die Bande bei  $1740\text{ cm}^{-1}$ , welche charakteristisch für die C=O-Bindungen ist und somit auf Carbamate hinweist. Dies wird durch verschiedene Studien gestützt, in denen FTIR-Spektren von PUs dargestellt wurden (Chuayjuljit et al. 2007; Trovati et al. 2010; Dandeniya et al. 2018). Auch weitere Banden in dem Spektrum deuten auf die Bildung von PUs hin. Bei  $3305\text{ cm}^{-1}$  können N-H-Streckschwingungen gefunden werden, bei  $1319\text{ cm}^{-1}$  treten C-H-Deformationsschwingungen auf, wenn der Kohlenstoff über eine kovalente Bindung zu einem Stickstoffatom verfügt. Bei  $1258\text{ cm}^{-1}$  können C-N-Deformationsschwingungen identifiziert werden. Diese Zuordnung der Banden ist im Einklang mit der Charakterisierung von PUs in verschiedenen Studien (Fournier & Du Prez 2008; Asefnejad et al. 2011; Lee & Deng 2015). Ein weiteres charakteristisches Signal für Carbamate, die C-N-Streckschwingung, die im Bereich um  $1540\text{ cm}^{-1}$  auftritt, kann in dem vorliegenden Spektrum nicht gefunden werden, da die Banden im Bereich zwischen  $1700$  und  $1550\text{ cm}^{-1}$  sehr intensiv sind und diese möglicherweise überlagern. Die Gegenwart der anderen Banden deutet aber insgesamt auf die Bildung von PUs durch Reaktion von DMC-OX und PEI hin.

Die Ergebnisse der FTIR-spektroskopischen Analyse bestärken weiterhin die zuvor aufgestellte Hypothese der Bildung von Xylan-DMC-Cooligomeren (Abbildung 6-49). Durch anschließende Reaktion der eingebrachten Carbonatfunktionen mit PEI kann ein NIPU auf Grundlage von Xylan und DMC erhalten werden. Da dieses NIPU aus Chemikalien mit einem geringen Gefährdungspotential hergestellt wird, sind die Produkte für Anwendungen geeignet, bei denen niedrige Toxizitäten wichtig sind. Im Rahmen von Folgeuntersuchungen ist eine umfassende Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der DMC-OX-PEI-PUs notwendig, um geeignete Einsatzbereiche für dieses neuartige Material zu ermitteln.

## 7 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Umsetzung verschiedener Xylane mit COCs und LOCs untersucht. Dafür wurden Xylane aus Haferspelzen, Buchenholz und Eukalyptuszellstoff verwendet. Die Xylane unterschieden sich hinsichtlich ihrer Seitenkettensubstituenten, sodass OX den Arabino-, BX den Glucurono- und EX den Homoxylanen zugeordnet werden konnten. Dadurch konnten die in der Natur vorkommenden Xylantypen repräsentiert werden.

Zur Umsetzung der Xylane mit COCs wurde im ersten Schritt PC verwendet. Da Xylan in dieser Substanz nicht löslich ist, wurde DMSO als Lösungsmittel verwendet, um eine homogene Reaktionsführung zu ermöglichen. OX zeigte die höchste Löslichkeit in DMSO, BX die niedrigste. Für die Hydroxyalkylierung mit COCs waren erhöhte Temperaturen notwendig, da es während der Reaktion zu einer Decarboxylierung kommt, welche nur bei intensiven Bedingungen stattfindet. Durch Variation der Parameter Temperatur (140, 160 °C) sowie Reaktionsdauer (0 - 240 min) konnten aus OX und BX Derivate mit DS-Werten zwischen 0,1 und 1,5 erhalten werden. Die Bestimmung erfolgte über quantitative <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie. Der DS war hierbei empfindlicher gegenüber Veränderungen der Temperatur. Im Vergleich der verwendeten Xylane zeigte OX die höchste Reaktivität. Im Rahmen der Hydroxyalkylierung kam es zu einer Homopolymerisation entlang der Seitenkette. Diese konnte durch den MS quantifiziert werden. In DMSO war das Seitenkettenwachstum gering, die Derivatisierung einer nativen Hydroxygruppe wurde gegenüber dem Seitenkettenwachstum bevorzugt. Zweidimensionale NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Hydroxygruppe an C-2 gegenüber C-3 um den Faktor 1,4 (für OX) beziehungsweise 1,3 (für BX) bevorzugt substituiert wurde.

Mittels FTIR-Spektroskopie konnte eine vollständige Decarboxylierung während der Reaktion nachgewiesen werden, da die Produkte keine Signale im charakteristischen Wellenzahlenbereich von Carbonylen zeigten. Dadurch eignet sich PC in homogener Phase als Substitut für das gefährliche Propylenoxid. Des Weiteren konnte durch die Hydroxypropylierung des Xylans die Wasserlöslichkeit des Polymers deutlich verbessert werden. Die Hydroxypropylgruppen fungieren als interne Weichmacher, welche die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen reduzieren.

Da DMSO bei hohen Temperaturen zerfällt, wurde die Hydroxyalkylierung von OX mit PC ohne Lösungsmittel untersucht. Dies bedeutete eine heterogene Reaktionsführung. Die

Produkte dieses Syntheseansatzes konnten in keinem getesteten Lösungsmittel gelöst werden, zeigten allerdings mit DMSO ein gutes Quellungsverhalten. Dadurch konnten sie mit der HRMAS-Methode NMR-spektroskopisch vermessen werden. Trotz einer etwas niedrigeren Auflösung, bedingt durch die schnellere Relaxation, konnten auch mit dieser Technik DS- und MS-Werte der HP-OX-Derivate quantifiziert werden. Im Vergleich mit der homogenen Synthese zeigten sich ähnliche Werte für den DS bei gleichen Bedingungen. Unter heterogenen Bedingungen war bei 160 °C allerdings das Seitenkettenwachstum wesentlich stärker ausgeprägt. Dies zeigte sich in deutlich höheren MS-Werten für heterogen hergestelltes HP-OX. Unter intensiven Bedingungen wurden  $DP_{\text{Seite}}$ -Werte über 4 erhalten. Die Unlöslichkeit der heterogen hergestellten Xylanderivate kann wahrscheinlich auf die längeren Seitenketten zurückgeführt werden. Dies konnte auf eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Homopolymerisation bei Synthese ohne Lösungsmittel zurückgeführt werden. Dadurch kam es im Rahmen einer Nebenreaktion zu einer unvollständigen Decarboxylierung, wie mittels FTIR-Spektroskopie gezeigt wurde.

Zweidimensionale HRMAS-NMR-Spektroskopie zeigte für die Synthese unter heterogenen Bedingungen eine Bevorzugung der Hydroxygruppe von C-2 gegenüber C-3 um den Faktor 2. Dieser Unterschied war höher als bei der Synthese in DMSO. Durch Borat-HPAEC nach Hydrolyse von HP-OX-Derivaten konnte festgestellt werden, dass es unter heterogenen Bedingungen eine höhere Tendenz zur Monosubstitution der Monomere gibt. Dies begründete die stärkere Diskrepanz der Substitution der Hydroxygruppen bei Synthese ohne DMSO. Für die homogene Reaktionsführung zeigte sich hingegen eine größere Menge an doppelt substituierten Monosaccharideinheiten, allerdings auch eine größere Menge an unveränderten Einheiten.

Rheologische Untersuchungen zeigten für homogen derivatisierte Xylane ein scherverdünnendes Verhalten, welches auf Interaktionen zwischen den Polymeren in Lösung zurückgeführt werden konnte. Durch Derivatisierung konnte die Viskosität von HP-OX in DMSO erhöht werden. Heterogen hergestellte Derivate konnten im gequollenen Zustand leicht in ihrer Struktur verändert werden, was sich durch ein kurzes linear-viskoelastisches Regime ausdrückte. Hochderivatisierte Produkte aus der Synthese ohne DMSO bildeten in diesem gequollenen Zustand ein Netzwerk aus, welches durch die langen Seitenketten gebildet wurde. Dadurch konnten diese Produkte rheologisch als Gel klassifiziert werden.

Die Erkenntnisse der Hydroxyalkylierung von OX mit PC wurden auf die Nutzung von VEC in DMSO übertragen. Dadurch konnten entsprechende Vinylfunktionalitäten für

Folgereaktionen am modifizierten Xylan eingebracht werden. Im Vergleich zu PC zeigte VEC eine etwas niedrigere Reaktivität gegenüber nativen Hydroxygruppen des Xylans und eine etwas höhere Tendenz zur Homopolymerisation. Trotz der erhöhten Rate der Homopolymerisation durch VEC wurden bei homogener Reaktionsführung in DMSO für alle Derivate  $DP_{\text{Seite}}\text{-Werte} < 2$  festgestellt. Dies deutete daraufhin, dass eine heterogene Umsetzung die besonders langen Seitenketten ( $DP_{\text{Seite}} > 2$ ) bedingt.

Durch radikalische Initiierung konnten die eingebrachten Vinylgruppen quervernetzt werden und somit ein Xylangel in DMSO erhalten werden. Die Gelbildung konnte rheologisch beobachtet werden. Wurde eine Azo-Verbindung als Radikalstarter verwendet, kam es zu einer signifikanten Blasenbildung während der Gelierung. Diese resultierte aus der Freisetzung von Stickstoff während der Radikalbildung. Es war nicht möglich reproduzierbar Gele ohne Blasen herzustellen. Daher wurde ein Peroxid als Radikalstarter verwendet. Mit diesem konnten homogene Xylangele ohne zusätzliche *Linker* hergestellt werden. Die Porenstruktur war allerdings nicht stabil genug und kollabierte im Rahmen eines Lösungsmittelaustauschs. Die Gefriertrocknung des DMSO war nicht erfolgreich.

Xylan wurde ebenfalls erfolgreich mit GC umgesetzt, um diol-funktionalisierte Xylane zu erhalten. Dieses zeigte eine deutlich niedrigere Reaktivität gegenüber dem Polymer als PC oder VEC. Zweidimensionale NMR-Studien zeigten, dass die Derivatisierung nur an einer Hydroxygruppe der Xyloseeinheiten stattfand. Ein Vergleich mit den HSQC-NMR-Spektren von HP-OX und HV-OX ließ für GC-OX die Vermutung zu, dass die Reaktion ausschließlich an der Hydroxygruppe von C-3 stattfand. Die Diolfunktionen der GC-OX-Derivate konnten mit DMC umgeestert werden. Dadurch wurden Xylancarbonate erhalten. Bei der Umesterung sind überwiegend lineare, aber auch cyclische Carbonate erhalten worden. Diese können als Ausgangssubstanz zur Herstellung von NIPUs dienen.

OX wurde mit DMC in ethanolischem KOH umgesetzt. DMC und Xylan bildeten unter diesen Bedingungen wahrscheinlich Co-Oligomere aus beiden Substanzen. Diese zeigten thermoplastische Eigenschaften. Durch Umsetzung der Oligomere mit PEI bei 165 °C konnte ein orangefarbenes Polymer erhalten werden. Mittels FTIR-Spektroskopie konnten die charakteristischen Banden für Polyurethane nachgewiesen werden, woraus geschlossen werden konnte, dass ein NIPU erhalten wurde.

Das größte Problem, das sich im Rahmen dieser Arbeit gezeigt hat, ist die niedrige Löslichkeit von Xylan. DMSO ist eines der wenigen Lösungsmittel, welches Xylan lösen

kann. Bei hohen Temperaturen ist DMSO allerdings problematisch, da es zu einem Zerfall kommt. Außerdem ist DMSO teuer, wodurch es für industrielle Anwendungen im großen Maßstab nur sehr bedingt geeignet ist. Durch die hohe Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen alkalisch extrahierter Xylane ist die Löslichkeit in Wasser und anderen gängigen und preiswerten Lösungsmitteln zu niedrig. Das Einbringen funktioneller Gruppen als interne Weichmacher kann zwar die Löslichkeit verbessern, geht allerdings mit weiteren Kosten einher. In Kombination mit dem geringen Molekulargewicht bestehen somit Probleme für die Nutzung von Xylan. Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden gingen des Weiteren mit einer Braunfärbung der Produkte einher, welche nicht vollständig erklärt werden konnte. Diese ist besonders im Bereich der Polysaccharidchemie kritisch zu sehen, da Polysaccharide und deren Derivate grundsätzlich mit einer Weißfärbung in Verbindung gebracht werden.

Es scheint daher notwendig, für Xylan ein geeignetes Lösungsmittel zu finden. Potentiell interessant sind in diesem Zusammenhang beispielsweise ionische Flüssigkeiten, welche über ein hohes Lösungspotential verfügen. Allerdings sind diese zum aktuellen Zeitpunkt noch verhältnismäßig teuer und zudem auch im Rahmen der Aufarbeitung der Produkte schwierig zu entfernen.

Die in dieser Arbeit verwendeten COCs sind eine vielseitige Substanzklasse, die genutzt wurde, um verschiedene Funktionalitäten in Xylan einzubringen. Die Umsetzung konnte trotz der zuvor dargestellten inhärenten Probleme des Xylans realisiert werden. Dies zeigt eine große Vielseitigkeit von COCs. Zuvor wurden bereits andere Naturstoffe wie Lignin und Tannin erfolgreich mit COCs umgesetzt. Die Vielseitigkeit basiert vor allem darauf, dass COCs mit Hydroxy- oder Aminogruppen reagieren, welche in Naturstoffen zahlreich vorkommen. Die einzubringenden Funktionalitäten befinden sich in der Seitenkette des COCs und können somit an das gewünschte Einsatzgebiet angepasst werden. Durch die Decarboxylierung können sie als Substitut für gefährliche Epoxide genutzt werden. Dies eröffnet verschiedene Möglichkeiten für die Nutzung im Rahmen nachhaltiger Chemie. Ein weiterer Vorteil von COCs ist das hohe Lösungspotential, wodurch sie in den meisten Fällen sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel genutzt werden können. Angemerkt werden muss allerdings, dass die Reaktion von COCs mit Hydroxygruppen die Decarboxylierung erfordert. Daher können COCs zur Hydroxyalkylierung nur in Prozessen genutzt werden, in welchen entsprechende Temperaturen tolerierbar sind.

## 8 Literatur

Adsum MG, Bastawde KB, Gokhale DV (2009) Biochemical properties of two xylanases from yeast *Pseudozyma hubeiensis* producing only xylooligosaccharides. *Bioresour Technol* 100:6488-6495.

Akil Y, Castellani R, Lehnen R, Budtova T, Saake B (2018) Hydroxyalkylation of xylan using propylene carbonate: comparison of products from homo- and heterogeneous synthesis by HRMAS NMR and rheology. *Cellulose* 25:219-231.

Akil Y, Lehnen R, Saake B (2016b) Novel synthesis of hydroxyvinylethyl xylan using 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one. *Tetrahedron Lett* 57:4200-4202.

Akil Y, Lorenz D, Lehnen R, Saake B (2016a) Safe and non-toxic hydroxyalkylation of xylan using propylene carbonate. *Eur Polym J* 77:88-97.

Alam TM, Jenkins JE (2012) HR-MAS NMR spectroscopy in material science. In: Farrukh MA (Ed) *Advanced aspects of spectroscopy, überarbeitete Auflage*. InTech, Rijeka, S. 279-306.

Alekhina M, Mikkonen KS, Alén R, Tenkanen M, Sixta H (2014) Carboxymethylation of alkali extracted xylan for preparation of bio-based packaging films. *Carbohydr Polym* 100:89-96.

Alibaba (2018a) <https://www.alibaba.com/showroom/price-propylene-carbonate.html> letzter Zugriff **16.05.2018**.

Alibaba (2018b) <https://www.alibaba.com/showroom/propylene-oxide-price.html> letzter Zugriff **18.05.2018**.

Altaner C, Saake B (2016) Quantification of the chemical composition of lignocellulosics by solution  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy of acid hydrolysates. *Cellulose* 23:1003-1010.

Anatas PT, Warner JC (1998) *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, New York.

Anees M (1996) Location of tumour cells in colon tissue by texas red labeled pentosan polysulphate, an inhibitor of a cell surface protease. *J Enzyme Inhib* 10:203-214.

- Antal M, Ebringerová A, Šimkovic I (1984a) New Aspects in Cationization of Lignocellulose Materials. I. Preparation of Lignocellulose Materials Containing Quarternary Ammonium Groups. *J Appl Polym Sci* 29:637-642.
- Antal M, Ebringerová A, Šimkovic I (1984b) New Aspects in Cationization of Lignocellulose Materials. II. Distribution of Functional Groups in Lignin, Hemicellulose, and Cellulose Components. *J Appl Polym Sci* 29:643-650.
- Antal M, Ebringerová A, Hromádková (1997) Struktur und papiertechnische Eigenschaften von Aminoalkylxylanen. *Das Papier* 5:223-226.
- Aoyama M, Seki K (1994) Chemical characterization of solubilized xylan from steamed bamboo grass. *Holz Roh Werkst* 52:388.
- Arbenz A, Avérous L (2015) Oxyalkylation of gambier tannin - synthesis and characterization of ensuing biobased polyols. *Ind Crops Prod* 67:295–304.
- Asefnejad A, Khorasani MT, Behnamghader A, Farsadzadeh B, Bonakdar S (2011) Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical properties and in vitro assay. *Int J Nanomed* 6:2375-2384.
- Bach Tuyet LT, Iiyama K, Nakano J (1985) Preparation of carboxymethylcellulose from refiner mechanical pulp IV. Analyses of carboxymethylated polysaccharides by the uses of  $^1\text{H-NMR}$ . *Mokuzai Gakkaishi* 31:14-19.
- Bednarek MB, Scopazzi C (2003) Nail polish compositions containing acrylic polymers. US Patent US6254878B1.
- Beister J (2001) Bestimmung von Molmassen, Teilchengröße und deren Verteilungen an hydrophob und hydrophil modifizierten Cellulosederivaten. Dissertation, Universität Hamburg.
- Belitz HD, Grosch W, Schieberle P (2008) *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 6. Auflage, Springer, Berlin, S. 263.
- Bian J, Peng F, Xu F, Sun RC, Kennedy JF (2010) Fractional isolation and structural characterization of hemicelluloses from *Caragana korshinskii*. *Carbohydr Polym* 80:753-760.
- Biermann CJ, Schultz TP, McGinnis GD (1984) Rapid steam hydrolysis/extraction of mixed hardwoods as a biomass pretreatment. *J Wood Chem Technol* 4:111-128.

- Biobased (2009) <http://news.bio-based.eu/sweden-pilot-plant-for-xylan-based-coating-material/> letzter Zugriff **07.05.2018**.
- Biobased (2012) <http://news.bio-based.eu/e-1-7-million-to-renewable-barrier-material/> letzter Zugriff **07.05.2018**.
- Bohicchio R, Reicher F (2003) Are hemicelluloses from *Podocarpus lambertii* typical of gymnosperms? Carbohydr Polym 53:127-137.
- Braconnot H (1820) XVI. Memoir upon the Conversion of ligneous Bodies into Gum, Sugar, and a particular Acid, by means of Sulphuric Acid; and on the conversion of the same ligneous Substance into Ulmine by Potash. Philos Mag 55:118-127.
- Braun R, Meisel T, Kränzler T, Scherber W (1996) Polymerer Festelektrolyt. European Patent EP0499115B1.
- Briones R, Serrano L, Younes RB, Mondragon L, Labidi J (2011) Polyol production by chemical modification of date seeds. Ind Crops Prod 34:1035-1040.
- Buchtová N, Budtova T (2016) Cellulose aero-, cryo- and xerogels: towards understanding of morphology control. Cellulose 23:2585-2595.
- Bucklin RW, Schendel RL (1984) Physical solvent processes can be very useful for acid gas removal applications. Energy Prog 4:137-142.
- Cantu-Jungles TM, Iacomini M, Cipriani TR, Cordeiro LMC (2017) Isolation and characterization of a xylan with industrial and biomedical applications from edible açai berries (*Euterpe oleracea*). Food Chem 221:1595-1597.
- Carlson WW (1948) Process of Hydroxyethylation. US Patent 2,448,767.
- Chaa L, Joly N, Lequart V, Faugeron C, Mollet JC, Martin P, Morvan H (2008) Isolation, characterization and valorization of hemicelluloses from *Aristida pungens* leaves as biomaterial. Carbohydr Polym 74:597-602.
- Chaidedgumjorn A, Toyoda H, Woo R, Lee KB, Kim YS, Toida T, Imanari T (2002) Effect of (1→3)- and (1→4)-linkages of fully sulfated polysaccharides on their anticoagulant activity. Carbohydr Res 337:925-933.
- Chanda SK, Hirst EL, Jones JKN, Percival EGV (1950) The Constitution of Xylan from Esparto Grass (*Stipa tenacissima*, L.). J Chem Soc 0:1289-1297.

Chemin M, Rakotoveloa A, Ham-Pichavant F, Chollet G, da Silva Perez D, Petit-Conil M, Cramail H, Grelier S (2015) Synthesis and characterization of functionalized 4-*O*-methylglucuronoxylan derivatives. *Holzforschung* 69:713-720.

Chen Q, Beckman EJ (2008) One-pot green synthesis of propylene oxide using *in situ* generated hydrogen peroxide in carbon dioxide. *Green Chem* 10:934-938.

Cheng HL, Liu H, Feng QJ, Xie YM, Zhan HY (2017) Preparation, Characterization and *in vitro* Anticoagulant Activity of Corn Stover Xylan Sulfates. *J Biomater Sci Polym Ed* 28:271-283.

Chimphango AFA, van Zyl WH, Görgens JF (2012) *In situ* enzymatic aided formation of xylan hydrogels and encapsulation of horse radish peroxidase for slow release. *Carbohydr Polym* 88:1109-1117.

Chong SL, Koutaniemi S, Virkki L, Pynnönen H, Tuomainen P, Tenkanen M (2013) Quantitation of 4-*O*-methylglucuronic acid from plant cell walls. *Carbohydr Polym* 91:626-630.

Chuayjuljit S, Sangpakdee T, Saravari O (2007) Processing and Properties of Palm Oil-Based Rigid Polyurethane Foam. *J Mater Miner* 17:17-23.

Ciucanu I, Kerek F (1984) A simple and rapid method for the permethylation of carbohydrates. *Carbohydr Res* 131:209-217.

Clements JH (2003) Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates. *Ind Eng Chem Res* 42:663-674.

Corey EJ, Chaykovsky M (1962) Methylsulfinylcarbanion. *J Am Chem Soc* 84:866-867.

Croon I, Timell TE (1960) Distribution of Substituents in a Partially Methylated Xylan. *J Am Chem Soc* 82:3416-3418.

Cunha AG, Freire CSR, Silvestre AJD, Neto CP, Gandini A, Orblin E, Fardim P (2007) Characterization and evaluation of the hydrolytic stability of trifluoroacetylated cellulose fibers. *J Colloid Interface Sci* 316:360-366.

Cunha AG, Gandini A (2010) Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part 2. Hemicelluloses, chitin/chitosan, starch, pectin and alginates. *Cellulose* 17:1045-1065.

- Dahlman O, Jacobs A, Liljenberg A, Olsson AI (2000) Analysis of carbohydrates in wood and pulps employing enzymatic hydrolysis and subsequent capillary zone electrophoresis. *J Chromatogr A* 891:157-174.
- Dai QQ, Ren JL, Peng F, Chen XF, Gao CD, Sun RC (2016) Synthesis of Acylated Xylan-Based Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hydrogels and Their Application for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Detection. *Materials* 9:690-716.
- Dandeniya LS, Gunatillake PA, Adhikari R, Bown M, Shanks R, Adhikari B (2018) Development of high strength siloxane poly(urethane-urea) elastomers based on linked macrodiols for heart valve applications. *J Biomed Mater Res, Part B* 115:263-268.
- Daus S, Elschner T, Heinze T (2010) Towards unnatural xylan based polysaccharides: reductive amination as a tool to access highly engineered carbohydrates. *Cellulose* 17:825-833.
- Daus S, Heinze T (2010) Xylan-based nanoparticles: Prodrugs for ibuprofen release. *Macromol Biosci* 10:211-220.
- Daus S, Petzold-Welcke K, Kötteritzsch M, Baumgaertel A, Schubert US, Heinze T (2011) Homogeneous Sulfation of Xylan from Different Sources. *Macromol Mater Eng* 296:551-561.
- Deshpande PB, Luthra P, Pandey AK, Paghdar DJ, Govardhana PSGV (2010). Process for the preparation of pentosan polysulfate or salts thereof. United States Patent No. 20,100,105,889.
- Deutschle AL, Römhild K, Meister F, Janzon R, Riegert C, Saake B (2014) Effects of cationic xylan from annual plants on the mechanical properties of paper. *Carbohydr Polym* 102:627-635.
- Deutschmann R, Dekker RFH (2012) From plant biomass to bio-based chemicals: Latest developments in xylan research. *Biotechnol Adv* 30:1627-1640.
- Dietrich HH, Zschirnt KI (1972) Untersuchungen über den enzymatischen Abbau von Holocellulosen in vitro. *Holz Roh Werkst* 30:66-74.
- Doctor VM, Lewis D, Coleman M, Kemp MT, Marbley E, Sauls V (1991) Anticoagulant properties of semisynthetic polysaccharide sulfates. *Thromb Res* 64:413-425.
- Doll KM, Erhan SZ (2005) The improved synthesis of carbonated soybean oil using supercritical carbon dioxide at a reduced reaction time. *Green Chem* 7:849-854.

Du Y, Kong DL, Wang HY, Cai F, Tian JS, Wang JQ, He LN (2005) Sn-catalyzed synthesis of propylene carbonate from propylene glycol and CO<sub>2</sub> under supercritical conditions. *J Mol Catal A: Chem* 241:233-237.

Duval A, Avérous L (2016) Oxyalkylation of condensed tannin with propylene carbonate as alternative to propylene oxide. *ACS Sus Chem Eng* 4:3103-3112.

Duval A, Avérous L (2017) Cyclic Carbonates as Safe and Versatile Etherifying Reagents for the Functionalization of Lignins and Tannins. *ACS Sus Chem Eng* 5:7334-7343.

Ebringerová A (1986) Characteristics and distribution of hemicelluloses in beechwood sampled from branches stem, and roots (*Fagus sylvatica* L.). *Drev Vysk* 109:21-29.

Ebringerová A (2006) Structural Diversity and Application Potential of Hemicelluloses. *Macromol Symp* 232:1-12.

Ebringerová A, Antal M, Šimkovic I (1986) New Aspects in Cationization of Lignocellulose Materials. III. Influence of Delignification on Reactivity and Extractability of TMAHP-Hemicelluloses. *J Appl Polym Sci* 31:303-308.

Ebringerová A, Belicová A, Ebringer L (1994) Antimicrobial activity of quarternized heteroxylans. *World J Microbiol Biotechnol* 10:640-644.

Ebringerová A, Heinze T (2000) Xylan and xylan derivatives – biopolymers with valuable properties, 1. Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties. *Macromol Rapid Commun* 21:542.

Ebringerová A, Hromádková Z (1989) Alternative Verfahren zur Gewinnung von Hemicellulosen des D-Xylantyps aus Laubhölzern. *Holz Roh Werkst* 47:355-358.

Ebringerová A, Hromádková Z (1996a) Der Einsatz von Ammoniaklösungen bei der Gewinnung von Hemicellulosen des D-Xylantyps aus Laubholz. *Holz Roh Werkst* 54:127-129.

Ebringerová A, Hromádková Z (1996b) Zur Substituentenverteilung in kationischen Xylanderivaten. *Angew Makromol Chem* 242:97-104.

Ebringerová A, Hromádková Z (1999) Xylans of Industrial and Biomedical Importance. *Biotechnol Genet Eng Rev* 16:325-346.

- Ebringerová A, Hromádková Z, Heinze T (2005) Hemicellulose. In: Heinze T (Ed) Polysaccharides I, Structure, Characterization and Use. 1. Auflage Springer, Berlin Heidelberg, S. 1-67.
- Ebringerová A, Hromádková Z, Hříbalová V (1995) Structure and mitogenic activities of corn cob heteroxylans. *Int J Biol Macromol* 17:327-331.
- Ebringerová A, Hromádková Z, Kačuráková M, Antal M (1994a) Quaternized xylans: synthesis and structural characterization. *Carbohydr Polym* 24:301-308.
- Ehrental I, Montgomery R, Smith F (1954) The Carbohydrates of Gramineae. II. The Constitution of the Hemicelluloses of Wheat Straw and Corn Cobs. *J Am Chem Soc* 76:5509-5514.
- Elepano NP, Schnur WH, Jorgensen JL (1985) Aqueous skin cleaner composition comprising propylene carbonate. US Patent US4508634A.
- Elschner T, Heinze T (2015) Cellulose Carbonates: A Platform for Promising Biopolymer Derivatives With Multifunctional Capabilities. *Macromol Biosci* 15:735-745.
- EPA (1994): United States Environmental Protection Agency. Evaluation of Propylene Carbonate in Air Logistics Center (ALC) Depainting Operations.
- EPA (2002): USEPA High Production Volume Challenge Program. United States Environmental Protection Agency.
- Eubio(2015): [https://www.european-bioplastics.org/pr\\_151104/](https://www.european-bioplastics.org/pr_151104/) letzter Zugriff **07.05.2018**
- Evtiougina M, Barros-Timmons A, Cruz-Pinto JJ, Neto CP, Belgacem MN, Gandini A (2002) Oxypropylation of cork and the use of the ensuing polyols in polyurethane formulations. *Biomacromolecules* 3:57-62.
- Evtuguin DV, Tomas JL, Silva AMS, Neto CP (2003) Characterization of an acetylated heteroxylan from *Eucalyptus globus* Labill. *Carbohydr Res* 338:597-604.
- Fang JM, Fowler P, Tomkinson J, Hill CAS (2002) Preparation and characterisation of methylated hemicelluloses from wheat straw. *Carbohydr Polym* 47:285-293.
- Feng JM, Sun RC, Fowler P, Tomkinson J, Hill CAS (1999) Esterification of Wheat Straw Hemicelluloses in the *N,N*-Dimethylformamide/Lithium Chloride Homogeneous System. *J Appl Polym Sci* 74:2301-2311.

Fengel D (1983) Isolierung, Charakterisierung und Struktur von Polyosen. *Das Papier* 37:567-573.

Fernandes S, Freire CSR, Neto SP, Gandini A (2008) The bulk oxypropylation of chitin and chitosan and the characterization of the ensuing polyols. *Green Chem* 10:93–97.

Fishman ML, Doner LW, Chau HK, Hoagland PD (2000) Characterization of Hemicellulose B from Corn Fiber by High-Performance Size Exclusion Chromatography with On-Line Molar Mass and Viscometric Detection. *Int J Polym Anal Charact* 5:359-379.

Fournier D, Du Prez F (2008) “Click” Chemistry as a Promising Tool for Side-Chain Functionalization of Polyurethanes. *Macromolecules* 41:4622-4630.

Fredon E, Granet R, Zerrouki R, Krausz P, Saulnier L, Thibault JF, Rosier J, Petit C (2002) Hydrophobic films from maize brain hemicelluloses. *Carbohydr Polym* 49:1-12.

Fundador NGV, Enomoto-Rogers Y, Takemura A, Iwata T (2012) Syntheses and characterization of xylan esters. *Polymer* 53:3885-3893.

FutureDerm (2013) <https://www.futurederm.com/la-fresh-acetone-free-nail-polish-remover-pads-review-see-if-they-stack-up-against-acetone/> letzter Zugriff **16.05.2018**.

García DE, Glasser WG, Pizzi A, Osorio-Madrado A, Laborie MP (2013) Hydroxypropyl tannin derivatives from *Pinus pinaster* (Ait.) bark. *Ind Crops Prod* 49:730–739.

Gatenholm P, Bodin A, Gröndahl M, Dammstrom S, Eriksson L (2008) Polymeric film or coating comprising hemicellulose. US Patent 7,427,643 B2.

Gatenholm P, Tenkanen M (2004) *Hemicelluloses: Science and Technology*. Preface. Oxford University Press, Oxford.

Gebruers K, Fornez E, Boros D, Fraś A, Dynkowska W, Bedó Z, Rakszegi M, Delcour JA, Courtin CM (2008) Variation in the Content of Dietary Fiber and Components Thereof in Wheats in the HEALTHGRAIN Diversity Screen. *J Agric Food Chem* 56:9740-9749.

Gericke M, Gabriel L, Geitel K, Benndorf S, Trivedi P, Fardim P, Heinze T (2018) Synthesis of xylan carbonates – An approach towards reactive polysaccharide derivatives showing self-assembling into nanoparticles. *Carbohydr Polym* 193:45-53.

Glasser WG, Ravindran G, Jain RK, Samaranayake G, Todd J (1995) Comparative Enzyme Biodegradability of Xylan, Cellulose, and Starch Derivatives. *Biotechnol Prog* 11:552-557.

- Glasser WG, Wright RS (1998) Steam-assisted biomass fractionation. II. Fractionation behavior of various biomass resources. *Biomass Bioenergy* 14:219-235.
- Grohndahl M, Gustafsson A, Gatenholm P (2006) Gas-phase surface fluorination of arabinoxylan films. *Macromolecules* 39:2718-2721.
- Habibi Y, Vignon MR (2005) Isolation and characterization of xylans from seed pericarp of *Argania spinosa* fruit. *Carbohydr Res* 340:1431-1436.
- Hägglund E, Lindberg B, McPherson J (1956) Dimethylsulphoxide, a Solvent for Hemicelluloses. *Acta Chem Scand* 10:1160-1164.
- Hänsel R, Sticher O, Steinegger E (1999) *Pharmakognosie – Phytopharmazie*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Hahne D (2017) *E-Nummern, Zusatzstoffe – Alle E-Nummern erklärt und bewertet*. 1. Auflage, Stiftung Warentest, Berlin.
- Hakomori S (1964) A rapid permethylation of glycolipid, and polysaccharide catalyzed by methylsulfinyl carbanion in dimethyl sulfoxide. *J Biochem* 55:205-208.
- Hamilton J, Quimby GR (1957) The extractive power of lithium, sodium, and potassium hydroxide solutions for the hemicelluloses associated with wood cellulose and holocellulose from western hemlock. *Tappi* 40:781-786.
- Han M, Swan B (1968) Methylation studies of xylans from eucalyptus and birchwood. *Sven Papperstidn* 71:552-557.
- Han W, Zhao C, Elder T, Chen K, Yang R, Kim D, Pu Y, Hsieh J, Radauskas AJ (2012) Study on the modification of bleached eucalyptus kraft pulp using birch xylan. *Carbohydr Polym* 88:719-725.
- Hansen NML, Plackett D (2012) Synthesis and characterization of birch wood xylan succinoylated in 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Polym Chem* 2:2010-2020.
- Heinze T, Hornig S (2009) Versatile concept for the structure design of polysaccharide-based nanoparticles. In: Edgar KJ, Heinze T, Buchanan CM (Ed.) *Polysaccharide Materials: Performance by Design*. 1017. Auflage, American Chemical Society, Washington D.C..
- Heinze T, Petzold K, Hornig S (2007) Novel nanoparticles based on xylan. *Cellul Chem Technol* 41:13-18.

- Hettrich K, Drechsler U, Loth F, Volkert B (2017) Preparation and Characterization of Water-Soluble Xylan Ethers. *Polymers* 9:129.
- Heuser E, Ruppel W (1922) Über Methyläther des Xylans. *Ber Dtsch Chem Ges B* 55:2084-2088.
- Ho FFL, Kohler RR, Ward GA (1972) Determination of Molar Substitution and Degree of Substitution of Hydroxypropyl Cellulose by Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. *Anal Chem* 44:178-181.
- Hromádková Z, Kováčiková J, Ebringerová A (1999) Study of the classical and ultrasound-assisted extraction of the corn cob xylan. *Ind Crops Prod* 9:101-109.
- Huang S, Liu S, Li J, Zhao N, Wei W, Shun Y (2007) Modified Zinc Oxide for the Direct Synthesis of Propylene Carbonate from Propylene Glycol and Carbon dioxide. *Catal Lett* 118:290-294.
- Hwang P, Auclair B, Beechinor D, Diment M, Einarson TR (1997) Efficacy of pentosan polysulfate in the treatment of interstitial cystitis: a meta-analysis. *Urology* 50:39-43.
- Iizuka Y, Surianarayanan M (2003) Comprehensive Kinetic Model for Adiabatic Decomposition of Di-*tert*-butyl Peroxide Using BatchCAD. *Ind Eng Chem Res* 42:2987-2995.
- Ishak MF, Painter T (1971) Formation of Inter-residue Hemiacetals During the Oxidation of Polysaccharides by Periodate Ion. *Act Chem Scand* 10:3875-3877.
- Ishihara M, Nojiri M, Hayashi N, Shimizu K (1996) Isolation of xylan from hardwood by alkali extraction and steam treatment. *Mokuzai Gakkaishi* 42:1211-1220.
- Jacobs A, Lundqvist J, Stålbrand H, Tjernfeld F, Dahlman O (2002) Characterization of water-soluble hemicelluloses from spruce and aspen employing SEC/MALDI mass spectroscopy. *Carbohydr Res* 337:711-717.
- Jain H, Mulay S (2014) A review on different modes and methods for yielding a pentose sugar: xylitol. *Int J Food Sci Nutr* 65:135-143.
- Jain RK, Sjöstedt M, Glasser WG (2001) Thermoplastic xylan derivatives with propylene oxide. *Cellulose* 7:319-336.
- Janssen(2017) <https://www.orthoelmiron.com/>; letzter Zugriff **06.05.2018**.

Janzon R, Saake B, Puls J (2008) Upgrading of paper-grade pulps to dissolving pulps by nitren extraction: properties of nitren extracted xylans in comparison to NaOH and KOH extracted xylans. *Cellulose*, 15:161-175.

Jasinski R (1967) Bibliography on the uses of propylene carbonate in high energy, density batteries. *Electroanal Chem* 15:89-91.

Jayapal N, Samanta AK, Kolte AP, Senani S, Sridhar M, Suresh KP, Sampath KT (2013) Value addition to sugarcane bagasse. Xylan extraction and its process optimization for xylooligosaccharides production. *Ind Crops Prod* 42:14-24.

Khiari R, Salon MCB, Mhenni MF, Mauret E, Belgacem MN (2016) A New Way to Produce Cellobiose Carbonates Using Green Chemistry. *ChemSusChem* 9:2143-2148.

Khiari R, Salon MCB, Mhenni MF, Mauret E, Belgacem MN (2017) Synthesis and characterization of cellulose carbonate using greenchemistry: Surface modification of Avicel. *Carbohydr Polym* 163:254-260.

Köhnke T, Brelid H, Westman G (2009) Adsorption of cationized barley husk xylan on kraft pulp fibres: influence of degree of cationization on adsorption characteristics. *Cellulose* 16:1109-1121.

Köhnke T, Lin A, Elder T, Theliander H, Ragauskas AJ (2012) Nanoreinforced xylan-cellulose composite foams by freeze-casting. *Green Chem* 14:1864-1869.

Kong W, Dai Q, Ren J, Ma N (2015) Homogeneous acylation of xylan with 3,5-dinitrobenzoyl in ionic liquid and the adsorption property. *Carbohydr Polym* 128:105-111.

Kong WQ, Ren JL, Wang SY, Li MF, Sun RC (2014) A Promising Strategy for Preparation of Cationic Xylan by Environment-Friendly Semi-Dry Oven Process. *Fibers Polym* 15:943-949.

Korte HE, Offermann W, Puls J (1991) Characterization and Preparation of Substituted Xylo-Oligosaccharides from Steamed Birchwood. *Holzforschung* 45:419-424.

Koz'mina OP, Kurlyankina VI, Molotkov VA, Slavetskaya PA (1965) Mechanism of the oxidation of cellulose derivatives by oxygen. XXII Synthesis and oxidation of ethyl xylan. *Polym Sci USSR* 7:1057-1062.

Kreye O, Mutlu H, Meiner MAR (2013) Sustainable routes to polyurethane precursors. *Green Chem* 15:1431-1455.

Kühnel I, Podschun J, Saake B, Lehnen R (2015) Synthesis of lignin polyols via oxyalkylation with propylene carbonate. *Holzforschung* 69:531-538

Kühnel I, Saake B, Lehnen R (2017a) Oxyalkylation of lignin with propylene carbonate: Influence of reaction parameters on the ensuing bio-based polyols. *Ind Crops Prod* 101:75-83.

Kühnel I, Saake B, Lehnen R (2017b) Comparison of different cyclic organic carbonates in the oxyalkylation of various types of lignin. *React Funct Polym* 120:83-91.

Kühnel I, Saake B, Lehnen R (2018) A New Environmentally Friendly Approach to Lignin-Based Cyclic Carbonates. *Macromol Chem Phys* 219:1700613.

Kunz WB (1949) Cellulose ethers and the process for producing the same. US Patent 2,488,631.

Laine C, Harlin A, Hartman J, Hyvärinen S, Kammiovirta K, Krogerus B, Pajari H, Rautkoski H, Setälä H, Sievänen J, Uotila J, Vähä-Nissi M (2013) Hydroxyalkylated xylans – Their synthesis and application in coatings for packaging and paper. *Ind Crops Prod* 44:692-704.

Lattimer JM, Haub MD (2010) Effects of dietary fiber and its components on metabolic health. *Nutrients* 2:1266-1289.

Lee A, Deng Y (2015) Green Polyurethane from Lignin and Soybean Oil through Non-isocyanate Reactions. *Eur Polym J* 63:67-73.

Li HL, Wu HL, Xiong L, Chen XF, Wang C, Qi GX, Huang C, Guo H, Luo M, Liu J, Long M, Chen XD (2017) The hydrolytic efficiency and synergistic action of recombinant xylan-degrading enzymes on xylan isolated from sugarcane bagasse. *Carbohydr Polym* 175:199-206.

Lin CK, Kuo JF, Chen CY, Fang JJ (2012) Investigation of bifurcated hydrogen bonds within the thermotropic liquid crystalline polyurethanes. *Polymer* 53:254-258.

Litwinowicz M, Kijeński J (2015) Carbamoylation of primary, secondary and aromatic amines by dimethyl carbonate in a flow system over solid catalysts. *Sustain Chem Process* 3:1.

Lorenz D (2018) Charakterisierung von Xylanen und Xylanderivaten durch reductive Aminierung und Flüssigchromatographie. Dissertation, Universität Hamburg.

Lorenz D, Erasmy N, Akil Y, Saake B (2016) A new method for the quantification of monosaccharides, uronic acids and oligosaccharides in partially hydrolyzed xylans by HPAEC-UV/VIS. *Carbohydr Polym* 140:181-187.

Lorenz D, Janzon R, Saake B (2017b) Determination of uronic acids and neutral carbohydrates in pulp and biomass by hydrolysis, reductive amination and HPAEC-UV. *Holzforschung* 71:767-775.

Lorenz D, Knöpfle A, Akil Y, Saake B (2017a) Quantitative investigations of xylose and arabinose substituents in hydroxypropylated and hydroxyvinylethylated arabinoxylans. *Carbohydr Polym* 175:671-678.

Luby P, Kuniak L, Fanter C (1979) Crosslinking statistics, 3. Relation between relative reactivity and accessibility of cellulose hydroxyl groups. *Makromolekul Chem* 180:2379–2386.

Maes C, Delcour JA (2001) Alkaline Hydrogen Peroxide Extraction of Wheat Bran Non-starch Polysaccharides. *J Cereal Sci* 34:29-35.

Magaton AdS, Piló-Veloso D, Colodette JL (2008) Characterization of *O*-acetylated-(4-*O*-methylglucurono)xylans from *Eucalyptus urograndis*. *Quim Nova* 31:1085-1088.

Margetić D, Antonac IZ, Glasovac Z, Eckert-Maksić, Maksimović L (2011) Reactions of Dimethyl Carbonate with Aliphatic Amines Under High Pressure. *Synth Commun* 41:2283-2289.

Marques G, Gutiérrez A, del Río JC, Evtuguin DV (2010) Acetylated heteroxylan from Agave sisalana and its behavior in alkaline pulping and TCF/ECF bleaching. *Carbohydr Polym* 106:60-70.

Marquis ET (2000) Method for controlling odor using alkylene carbonates. US Patent 6,015,550.

Marshall JL, Wellstein A, Rae J, DeLap RJ, Khipps K, Hanfelt J, Yunmbam MK, Sun JX, Duchin KL, Hawkins MJ (1997) Phase I Trial of Orally Administered Pentosan Polysulfate in Patients with Advanced Cancer. *Clin Cancer Res* 3:2347-2354.

- Martinichen-Herrero JC, Carbonero ER; Sasaki GL, Gorin PAJ, Iacomini M (2005) Anticoagulant and antithrombic activities of a chemically sulfated galactoglucomannan obtained from the lichen *Cladonia ibitipocae*. *Int J Biol Macromol* 35:97-102.
- Matos M, Barreiro MF, Gandini A (2010) Olive stone as a renewable source of biopolyols. *Ind Crops Prod* 32:7-12.
- Matulewicz MC, Cerezo AS (1992) High resolution  $^{13}\text{C}$ -n.m.r. spectroscopy of 'mixed linkage' xylans. *Int J Biol Macromol* 14:29-32.
- McIlwraith CW (2016) Pentosan Polysulfate. In: McIlwraith CW, Frisbie DD, Kawcak CE, van Weeren PR (Ed.) *Joint Disease in the Horse*. 2. Auflage, Elsevier, St. Louis, Missouri, USA.
- MegaXyl(2018): <https://secure.megazyme.com/Arabinoxylan-Wheat-Flour-High-Viscosity> letzter Zugriff **11.05.2018**.
- Metters AT, Anseth KS, Bowman CN (2001) A Statistical Kinetic Model for the Bulk Degradation of PLA-*b*-PEG-*b*-PLA Hydrogel Networks: Incorporating Network Non-Idealities. *J Phys Chem B* 105:8069-8076.
- Mikkonen KS, Laine C, Kontro I, Talja RA, Serimaa T, Tenkanen M (2015) Combination of internal and external plasticization of hydroxypropylated birch xylan tailors the properties of sustainable barrier films. *Eur Polym J* 66:307-318.
- Moine C, Gloaguen V, Gloaguen JM, Granet R, Krausz P (2004) Chemical Valorization of Forest and Agricultural By-Products. Obtention, Chemical Characteristics, and Mechanical Behavior of a Novel Family of Hydrophobic Films. *J Environ Sci Health B* 39:627-640.
- Monson LT, Dickson WJ (1958) Oxyalkylated lignin sulfonic acid compounds and method of preparing same. US Patent 2,854,444.
- Monteleone C, Blum M, Sellitto SP (1993) Nail lacquer remover comprising propylene carbonate, propylene glycol and dimethyl isosorbide. US Patent US52580770A.
- Motta FL, Andrade CCP, Santana MHA (2013) A Review of Xylanase Production by the Fermentation of Xylan: Classification, Characterization and Applications. In: Chandel A (Ed.) *Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass – Techniques, Applications and Commercialization*. InTechOpen, London.

- Natah SS, Hussien KR, Tuominen JA, Koivisto VA (1997) Metabolic response to lactitol and xylitol in healthy men. *Am J Clin Nutr* 65:947-950.
- Nadji H, Cruzzèse C, Belgacem MN, Benaboura A, Gandini A (2005) Oxypropylation of Lignins and Preparation of Rigid Polyurethane Foams from the Ensuing Polyols. *Macromol Mater Eng* 290:1009-1016.
- N'Diaye S, Rigal L, Larocque P, Vidal PF (1996) Extraction of hemicelluloses from poplar, *Populus tremuloides*, using an extruder-type twin-screw reactor: A feasibility study. *Bioresour Technol* 57:61-67.
- Naidu DS, Hlangothi SP, John MJ (2018) Bio-based products from xylan: A review. *Carbohydr Polym* 179:28-41.
- Nand B, Khanna G, Chaudhary A, Lumb A, Khurana JM (2015) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU): A Versatile Reagent in Organic Synthesis. *Curr Org Chem* 19:790-812.
- Nomura R, Ninagawa A, Matsuda H (1980) Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides in the Presence of Organoantimony Compounds as Novel Catalysts. *J Org Chem* 45:3735-3738.
- Nurmi L, Salminen R, Setälä H (2015) Modular modification of xylan with UV-initiated thiol-ene reaction. *Carbohydr Res* 404:63-69.
- Pagliari M, Ciriminna R, Kimura H, Rossi M, Pina CD (2007) Von Glycerin zu höherwertigen Produkten. *Angew Chem* 119:4516-4522.
- Painter TJ (1983) Algal Polysaccharides. In: Aspinall GO (Ed.) *The Polysaccharides*. 1. Auflage, Academic Press, San Diego, S. 196-285.
- Painter T, Larsen B (1970) Transient Hemiacetal Structures Formed during the Periodate Oxidation of Xylan. *Act Chem Scand* 24:2366-2378.
- Panthapulakaal S, Kirk D, Sain M (2015) Alkaline Extraction of Xylan from Wood Using Microwave and Conventional Heating. *J Appl Polym Sci* 132:41330.
- Parikka K, Nikkilä I, Pitkänen L, Ghafar A, Sontag-Strohm T, Tenkanen M (2017) Laccase/TEMPO oxidation in the production of mechanically strong arabinoxylan and glucomannan areogels. *Carbohydr Polym* 175:377-386.

Park JH, Jeon JY, Lee JJ, Jang Y, Varghese JK, Lee BY (2013) Preparation of High-Molecular-Weight Aliphatic Polycarbonates by Condensation Polymerization of Diols and Dimethyl Carbonate. *Macromolecules* 49:3301-3308.

Pavier C, Gandini A (2000) Oxypropylation of sugar beet pulp 1. Optimisation of the reaction. *Ind Crops Prod* 12:1-8.

Peng F, Ren JL, Peng B, Xu F, Sun RC, Sun JX (2008) Rapid homogeneous lauroylation of wheat straw hemicelluloses under mild conditions. *Carbohydr Res* 343:2956-2962.

Peng XW, Ren JL, Sun RC (2011b) An efficient method for the synthesis of hemicellulosic derivatives with bifunctional groups in butanol/water medium and their rheological properties. *Carbohydr Polym* 83:1922-1928.

Peng XW, Ren JL, Zhong LX, Cao XF, Sun RC (2011a) Microwave-Induced Synthesis of Carboxymethyl Hemicelluloses and Their Rheological Properties. *J Agric Food Chem* 59:570-576.

Peng XW, Zhong LX, Ren JL, Sun RC (2012) Highly Effective Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Macroporous Xylan-Rich Hemicelluloses-Based Hydrogel. *J Agric Food Chem* 60:3909-3916.

Petzold K, Günther W, Kötteritzsch M, Heinze T (2008) Synthesis and characterization of methyl xylan. *Carbohydr Polym* 74:327-332.

Petzold K, Schwikal K, Heinze T (2006a) Carboxymethyl xylan – synthesis and detailed structure characterization. *Carbohydr Polym* 64:292-298.

Petzold K, Schwikal K, Günther W, Heinze T (2006b) Carboxymethyl xylan – Control of Properties by Synthesis. *Macromol Symp* 232:27-36.

Philipp B, Nehls I, Wagenknecht W (1987)  $^{13}\text{C}$ -N.M.R. spectroscopic study of the homogeneous sulphation of cellulose and xylan in the  $\text{N}_2\text{O}_4$ -DMF system. *Carbohydr Res* 164:107-116.

Pitkänen L, Aseyev V, Laine C, Tuomainen P, Tenkanen M (2017) Size-exclusion chromatography of xylan derivatives – the critical evaluation of macromolecular data. *Anal Bioanal Chem* 409:4811-4817.

- Pohjanlehto H, Setälä H, Kammiovirta K, Harlin A (2011) The use of *N,N'*-diallyldardiamides as cross-linkers in xylan derivatives-based hydrogels. *Carbohydr Res* 346:2736-2745.
- Pope BG (1984) Hydroxyalkylation of Polysaccharides. US Patent 4,474,951.
- Pulkinen EJ, Plains M, Reintjes M, Starr LD (1974) Hemicellulose reaction products. US Patent 3,833,527.
- Puls J (1993) Substrate analysis of forest and agricultural wastes. In: Saddler JN (Ed) *Bioconversion of Forest and Agricultural Plant Residues*. CAB International, Wallingford.
- Puls J, Schröder N, Stein A, Janzon R, Saake B (2006) Xylans from Oat Spelts and Birch Kraft Pulp. *Macromol Symp* 232:85-92.
- Ramírez F, Puls J, Zúñiga V, Saake B (2008) Sorption of corn cob and oat spelt arabinoxylan onto softwood kraft pulp. *Holzforschung* 62:329-337.
- Rao VL, Goli JK, Gentela J, Koti S (2016) Bioconversion of lignocellulosic biomass to xylitol: An overview. *Bioresour Technol* 213:299-310.
- Reichardt C (2003) *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim.
- Reintjes M, Starr LD (1974) Water soluble films from hemicelluloses. US Patent 3,832,313.
- Ren JL, Peng F, Sun RC (2008b) Preparation and characterization of hemicellulosic derivatives containing carbamoyl ethyl and carboxyethyl groups. *Carbohydr Res* 343:2776-2782.
- Ren JL, Peng F, Sun RC, Kennedy JF (2009) Influence of hemicellulosic derivatives on the sulfate kraft pulp strength. *Carbohydr Polym* 75:338-342.
- Ren JL, Sun RC, Lui CF (2007a) Etherification of Hemicelluloses from Sugarcane Bagasse. *J Appl Polym Sci* 105:3301-3308.
- Ren JL, Sun RC, Liu CF, Chao ZY, Luo W (2006) Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicelluloses polymers from sugarcane bagasse. *Polym Degrad Stabil* 91:2579-2587.

- Ren JL, Sun RC, Liu CF, Lin L, He BH (2007b) Synthesis and characterization of novel cationic SCB hemicelluloses with a low degree of substitution. *Carbohydr Polym* 67:347-357.
- Ren JL, Xu F, Sun RC, Peng B, Sun JX (2008a) Studies of the Lauroylation of Wheat Straw Hemicelluloses under Heating. *J Agr Food Chem* 56:1251-1258.
- Rokicki G (2000) Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers. *Prog Polym Sci* 25:259-342.
- Rokicki G, Kowalczyk T (2000) Synthesis of oligocarbonate diols and their characterization by MALDI-TOF spectrometry. *Polymer* 41:9013-9031.
- Rowley J, Decker SR, Michener W, Black S (2013) Efficient extraction of xylan from delignified corn stover using dimethyl sulfoxide. *3 Biotech* 3:433-438.
- Saake B, Erasmy N, Kruse Th, Schmekal E, Puls J (2003) Isolation and Characterization of Arabinoxylan from Oat Spelts. In: Gatenholm P, Tenkanen M (Ed.) *Hemicelluloses: Science and Technology*. 1. Auflage, Oxford University Press, Oxford.
- Saake B, Kruse T, Puls J (2001) Investigation on molar mass, solubility and enzymatic fragmentation of xylans by multi-detected SEC chromatography. *Biores Technol* 80:195-204.
- Saarnio J, Wathen K, Gustafsson C (1954) Structure of an Acidic Xylan Isolated from Birch Wood Hemicellulose. *Acta Chem Scand* 8:825-828.
- Saaed F, Pasha I, Anjum FM, Sultan MT (2011) Arabinoxylans and Arabinogalactans: A Comprehensive Treatise. *Crit Rev Food Sci Nutr* 51:467-476.
- Saeman JF, Moore WE, Mitchell RL, Millett MA (1954) Techniques for the determination of pulp constituents by quantitative paper chromatography. *Tappi* 37:336-343.
- Saghir S, Iqbal MS, Koschella A, Heinze T (2009) Ethylation of arabinoxylan from Ispaghula (*Plantago ovata*) seed husk. *Carbohydr Polym* 77:125-130.
- Salam A, Venditti RA, Pawlak JJ, El-Tahlawy K (2011) Crosslinked hemicelluloses citrate-chitosan aerogel foams. *Carbohydr Polym* 84:1221-1229.
- Saulnier L, Pierre-Etienne S, Gerard B, Gilles C, Fabienne G (2007) Wheat arabinoxylans: Exploiting variation in amount and composition to develop enhanced varieties. *J Cereal Sci* 46:261-281.

- Schäffner B, Verevkin SP, Börner A (2009) Organische Carbonate. Chem Unserer Zeit 43:12-21.
- Schäffner B, Schäffner F, Verevkin SP, Börner A (2010) Organic Carbonates as Solvents in Synthesis and Catalysis. Chem Rev 110:4554-4581.
- Schmorak J, Adams GA (1957) The preparation and properties of carboxymethylxylan. Tappi 40:378-383.
- Schönberg C, Oksanen T, Suurnäkki A, Kettunen H, Buchert J (2001) The Importance of Xylan for the Strength Properties of Spruce Kraft Pulp Fibres. Holzforschung 55:639-644.
- Schulze E (1891) Zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen. Ber Dtsch Chem Ges 24:2277-2287.
- Schwikal K, Heinze T, Saake B, Puls J, Kaya A, Esker AR (2011) Properties of spruce sulfite pulp and birch kraft pulp after sorption of cationic birch xylan. Cellulose 18:727-737.
- Selva M, Tundo P, Perosa A (2002) The synthesis of alkyl carbamates from primary aliphatic amines and dialkyl carbonates in supercritical carbon dioxide. Tetrahedron Lett 43:1217-1219.
- Serrano, L, Alriols MGL, Briones R, Mondragón I, Labidi J (2010) Oxypropylation of rapeseed cake residue generated in the biodiesel production process. Ind Crops Prod 49:1526-1529.
- Sescousse R, Bavillon R, Budtova T (2011) Aerocellulose from cellulose-ionic liquid solutions: Preparation, properties and comparison with cellulose-NaOH and cellulose-NMMO routes. Carbohydr Polym 83:1766-1774.
- Shatalov AA, Evtuguin DV, Pascoal Neto C (1999) (2-O- $\alpha$ -D-Galactopyranoxyl-4-O-methyl- $\alpha$ -D-glucurono)-D-xylan from *Eucalyptus globulus* Labill. Carbohydr Res 320:93-99.
- Sigma(2018a) <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/496820?lang=de&region=DE> letzter Zugriff **11.06.2018**.
- Sigma(2018b) <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/168521?lang=de&region=DE> letzter Zugriff **20.06.2018**.
- Šimkovic I, Gedeon O, Uhliaríková I, Mendichi R, Kirschnerová S (2011) Xylan sulphate films. Carbohydr Polym 86:214-218.

Šimkovic I, Mlynár J, Alfödi J (1990) New Aspects in Cationization of Lignocellulose Materials. IX. Modification of Bagasse with Quarternary Ammonium Groups. *Holzforschung* 44:113-116.

Solà R, Bruckert E, Valls RM, Narejos S, Luqqe X, Castro-Cabezas M, Doménech G, Torres F, Heras M, Farrés X, Vaquer JV, Martínez JM, Amlaraz MC, Anquera A (2010) Soluble fibre (*Plantago ovata* husk) reduces plasma low-density lipoprotein (LDL) cholesterol, triglycerides, insulin, oxidised LDL and systolic blood pressure in hypercholesterolaemic patients: A randomised trial. *Atherosclerosis* 211:630-637.

Song J, Zhang Z, Han B, Hu S, Li Q, Xie Y (2008) Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub> catalyzed by potassium halide in the presence of β-cyclodextrin. *Green Chem* 10:1337-1341.

Stephen AM (1983) Other Plant Polysacchrides. In: Aspinall GO (Ed.) *The Polysaccharides*. 1. Auflage, Academic Press, San Diego, S. 196-285.

Striegel AM, Yau WW, Kirkland JJ, Bly DD (2009) *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*. 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim.

Strnad S, Velkova N, Saake B, Doliška A, Bračič M, Zemljič LF (2013) Influence of sulfated arabino- and glucuronoxylans charging-behavior regarding antithrombic properties. *React Funct Polym* 73:1639-1645.

Sun JX, Sun RC, Sun XF, Su YQ (2004b) Fractional and physico-chemical characterization of hemicelluloses from ultrasonic irradiated sugarcane bagasse. *Carbohydr Res* 339:291-300.

Sun RC, Fang JM, Tomkinson J (2000) Characterisation and Esterification of Hemicelluloses from Rye Straw. *J Agric Food Chem* 48:1247-1252.

Sun RC, Fang JM, Tomkinson J, Hill CAS (1999) Esterification of hemicelluloses from poplar chips in homogeneous solution of *N,N*-dimethylformamide/lithium chloride. *J Wood Chem Technol* 19:287-306.

Sun RC, Sun XF, Tomkinson J (2004a) Hemicelluloses and Their Derivatives. In: Gatenholm P, Tenkanen M (Ed.) *Hemicelluloses: Science and Technology*. 1. Auflage, Oxford University Press, Oxford.

- Sun RC, Tomkinson J (2003) Characterization of hemicelluloses isolated with tetraacetythylenediamine activated peroxide from ultrasound irradiated and alkali pre-treated wheat straw. *Eur Polym J* 39:751-759.
- Sun XF, Liu B, Jing ZX, Wang HH (2015) Preparation and adsorption property of xylan/poly(acrylic acid) magnetic nanocomposite hydrogel adsorbent. *Carbohydr Polym* 118:16-23.
- Sun XF, Wang HH, Jing ZX, Mohanathas R (2013) Hemicellulose-based-pH-sensitive and biodegradable hydrogel for controlled drug delivery. *Carbohydr Polym* 92:1357-1366.
- Sun XF, Xu F, Sun RC, Geng ZC, Fowler P, Baird MS (2005) Characteristics of degraded hemicellulosic polymers obtained from steam exploded wheat straw. *Carbohydr Polym* 60:15-26.
- Sundberg A, Sundberg K, Lillandt C, Holmbom B (1996) Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibres by acid methanolysis and gas chromatography. *Nord Pulp Pap Res J* 11:216-219.
- Teleman A, Harjunpää V, Tenkanen M, Buchert J, Hausalo T, Drakenberg T, Vuorinen T (1995) Characterisation of 4-deoxy- $\beta$ -L-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. *Carbohydr Res* 272:55-71.
- Teleman A, Larsson PT, Iversen T (2001) On the accessibility and structure of xylan in birch kraft pulp. *Cellulose* 8:209-215.
- Teleman A, Lundqvist J, Tjerneld F, Stålbrand H, Dahlman O (2000) Characterization of acetylated 4-O-methylglucuronoxylan isolated from aspen employing  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. *Carbohydr Res* 329:807-815.
- Thyrion FC, Debecker G (1973) Thermolysis of dimethyl sulfoxide. *Int J Chem Kinet* 5:583-592.
- Timell TE (1964) Wood Hemicelluloses: Part 1. *Adv Carbohydr Chem* 19:247-299.
- Tomczyk KM, Guńka PA, Parzuchowski PG, Zachara J, Rokicki G (2012) Intramolecular etherification of five-membered cyclic carbonates bearing hydroxyalkyl groups. *Green Chem* 14:1749-1758.

- Tomishige K, Yasuda H, Yoshida Y, Nurunnabi M, Li B, Kunimori K (2004a) Novel route to propylene carbonate: Selective synthesis from propylene glycol and carbon dioxide. *Catal Lett* 95:45-49.
- Tomishige K, Yasuda H, Yoshida Y, Nurunnabi M, Li B, Kunimori K (2004b) Catalytic performance and properties of ceria based catalysts for cyclic carbonate synthesis from glycol and carbon dioxide. *Green Chem* 6:206-241.
- Trovati G, Sanches EA, Neto SC, Mascarenhas YP, Chierice GO (2010) Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA and XRD. *J Appl Polym Sci* 115:263-268.
- Vega B, Petzold-Welcke K, Fardim P, Heinze T (2012) Studies on the fibre surfaces modified with xylan polyelectrolytes. *Carbohydr Polym* 89:768-776.
- Velkova N, Zemljč LF, Saake B, Strnad S (2017) Adsorption of cationized xylans onto polyethylene terephthalate fabrics for antimicrobial medical textiles. *Text Res J* doi:10.1177/0040517517748512
- Vincendon M (1993) Xylan derivatives: aromatic carbamates. *Makromol Chem* 194:321-328.
- Void (2016) <https://voidbeauty.com/blogs/void-stories/nail-polish-removers-the-best-way-to-remove-nail-polish> letzter Zugriff **16.05.2018**.
- Volkert B, Wagenknecht W (2008) Substitution patterns of cellulose ethers – Influence of the synthetic pathway. *Macromol Symp* 262:97-118.
- Wako(2018) [http://www.wako-chem.co.jp/kaseihin\\_en/oilazo/V-601.htm](http://www.wako-chem.co.jp/kaseihin_en/oilazo/V-601.htm) letzter Zugriff **18.06.2018**.
- Wang B, He J, Sun RC (2010) Carbamate synthesis from amines and dialkyl carbonate over inexpensive and clean acidic catalyst – Sulfamic acid. *Chin Chem Lett* 21:794-797.
- Wang HHC (2009) Cellulose and Pulp. In: Owens JN, Lund G (Ed.) *Forests and Forest Plants - Vol II*. 1. Auflage, EOLSS Publications, Paris.
- Webster DC (2003) Cyclic carbonate functional polymers and their applications. *Prog Org Coat* 47:77-86.
- Weiner ML, Kotkoskie LA (1999) *Excipient Toxicity and Safety*. 1. Auflage, CRC Press, Boca Raton, Florida.

Weiß J (2001) Ionenchromatographie. 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim.

Willför S, Pranovich A, Tamminen T, Puls J, Laine C, Suurnäkki A, Saake B, Uotila K, Simolin H, Hemming J, Holbom B (2009) Carbohydrate analysis of plant materials with uronic acid-containing polysaccharides – A comparison between different hydrolysis and subsequent chromatographic analytic techniques. *Ind Crops Prod* 29:571-580.

Wise LE (1945) Quantitative Isolation of Hemicelluloses from Coniferous Woods. Preliminary Communication. *Ind Eng Chem Anal* 17:63-64.

Wondraczek H, Petzold-Welcke K, Fardim P, Heinze T (2013) Nanoparticles from conventional cellulose esters: Evaluation of preparation methods. *Cellulose* 20:751-760.

Wu LCF, Glasser WG (1984) Engineering plastics from lignin. I. Synthesis of hydroxypropyl lignin. *J Appl Polym Sci* 29:1111-1123.

Wun TC (1992) Lipoprotein-Associated Coagulation Inhibitor (LACI) Is a Cofactor for Heparin: Synergistic Anticoagulant Action Between LACI and Sulfated Polysaccharides. *Blood* 79:430-438.

Yamagaki T, Tsuji Y, Maeda M, Nakanishi H (1997) NMR Spectroscopic Analysis of Sulfated  $\beta$ -1,3-Xylan and Sulfation Stereochemistry. *Biosci Biotechnol Biochem* 61:1281-1285.

Zhang X, Jia YB, Lu XB, Li B, Wang H, Sun LC (2008) Intramolecularly two-centered cooperation catalysis for the synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides. *Tetrahedron Lett* 49:6589-6592.

Zhang X, Chen M, Liu C, Zhang A, Sun RC (2015) Ring-opening Graft Polymerization of Propylene Carbonate onto Xylan in an Ionic Liquid. *Molecules* 20:6033-6047.

Zhang XQ, Wang HH, Liu CF, Zhang AP, Ren JF (2017) Synthesis of Thermoplastic Xylan-Lactide Copolymer with Amidine-Mediated Organocatalyst in Ionic Liquid. *Sci Rep* 7:551-560.

Zhao JQ, Monteiro MA (2008) Hydrolysis of bacterial wall carbohydrates in the microwave using trifluoroacetic acid. *Carbohydr Res* 343:2498-2503.

Zhao X, Sun N, Wang S, Li G, Wang Y (2008) Synthesis of Propylene Carbonate from Carbon Dioxide and 1,2-Propylene Glycol over Zinc Acetate Catalyst. *Ind Eng Chem Res* 47:1365-1369.

Zheng X, Luo S, Zhang L, Cheng JP (2009) Magnetic nanoparticle supported ionic liquid catalysts for CO<sub>2</sub> cycloaddition reactions. *Green Chem* 11:455-458.

Zhong LX, Peng XW, Yang D, Cao XF, Sun RC (2012) Long-Chain Anhydride Modification: A New Strategy for Preparing Xylan Films. *J Agric Food Chem* 61:655-661.

Zhou ZH, Song QW, He LN (2017) Silver(I)-Promoted Cascade Reaction of Propargylic Alcohols, Carbon Dioxide, and Vicinal Diols: Thermodynamically Favorable Route to Cyclic Carbonates. *ACS Omega* 2:337-345.

Zhu F, Du B, Zheng L, Li J (2015) Advance on the bioactivity and potential applications of dietary fibre from grape pomace. *Food Chem* 186:207-212.

Zhu W, Huang X, Li C, Xiao Y, Zhang D, Guan G (2011) High-molecular-weight aliphatic polycarbonates by melt polycondensation of dimethyl carbonate and aliphatic diols: synthesis and characterization. *Polym Int* 60:1060-1067.

Zhuang GV, Yang H, Blizanac B, Ross, Jr PN (2005) A Study of Electrochemical Reduction of Ethylene and Propylene Carbonate Electrolytes on Graphite Using ATR-FTIR Spectroscopy. *Electrochem Solid-State Lett* 8:A441-A445.

Zinbo M, Timell TE (1965) Degree of branching of hardwood xylans. *Sven Papperstidn* 68:647-662.

**9 Beigefügte Publikationen**

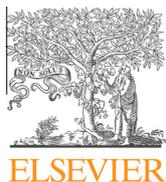
- I Safe and non-toxic hydroxyalkylation of xylan using propylene carbonate**
  
- II Novel synthesis of hydroxyvinylethyl xylan using 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one**
  
- III Hydroxyalkylation of xylan using propylene carbonate: comparison of products from homo- and heterogeneous synthesis by HRMAS NMR and rheology**

Publikation I

**Safe and non-toxic hydroxyalkylation of xylan using  
propylene carbonate**

Youssef Akil, Dominic Lorenz, Ralph Lehnen, Bodo Saake

*European Polymer Journal*, 2016, 77, 88-97



# Safe and non-toxic hydroxyalkylation of xylan using propylene carbonate

Youssef Akil<sup>a</sup>, Dominic Lorenz<sup>a</sup>, Ralph Lehnen<sup>b</sup>, Bodo Saake<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> University of Hamburg, Department of Wood Science, Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany

<sup>b</sup> Thünen Institute of Wood Research, Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 4 January 2016

Received in revised form 11 February 2016

Accepted 11 February 2016

Available online 12 February 2016

### Keywords:

Xylan

Propylene carbonate

Hydroxyalkylation

NMR-spectroscopy

Degree of substitution

Molar substitution

## ABSTRACT

Xylan is an abundant polysaccharide consisting of xylose units and has gained a significant increase in research interest in the last decades. Hydroxyalkylation of xylan is a way of modifying xylans to achieve xylan ethers with better water solubility as well as to form materials which can be used for gels, films or packaging applications. In this work, hydroxyalkylation is performed with non-toxic propylene carbonate in dimethyl sulfoxide (DMSO) with alkaline 1,8-Diazabicyclo [5.4.0]undec-7-ene (DBU) as catalyst. In this way highly toxic and explosive, but currently widely used propylene oxide can be avoided. A decarboxylation step is taking place during the reaction, making the product identical to the one, which can be obtained by using epoxides. The obtained products show degrees of substitution between 0.1 and 1.5 with low tendencies for homopolymerization along the side chain. Therefore the procedure allows the tailored production of xylan ethers via hydroxyalkylation. The products are characterized by one- and two-dimensional NMR- as well as FTIR-spectroscopy, mass spectrometry, SEC and regarding their water solubility.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Xylan is a bio-polymer consisting of xylose monomer units which are  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  4)-linked. It is one of the most abundant substances in hard wood and annual plants and thus is a potential source for high performance materials from renewable resources. The biodegradability of xylan is a further advantage compared to conventional, petroleum-based materials [1–3].

Therefore, a growing interest in utilization and derivatization of xylan has emerged in the last decades. Several different methods to modify the bio-polymer have been reported. Early successful modifications were performed around the years 1950–1960, when *Glaudemans* and *Timell* successfully methylated [4] as well as acetylated [5] xylan from white birch wood. Several other derivatizations were performed at that time, including higher esters [6] and carboxymethylation [7]. After 1990, the interest in further research on properties and applications of modified xylan increased for a complete usage of annual plants. Recent publications reported a variety of possible routes to achieve highly modified xylans, making it an alternative to cellulose and starch. Currently there are two possible applications: Pharmaceuticals as well as thermoplastics and gels [8]. For pharmaceutical purposes, xylans are modified by long aliphatic esters and sulfate groups, leading to substances that can be used in the prevention and treatment of articular diseases [9]. Furthermore, recent studies showed anticoagulant

\* Corresponding author.

E-mail address: [bodo.saake@uni-hamburg.de](mailto:bodo.saake@uni-hamburg.de) (B. Saake).

effects for a variety of sulfated polysaccharides [10,11]. Additionally, antiviral and cancerostatic effects were monitored for the sulfate derivatives [12–14].

For creating thermoplastic polymers from xylan, hydroxyalkylation is the most common approach, leading to an etherification of the original hydroxyl group in combination with a chain extension of the side group and the formation of a new hydroxyl group. Hydroxyalkylation of polysaccharides have been conducted on cellulose [15] and starch [16], leading to widely commercial available products. Examinations on hydroxyethylated [17] and hydroxypropylated [18] cellulose showed a significant increase in water solubility. For technical xylans hydroxyalkylation therefore is an interesting method to overcome the difficulties of dissolving. These are caused by the high number of hydrogen bonds between the single polymer chains [19]. Hydroxypropylation of xylan was first reported by Glasser et al. [20] and further researched by Jain et al. [21], using xylan from barley husks and propylene oxide in an alkaline medium, achieving DS-values from 0.2 to 2. Recent studies on hydroxypropylation have been performed by Laine et al. [22] as well as Mikkonen et al. [19], utilizing xylan from birch wood. Those reports showed the potential of modified xylans as packaging materials due to significant reduction of water and oxygen permeability.

Epoxides are generally considered to be toxic, cause cancer and also to be highly explosive, making it difficult and hazardous to work with. It has to be noted that hydroxyalkylated starch and cellulose, obtained with epoxides in a cheap synthesis, are used in many applications. However, there might be a demand for less toxic alternatives, especially for applications in companies with versatile product profiles or small production facilities. Five-membered cyclic organic carbonates seem to be a suitable substance class in this matter. They are closely related to epoxides since they can be synthesized by the addition of carbon dioxide to the former mentioned. This was first reported by Nomura et al. [23].

For the presented study propylene carbonate (PC) was chosen for derivatization, since PC bears a low toxicity [24] and is generally considered as a green chemical which can be produced from renewable resources [25,26]. Additionally, PC is well suited for synthesis due to its liquid state at room temperature, its high boiling point ( $b_p = 242\text{ }^\circ\text{C}$ ) and low vapor pressure, making it a safe chemical that is easy to handle. The advantages of PC as a solvent, for example, for paint stripping and degreasing, are already widely known [27,28]. Due to its low toxicity it is also used as a carrier solvent for topically applied cosmetics and medications [25,29]. The first report on hydroxyalkylation of starch and glucose with cyclic organic carbonates was published by Pope in 1984 [30]. Using ethylene carbonate, a DS 0.31 was achieved after three hours at  $140\text{ }^\circ\text{C}$  with tetra-*n*-ethyl ammonium bromide as catalyst [30]. Recently, Kühnel et al. published the hydroxyalkylation of lignin [31]. Both, aliphatic and phenolic hydroxyl groups in lignin could be derivatized completely by dissolving lignin in PC, using potassium carbonate as catalyst at  $170\text{ }^\circ\text{C}$ . High temperatures are of major importance as hydroxyalkylation with cyclic organic carbonates involves decarboxylation. Recently, Zhang et al. published the graft polymerization of xylan with propylene carbonate [32], using ionic liquids as solvent. However, the group was only able to obtain xylans with a DS in the range of 0.2–0.5.

In the present study the hydroxyalkylation of xylan is reported using propylene carbonate in DMSO with 1,8-Diazabicyclo [5.4.0]undec-7-ene (DBU) as catalyst. Two different xylans are compared with special focus on the effect of reaction time, temperature, and amount of xylan in the solution. Samples are analyzed mainly by one and two-dimensional NMR-spectroscopy regarding the degree of substitution (DS) and molar substitution (MS), and are further characterized by FTIR-spectroscopy, mass spectrometry, SEC as well as their water solubility.

## 2. Experimental section

### 2.1. Materials

Arabinose-enriched xylan (OX) was isolated from oat spelts by potassium hydroxide extraction as published previously [33]. Analysis yielded a molecular weight of  $M_w = 23,500\text{ g/mol}$ , a polydispersity index (PDI) of 2.2 as well as an arabinose content of approximately 9 mol% and a 4-O-methylglucuronic acid (4-MGA) content of 4 mol%. Beech wood xylan (BX) was isolated analogously to OX from holocellulose, which was obtained by sodium chlorite delignification of beech wood according to [34]. Analysis yielded a molecular weight of  $M_w = 19,100\text{ g/mol}$  and a PDI of 1.5 with a 4-MGA content of 10 mol%.

For derivatization, DMSO (for synthesis, >99%) was purchased from Merck (Darmstadt, Germany), propylene carbonate ( $\geq 99.7\%$ ) from Roth (Karlsruhe, Germany), 1,8-Diazabicyclo [5.4.0]undec-7-ene (DBU, 99%) and tetra-*n*-butylammonium bromide (98+%) were obtained from Alfa Aesar (Karlsruhe, Germany), diethyl ether (>99%) from VWR (Darmstadt, Germany), acetone (99.5%) from BCD Chemie (Hamburg, Germany) and deuterated DMSO (99.8%) from Deutero (Kastellaun, Germany). Propylene carbonate was stored over molecular sieve ( $0.3\text{ \AA}$ ), other chemicals were used without further purification.

### 2.2. Derivatization of oat spelt xylan

To achieve a satisfying solution state, 1.05 g xylan (5.02 mmol anhydro xylose) were suspended in 10.5 g DMSO (10% w/w) and stirred for 16 h at  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . After the solution was heated to  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 10.5 g (102 mmol) propylene carbonate and  $55\text{ }\mu\text{L}$  ( $0.35\text{ }\mu\text{mol}$ ) DBU were added. Subsequently, the solution was heated to  $140\text{ }^\circ\text{C}$  or  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , respectively. Reaction time was measured when the destined temperature was reached, with reaction times of 0, 40, 80, 160 and 240 min being examined.

To terminate the reaction, the source of heat was removed. To determine the influence of the amount of propylene carbonate and DBU, further experiments were conducted with 5 g (49 mmol) and 15 g (147 mmol) PC respectively as well as 25  $\mu\text{L}$  (0.16  $\mu\text{mol}$ ) and 100  $\mu\text{L}$  (0.64  $\mu\text{mol}$ ) DBU respectively for 80 min at 160 °C. After cooling down of the reaction mass, the slightly viscous liquid was poured into 350 mL acetone and stored at  $-21$  °C for 16 h to ensure complete precipitation. For higher reaction times and temperatures precipitation proved to be more difficult, which resulted in a higher amount of acetone needed. Therefore 350 mL were used for all reaction times and temperatures, even though a smaller amount might have been sufficient for milder reaction conditions. Residues were filtered off and washed with acetone several times, followed by diethyl ether. The solid was dried on air and agglomerations were disintegrated by an applicator. The solid was finally dried in vacuo at 40 °C. At the end a light brown solid was obtained. An increase in brown coloring could be observed with harsher reaction conditions (higher temperature and reaction times).

### 2.3. Derivatization of beech wood xylan

To enhance the solubility of beech wood xylan, a 5% w/w solution was used for derivatization. Therefore 0.75 g (3.46 mmol anhydro xylose) xylan was suspended in 15 g DMSO and heated to 110 °C for 30 min. Afterwards the solution was cooled down to 50 °C and stirred for 16 h. After heating to 100 °C, 7.5 g (73 mmol) propylene carbonate and 40  $\mu\text{L}$  (0.26  $\mu\text{mol}$ ) DBU were added. The further procedure was analogous to the one described for oat spelt xylan.

### 2.4. NMR-spectroscopy

NMR-spectroscopy was performed on a Bruker Avance III HD 400 MHz instrument. For quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR-spectroscopy measurements 80–100 mg of the sample were dissolved at 80 °C in 1 mL DMSO- $d_6$ . Furthermore, 6 mg chromium(III) acetylacetonate (17.2  $\mu\text{mol}$ ) were added as relaxation agent. Spectra were acquired at 80 °C with inverse-gated decoupling pulse-sequence, using 20,000 scans with an acquisition time of 1.4 s and a delay between scans of 2.5 s.

The two-dimensional hetero nuclear single quantum correlation (HSQC) experiments were performed at 80 °C using the hsqcgp pulse sequence with spectral widths of 4000 and 15,000 Hz for the  $^1\text{H}$  (F2) and  $^{13}\text{C}$  (F1) dimensions respectively. Data were acquired by 128 scans per block using 1024 data points and an acquisition time of 128 ms in the F2 dimension and 256 data points and an acquisition time of 8.5 ms in the F1 dimension.

### 2.5. FTIR-spectroscopy

For recording Fourier transformed infrared spectra (FTIR) of the samples, a Bruker Vector 33 was used in ATR (attenuated total reflection) mode. Spectra were collected from 3600 to 550  $\text{cm}^{-1}$  with 60 cumulative scans and a resolution of 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.6. Mass spectrometry and hydrolysis

Prior to MS analysis, the sample was hydrolyzed in a two-step  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysis with a post hydrolysis time of 40 min [35]. More sensitive detection of the analyte was achieved by reductive amination according to Mischnick et al. [36] and Lorenz et al. [35].

Samples were prepared by dissolving 1 mg in 1 mL deionized water and subsequent dilution with acetonitrile to achieve a concentration of 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . Spectrograms were recorded with Agilent 6224 ESI-TOF coupled with HPLC 1200 series. Measurement specifications were: Gas temperature 325 °C, drying gas flow 10 L/min, nebulizer gas 15 psig, VCap 4000 V, fragmentor voltage 200 V, skimmer 65 V, Oct 1 RF Vpp 750 V, mass range 110–3200  $m/z$ , acquisition rate 1.03 spectra/s. Direct injection was performed with 5  $\mu\text{L}$  of the sample under an atmosphere of 50% acetonitrile, 50% water and 0.1% formic acid with a flow rate of 0.3 mL/min.

### 2.7. High Pressure Size Exclusion Chromatography (HPSEC)

HPSEC was performed on GRAM columns (30, 1000, 3000 Å, each 8  $\times$  300 mm, Polymer Standard Service) using DMSO:  $\text{H}_2\text{O}$  (9:1) with addition of 0.05 M LiBr as eluent at 60 °C and a flow rate of 0.4 mL/min. Measurements were performed using a viscosimetric (PSS ETA2010) and refractive index (Shodex RI-71) detection and universal calibration based on pullulan standards according to Saake et al. [37]. Initial sample concentration was 5 mg/mL and samples were filtered over 0.45  $\mu\text{m}$  filters (Chromafil RC-45/25) prior to injection. The amount of soluble material passing the column was determined by concentration calibration with xylopentaose as standard. Within this study results will only be discussed in a qualitative way based on the refractive index elution profile. This will avoid uncertainties of possible changes of refractive index increment ( $dn/dc$ ) with varying degree of substitution. Varying  $dn/dc$  would affect the concentration calculation and thereby the determination of intrinsic viscosity and molar mass.

## 2.8. Water solubility

Solubility tests were performed in 2 mL-Eppendorf tubes. The tubes were predried at 105 °C and the weight of the empty tube was determined. Subsequently, 75 mg of the sample were suspended in 1.5 mL deionized water (5% w/w), mixed for 10 s on a vortex mixer, treated under ultrasonic conditions for 10 min. Afterwards samples were mixed in an Eppendorf tube shaker (900 rpm) for 17 h at 25 °C. Samples were centrifuged (Heraeus Pico 17) at 10,000 min<sup>-1</sup> for 10 min, the liquid was removed, and the weight of the remaining solid was determined after drying at 105 °C.

## 3. Results

### 3.1. Hydroxyalkylation of xylan

The general scheme of the hydroxyalkylation of xylan by propylene carbonate is depicted in Fig. 1. Carbon atoms of the product are labeled in order to facilitate identification of signals in the following NMR-spectra.

In the process of the reaction the hydroxyl group from xylose is etherified in combination with an elongation of the side chain and the formation of a new hydroxyl group. Since hydroxyalkylation takes place at hydroxyl groups, it is possible that homopolymerization along the side chain occurs. Therefore it is important to distinguish between the degree of substitution (DS) and the molar substitution (MS). While the DS states the amount of hydroxyl groups of xylose being derivatized, the MS gives information about the amount of propylene carbonate units consumed during the reaction, because homopolymerization along the side chain does not increase the DS. Distinction and quantification of those two values is possible by quantitative <sup>13</sup>C NMR-spectroscopy.

### 3.2. NMR-spectroscopy

In Fig. 2 the spectra of raw xylans (OX and BX) are displayed and compared to the respective spectra of the modified xylans after 80 min at 160 °C (OX-160-80 and BX-160-80). Signals are labeled according to Fig. 1 [14].

The presented spectra prove the successful hydroxyalkylation. Most significantly the newly appearing broad signal around 80–85 ppm (2/3 (sub)) can be attributed to substituted hydroxyl groups at carbons C-2 and C-3. Further verification is provided by the fact that the signals of the hydroxypropyl rest (A, B, C) can be identified within the spectra of both derivatized xylans. Furthermore the splitting of the C-1 signal is indicative due to partial modification of C-2. The appearance of signals A, B, C and the splitting of C-1 can as well be seen in the previously mentioned study [19].

The presented findings regarding the NMR spectra are in good agreement with Mikkonen et al. [19] but in disagreement with the study of Zhang et al. [32] where xylan was converted using PC in ionic liquids. In the latter paper the signal of the methyl group is present as well as a carbonyl signal. These signals are attributed to a graft polymerization of propylene carbonate to the xylose without decarboxylation of the reagent. The signal of 2/3(sub) is missing which is assumed to be the most important indicator of hydroxyalkylated xylose units. In the present study, we can identify the signal of 2/3(sub) with a satisfying signal-to-noise-ratio for samples with DS values of 0.2 and higher. Accordingly, a hydroxyalkylation has taken place under the applied reaction conditions. The differences in reaction rate and reaction product might be explained either by the different solvents or by the different reaction temperatures.

Analysis of the spectra of the derivatives allows the determination of the substitution patterns. Calculation of the previously mentioned values for DS and MS are performed according to following formulae. While the DS states the amount of substituted hydroxyl groups of the xylan, the MS provides information about the amount of PC molecules consumed during the reaction. Dividing the MS by the DS yields the degree of polymerization of the side chain (DP<sub>side</sub>). This value indicates the amount of homopolymerization along the side chain taking place.

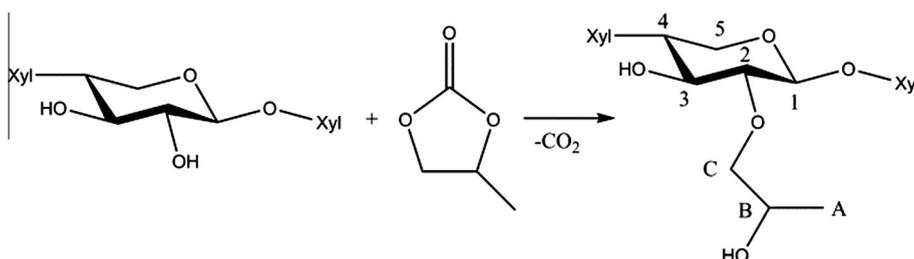
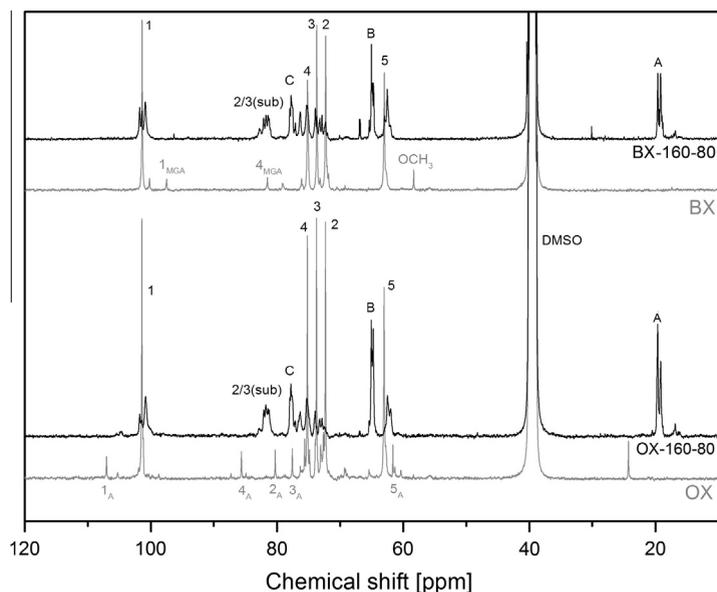


Fig. 1. Hydroxyalkylation of xylan by propylene carbonate. The derivative is labeled according to following NMR-spectra labeling.



**Fig. 2.** Quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR-spectra of raw and derivatized xyans. Carbons from xylose are labeled 1–5, carbons from hydroxypropyl rest are labeled A–C. For OX, the  $1_A$ – $5_A$  signals derive from arabinose, for BX the signals  $1_{\text{MGA}}$ ,  $4_{\text{MGA}}$  and  $\text{OCH}_3$  derive from 4-O-methylglucuronic acid (4-MGA).

$$\text{DS} = \frac{\text{Integral}(2/3(\text{sub}))}{\text{Integral}(1)} \quad (1)$$

$$\text{MS} = \frac{\text{Integral}(A)}{\text{Integral}(1)} \quad (2)$$

$$\text{DP}_{\text{side}} = \frac{\text{Integral}(A)}{\text{Integral}(2/3(\text{sub}))} = \frac{\text{MS}}{\text{DS}} \quad (3)$$

The results of the analysis of the samples are displayed in Table 1.

It has to be noted that integration was performed using only the signal of C-1 of xylose. Signals of arabinose and 4-MGA were not detectable and could therefore not be integrated. This could lead to a minor distortion in DS-values. It can be seen that maximum DS values of 1.51 for oat spelt xylan and 1.33 for beech xylan can be achieved after a reaction time of 240 min at 160 °C. Considering only xylose units as an approximation, a DS value of 2 would be the maximum. Accordingly, about 75% of the hydroxyl groups of OX and 66% of the hydroxyl groups of BX were derivatized under the applied conditions. Longer reaction times lead to higher DS and MS values, even though it is noteworthy that at 160 °C no significant further increase can be observed after 160 min. For the examined reaction times, DS values of >1 can only be achieved at 160 °C which is related to the promotion of decarboxylation under those conditions. Variation of the amount of catalyst used during the

**Table 1**

Determination of DS, MS and  $\text{DP}_{\text{side}}$  for all synthesized xylan derivatives.

Sample <sup>a</sup>	DS	MS	$\text{DP}_{\text{side}}$	Sample	DS	MS	$\text{DP}_{\text{side}}$
OX-160-0	n.d. <sup>b</sup>	0.14	n.d.	BX-160-0	n.d.	0.10	n.d.
OX-160-40	0.68	0.95	1.40	BX-160-40	0.45	0.46	1.02
OX-160-80	1.11	1.47	1.32	BX-160-80	0.79	0.88	1.08
OX-160-160	1.44	2.11	1.47	BX-160-160	1.30	1.47	1.13
OX-160-240	1.51	2.14	1.42	BX-160-240	1.33	1.46	1.10
OX-140-0	n.d.	n.d.	n.d.	BX-140-0	n.d.	n.d.	n.d.
OX-140-40	0.21	0.32	1.52	BX-140-40	0.10	0.16	1.60
OX-140-80	0.22	0.33	1.50	BX-140-80	0.14	0.19	1.36
OX-140-160	0.47	0.64	1.36	BX-140-160	0.26	0.33	1.27
OX-140-240	0.75	0.99	1.32	BX-140-240	0.48	0.58	1.21
OX-160-80-PC $\uparrow^c$	1.26	1.90	1.51	OX-160-80-DBU $\uparrow^c$	1.19	1.63	1.37
OX-160-80-PC $\downarrow^c$	0.74	1.00	1.35	OX-160-80-DBU $\downarrow^c$	1.06	1.42	1.34

<sup>a</sup> Samples are labeled according to the following pattern: Xylan type-temperature-time.

<sup>b</sup> Signals that could not be clearly distinguished so that no integration was possible are labeled "n.d."

<sup>c</sup> Experiments to determine the influence of the amount of PC and DBU. Arrow indicates whether the amount of the mentioned factor was reduced or increased.

reaction only leads to minor increases in DS and MS while the amount of PC used during the reaction as a noteworthy influence. A reduction of the amount of PC is leading to a significantly lower substitution, while an increased amount results in a slightly higher DS and MS but also promotes homopolymerization.

Furthermore, higher substitution values can be achieved using OX compared to BX. This can most likely be explained by the better solubility of OX. This superior solution state leads to a better purging of the chains and hence a better availability of the reactants, causing an increased reaction rate. Furthermore, the higher concentration of oat spelt xylan, according to collision theory, should be taken into consideration.

All reaction conditions lead to  $DP_{\text{side}}$ -values between 1 and 1.6. This shows that no significant homopolymerization occurred along the side chains, which means that the hydroxyl groups of the xylan are the preferred site of the reaction. This is in good accordance to the previously mentioned study by Kühnel et al. [31]. Furthermore it is noticeable that the  $DP_{\text{side}}$  is generally lower for BX derivatization. This can most likely be attributed to the lower reactivity of BX.

Further characterization of the samples was performed by  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-spectroscopy. The HSQC-spectra of raw and derivatized oat spelt xylan (OX-160-80) are depicted in Fig. 3. Labeling is performed according to Fig. 1.

The signals A and B from the hydroxypropyl rest can be identified in the HSQC spectrum of the derivative, while the signal of carbon C is overlapping with signals of carbons 2, 3 and 4 from xylose and can therefore not be distinguished. It is of particular importance that the HSQC-spectrum allows the differentiation between the peaks of the substituted carbons 2(sub) and 3(sub). This is not possible in the one dimensional  $^{13}\text{C}$  NMR-spectra, where both signals merge into one broad peak (cf. Fig. 2). Even though the integration of two dimensional spectra is considered to be inaccurate, it can be used to get an impression on the reactivity of the two hydroxyl groups of the xylose units. Integration leads to a ratio of approximately 1.4:1 in favor of substitution at the C-2 hydroxyl group for OX, compared to approximately 1.3:1 for BX. Due to the inaccuracy of the integration of two-dimensional NMR-spectroscopy, those values can be considered equal. This is in good accordance to the known reactivity of hydroxyl groups in cellulose, where the reactivity of C-2 and C-6 are higher, compared to C-3. Between C-2 (high acidity) and C-6 (high availability), there are competing effects [38–40]. The HSQC-spectrum of derivatized BX is not shown, since it looks similar to the one displayed.

### 3.3. FTIR-spectroscopy

Additional characterization is provided by Fourier transformed infrared (FTIR) spectra. The spectra for raw OX and OX-derivative at 160 °C for 80 and 240 min, respectively, are shown in Fig. 4.

Several changes in the spectra of the derivatized xylan compared to the raw xylan indicate the successful hydroxyalkylation. Most notably is the increase of intensity of the signals at 2928 and 2874  $\text{cm}^{-1}$  which can be assigned as  $\text{CH}_2$ -valence vibrations. Additionally, a new signal emerges at 2971  $\text{cm}^{-1}$ , which is related to  $\text{CH}_3$ -valence vibrations. Furthermore, the signal at 1461  $\text{cm}^{-1}$  can be assigned to  $\text{CH}_2$ - and  $\text{CH}_3$ -deformation vibrations, which also increase due to higher degrees of substitution. The signal at 1254  $\text{cm}^{-1}$  has to be noted as well, since it can be connected to valence vibrations of ether bonds, which are the result of the hydroxyalkylation of hydroxyl groups of atoms C-2 and C-3, transforming the hydroxyl groups into ethers. The signal around 2400  $\text{cm}^{-1}$  derives from carbon dioxide and is therefore not taken into consideration. For OX-140 °C as well as for beech xylan (both temperatures) the same tendencies can be observed (data not shown).

The possibility of hydroxyalkylation taking place without decarboxylation would lead to a rest which would contain a carbonyl group. This group could be detected by FTIR-spectroscopy. The absence of a distinguished signal in the range of

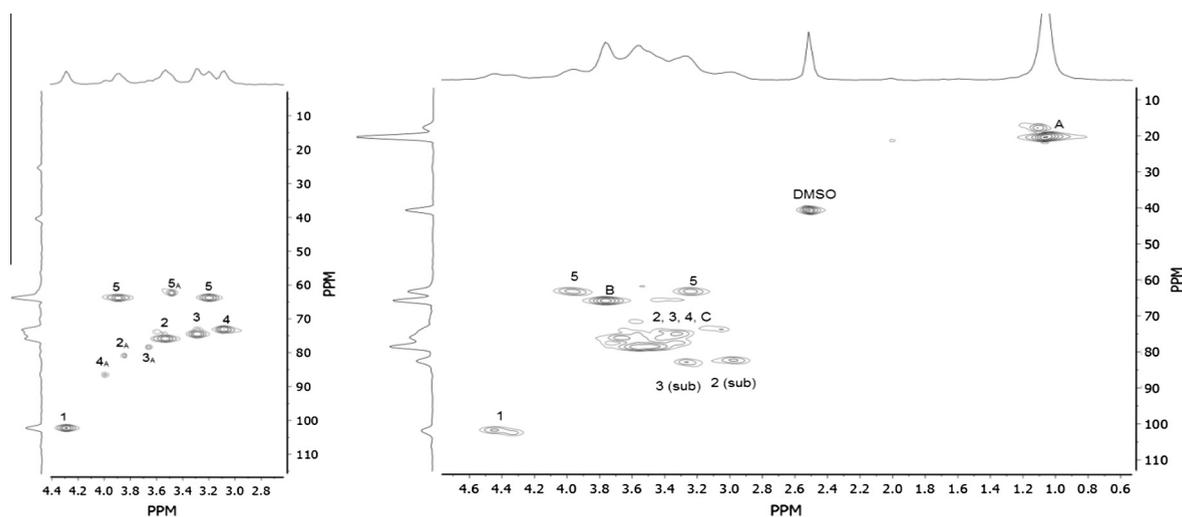


Fig. 3.  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-spectra of raw (left) derivatized (right) oat spelt xylan.

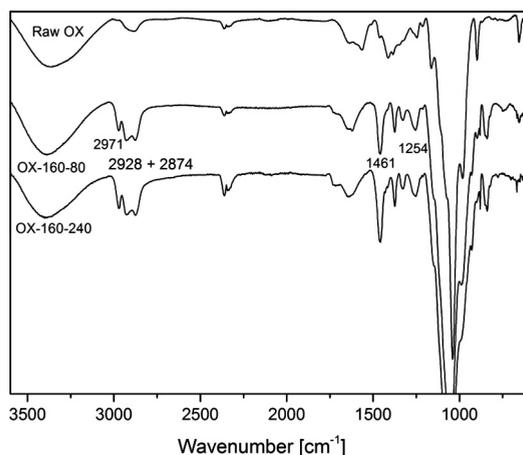


Fig. 4. Normalized FTIR-spectra of raw and derivatized OX. Important peaks are labeled within the diagram.

1800–1600  $\text{cm}^{-1}$  therefore indicates that such a reaction did not take place. Instead hydroxyalkylation was only possible when decarboxylation happened, proving the need for high temperatures.

### 3.4. Mass spectrometry

Mass spectrometric measurements of the sample were performed after derivatization with anthranilic acid (AA). This was done according to Mischnick et al. [36] with the aim of improving the intensity because ionization takes place preferably at nitrogen atoms, which also leads to a comparable ionization at all molecules. The mass spectrogram of a derivatized OX sample is displayed in Fig. 5.

The xylose-AA-unit can be identified as the main peak with a mass-to-charge ratio of  $m/z = 272.1$ . Other peaks with higher  $m/z$ -values can be identified at 330.1, 388.1 and 446.1. The difference between those peaks is a mass-to-charge ratio of  $m/z = 58.0$ , which is the molar mass of a hydroxypropyl rest. This indicates the successful hydroxyalkylation, which includes decarboxylation. The observation of the three mentioned peaks indicates a xylose unit which is substituted three times. It is not possible to distinguish between the exact substitution patterns via ESI-mass spectrometry, but for xylose units with up to three rests there are nine different combinations of substituted xylose units.

### 3.5. High pressure size exclusion chromatography

It can be assumed that hydroxyalkylation leads to an increase in molar mass of the used xylans. For verification, SEC-measurements were performed. With increasing DS the signal intensities of the derivatives were found to decrease in the eluent system. This is partly due to filtration losses during the sample preparation prior to chromatography. Further on changes of the refractive index increment with different substitution levels might contribute to this effect. For BX,

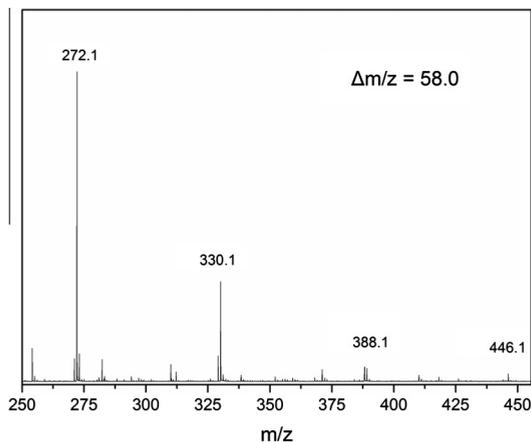


Fig. 5. Mass spectrogram of derivatized OX (160 °C, 80 min).

recovery rates were lower compared to OX (data not shown). This cannot be explained to this date and would require more detailed characterization e.g. regarding the substituent distribution along the polymeric chain. The elution curves for oat spelt derivatives synthesized at 140 and 160 °C respectively are shown in Fig. 6.

For both, 140 and 160 °C derivatives, a decrease in the maximum detector response can be observed as a result of lower recovery rates. Furthermore it is apparent that no significant degradation is taking place during the reaction, since no distinct increase in signals for higher elution volumina can be found. Degradation products are assumed to have a better solubility and should therefore be detected even at lower recovery rates. As a result of SEC analysis it can be concluded that no low molar mass degradation products are formed. Nonetheless a quantification of absolute molar masses cannot be concluded due to the changing recovery rates. A shift to lower elution volumina can be seen for 160 °C-derivatives after reaction times of 80, 160 and 240 min, indicating an increase in molar mass.

### 3.6. Water solubility

As previously described, alkaline extracted xylan is difficult to dissolve. This is based on the high number of hydrogen bonds between the polymer chains. Hydroxyalkylation is a known method to overcome this issue and enhance the solubility. In this study the water solubility of the synthesized derivatives was examined by gravimetric determination of the insoluble residue. Results are displayed in Fig. 7.

The insoluble residues decrease with increasing DS. This can be explained by a reduction of hydrogen bonds as a result of higher substitutions of the xylans. A change in hydrophobicity-hydrophilicity balance has also to be considered as published on starch by Bohrisch et al. [41]. This is underlined by the lower solubility of xylans which were derivatized at 140 °C and therefore show a lower substitution value. For the presented products the solubility-increasing effect of hydroxyalkylation with propylene carbonate can therefore be confirmed.

## 4. Conclusion

A novel route to obtain hydroxyalkylated xylan was developed without using the hazardous propylene oxide but replacing it by non-toxic propylene carbonate in DMSO. Derivatized xylans from oat spelts and beech wood with DS-values in a

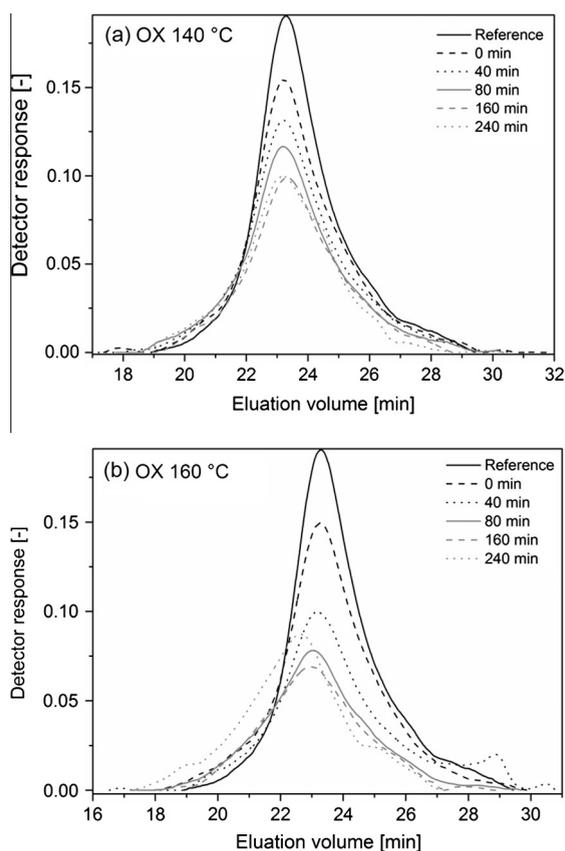


Fig. 6. Refractive index detector elution curves of oat spelt xylan (raw and derivatives) for (a) 140 (top) and (b) 160 °C (bottom) for different reaction times.

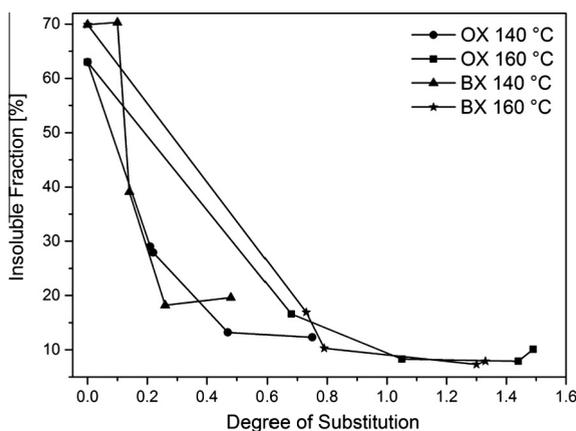


Fig. 7. Water solubility of raw xylan (reference, DS = 0) and derivatives in dependence of the DS.

range of 0.10–1.51 were obtained. The success of the reaction can be shown by  $^{13}\text{C}$ -NMR- as well as  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-spectroscopy. High DS-values can be obtained with increasing reaction times and temperatures, leading to a high water solubility of the resulting products. Arabinose-enriched xylan from oat spelts showed a higher reactivity and an easier handling during the derivatization process compared to the used beech wood xylan. FTIR-spectra and mass spectrometric measurements proved that the hydroxyalkylation of xylan by propylene carbonate in DMSO involves a decarboxylation step, which is promoted by higher temperatures. The successful hydroxyalkylation opens up opportunities for novel materials derived from xylan by using more specialized carbonates with additional functionalities.

## Acknowledgements

The authors would like to acknowledge WoodWisdom-EraNet, the German funding agency “Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe” (ref. no. 2202214) and the Federal Ministry of Food and Agriculture for funding the Aerowood project. We would also like to thank Dr. Maria Riedner from University of Hamburg, department of mass spectrometry, for measurements of mass spectrograms.

## References

- [1] A.C. Cunha, A. Gandini, Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part 2. Hemicelluloses, chitin/chitosan, starch, pectin and alginates, *Cellulose* 17 (6) (2010) 1045–1065.
- [2] N.G.V. Fundador, Y. Enomoto-Rogers, A. Takemura, T. Iwata, Syntheses and characterization of xylan esters, *Polymer* 53 (18) (2012) 3885–3893.
- [3] A. Ebringerová, T. Heinze, Xylan and xylan derivatives – biopolymers with valuable properties, 1. Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties, *Macromol. Rapid Comm.* 21 (9) (2000) 542–556.
- [4] C.P.J. Glaudemans, T.E. Timell, The polysaccharides of white birch (*Betula papyrifera*). IV. The constitution of the hemicellulose, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (5) (1958) 1209–1213.
- [5] C.P.J. Glaudemans, T.E. Timell, The polysaccharides of white birch (*Betula papyrifera*). VI. Molecular properties of the hemicellulose, *Svensk Papperstidn* 61 (1958) 1–9.
- [6] J.F. Carson, W.D. Maclay, The acylation of polyuronides with formamide as a dispersing agent, *J. Am. Chem. Soc.* 68 (6) (1946) 1015–1017.
- [7] J. Schmorak, G.A. Adams, The preparation and properties of carboxymethylxylan, *Tappi* 40 (1957) 378–383.
- [8] R. Sun et al, Hemicelluloses and their derivatives, in: P. Gatenholmen, M. Tenkanen (Eds.), *Hemicelluloses: Science and Technology*, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 2004, pp. 2–22.
- [9] R. Raiss, M. Wiesner, Use of substituted polysaccharides for the treatment of degenerative articular ailments, *PCT Int. Appl.* (1992) (WO/1992/013541).
- [10] S. Alban, G. Franz, Anticoagulant activity of  $\beta$ -1,3-glucan sulfates in dependence on the molecular weight, *Pure Appl. Chem.* 66 (10–11) (1994) 2403–2406.
- [11] S. Alban, A. Schauerer, G. Franz, Anticoagulant sulfated polysaccharides: Part I. Synthesis and structure–activity relationships of new pullulan sulfates, *Carbohydr. Polym.* 47 (3) (2002) 267–276.
- [12] J. Giedrojć, P. Radziwon, M. Klimiuk, M. Bielawiec, H.K. Breddin, J. Kloczko, Experimental studies on the anticoagulant and antithrombotic effects of sodium and calcium pentosan polysulphate, *J. Physiol. Pharmacol.* 50 (1) (1999) 111–119.
- [13] W.D. Figg, J.M. Pluda, O. Sartor, Pentosan polysulfate. A polysaccharide that inhibits angiogenesis by binding growth factors, in: B.A. Teicher (Ed.), *Antiangiogenic Agents in Cancer Therapy*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA, 1999, pp. 371–383.
- [14] S. Strnad, N. Velkova, B. Saake, A. Doliška, M. Bračič, L.F. Zemljčič, Influence of sulfated arabino- and glucuronoxylans charging-behavior regarding antithrombotic properties, *React. Funct. Polym.* 73 (12) (2013) 1639–1645.
- [15] T.G. Majewicz, T.J. Podlas, *Cellulose ethers*, in: M. Howe-Grant (Ed.), *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, USA, 2000.
- [16] R.L. Whistler, J.R. Daniel, *Starch*, in: M. Howe-Grant (Ed.), *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, USA, 2000.
- [17] S.P. Li, S.A. Martellucci, R.D. Bruce, A.C. Kinyon, M.B. Hay, J.D. Higgins, Evaluation of the film-coating properties of a hydroxyethyl ellulose/hydroxypropyl methylcellulose polymer system, *Drug Dev. Ind. Pharm.* 28 (4) (2002) 389–401.
- [18] H.J. Park, C.L. Weller, P.J. Vergano, R.F. Testin, Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films, *J. Food Sci.* 58 (6) (1993) 1361–1364.
- [19] K.S. Mikkonen, C. Laine, I. Kontro, R.A. Talja, R. Serimaa, M. Tenkanen, Combination of internal and external plasticization of hydroxypropylated birch xylan tailors the properties of sustainable barrier films, *Eur. Polym. J.* 66 (2015) 307–318.

- [20] W.G. Glasser, G. Ravindran, R.K. Jain, G. Samaranyake, J. Todd, Comparative enzyme biodegradability of xylan, cellulose, and starch derivatives, *Biotechnol. Progr.* 11 (5) (1995) 552–557.
- [21] R.K. Jain, M. Sjöstedt, W.G. Glasser, Thermoplastic xylan derivatives with propylene oxide, *Cellulose* 7 (4) (2000) 319–336.
- [22] C. Laine, A. Harlin, J. Hartman, S. Hyvärinen, K. Kammiovirta, B. Krogerus, H. Pajari, H. Rautkoski, H. Setälä, J. Sievänen, J. Uotila, M. Vähä-Nissi, Hydroxyalkylated xylans – their synthesis and application in coatings for packaging and paper, *Ind. Crop. Prod.* 44 (2013) 692–704.
- [23] R. Nomura, A. Ninagawa, H. Matsuda, Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides in the presence of organoantimony compounds as novel catalysts, *J. Org. Chem.* 45 (19) (1980) 3735–3738.
- [24] Test plan for propylene carbonate CAS-number 108-32-7, USEPA HPV Challenge Program Submission, United States Environmental Protection Agency High Production Volume Challenge, Washington, DC, 2002, <<http://www.epa.gov/HPV/pubs/summaries/prplcarb/c13688.pdf>>.
- [25] B. Schöffner, S.P. Verevkin, A. Börner, Organische carbonate. Grüne Lösungsmittel für Synthese und Katalyse, *Chem. unserer Zeit* 43 (1) (2009) 12–21.
- [26] B. Schöffner, F. Schöffner, S.P. Verevkin, A. Börner, Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis, *Chem. Rev.* 110 (8) (2010) 4554–4581.
- [27] J.A. Lucas, Z.E. Halar, Low toxicity solvent composition, United States Patent 5,449,474 (1995).
- [28] J.R. Machac Jr., E.T. Marquis, Alkylene carbonate-based cleaners, United States Patent 6,178,108 (2001).
- [29] S. Ying, J.-C. Liu, E.S. Kimbleton, J.T.C. Wang, Composition base for topical therapeutic and cosmetic preparations, United States Patent 5,993,787 (1999).
- [30] B.G. Pope, Hydroxyalkylation of polysaccharides, United States Patent 4,474,951 (1984).
- [31] I. Kühnel, J. Podschun, B. Saake, R. Lehnen, Synthesis of lignin polyols vial oxyalkylation with propylene carbonate, *Holzforchung* 69 (5) (2015) 531–538.
- [32] X. Zhang, M. Chen, C. Liu, A. Zhang, R. Sun, Ring-opening graft polymerization of propylene carbonate onto xylan in an ionic liquid, *Molecules* 20 (4) (2015) 6033–6047.
- [33] B. Saake et al, Isolation and characterization of arabinoxylan from oat spelts, in: P. Gatenholmen, M. Tenkanen (Eds.), *Hemicelluloses: Science and Technology*, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 2004, pp. 52–65.
- [34] H.H. Dietrich, K.I. Zschirnt, Untersuchungen über den enzymatischen Abbau von Holocellulosen in vitro, *Holz Roh Werkst.* 30 (2) (1972) 66–74.
- [35] D. Lorenz, N. Erasmy, Y. Akil, B. Saake, A new method for the quantification of monosaccharides, uronic acids and oligosaccharides in partially hydrolyzed xylans by HPAEC-UV/VIS, *Carbohydr. Polym.* 140 (2016) 181–187.
- [36] P. Mischnick, I. Unterieser, K. Voiges, J. Cuers, M. Rinken, R. Adden, A new method for the analysis of the substitution pattern of hydroxyethyl(methyl)-celluloses along the polysaccharide chain, *Macromol. Chem. Phys.* 214 (12) (2013) 1363–1374.
- [37] B. Saake, T. Kruse, J. Puls, Investigations on molar mass, solubility and enzymatic fragmentation of xylans by multi-detected SEC chromatography, *Bioresour. Technol.* 80 (3) (2001) 195–204.
- [38] P. Luby, L. Kuniak, C. Fanter, Crosslinking statistics, 3. Relation between relative reactivity and accessibility of cellulose hydroxyl, *Makromolekul. Chem.* 180 (10) (1979) 2379–2386.
- [39] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive cellulose chemistry, Fundamentals and Analytical Methods*, vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998.
- [40] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 3358–3393.
- [41] J. Bohrisch, W. Vorwerk, S. Radosta, Development of hydrophobic starch, *Starch* 56 (2004) 322–329.



Publikation II

**Novel synthesis of hydroxyvinylethyl xylan using 4-  
vinyl-1,3-dioxolan-2-one**

Youssef Akil, Ralph Lehnen, Bodo Saake

*Tetrahedron Letters*, 2016, 57, 4200-4202



## Novel synthesis of hydroxyvinylethyl xylan using 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one



Youssef Akil<sup>a</sup>, Ralph Lehnen<sup>b</sup>, Bodo Saake<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>University of Hamburg, Department of Wood Science, Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany

<sup>b</sup>Thünen Institute of Wood Research, Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 7 June 2016

Revised 2 August 2016

Accepted 3 August 2016

Available online 4 August 2016

#### Keywords:

Xylan

Hydroxyalkylation

Vinyl ethylene carbonate

Quantitative <sup>13</sup>C NMR

### ABSTRACT

A novel synthesis for the incorporation of vinyl groups into the bio-polymer xylan is presented. For derivatization the cyclic organic carbonate 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one was used in DMSO under alkaline conditions. As a result xylans containing vinyl functionalities are obtained. This is increasing the reactivity, for example for radical induced reactions. Derivatization was carried out at different temperatures and reaction times. Products were characterized regarding their degree of substitution, molar substitution and tendencies for homopolymerization by <sup>13</sup>C NMR-, HSQC-NMR-, and FTIR-spectroscopy.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### Introduction

Xylan is a bio-polymer, associated with the class of hemicelluloses, which is one of three main components of wood. It consists of xylose monomer units as a backbone which are β-(1 → 4)-glycosidic-linked. Furthermore side chains of arabinose or 4-O-methyl glucuronic acid can occur. It is most abundant in hard wood and annual plants, therefore it is an interesting substance for sustainable and eco-friendly applications.<sup>1,2</sup> Free hydroxyl groups at carbons C-2 and C-3 are the main target for functionalization. Typical future applications for xylans are in the fields of packaging, coating, and biomedicine.<sup>3</sup> The formation of xylan ethers is mostly done by hydroxyalkylation using epoxides in an alkaline medium.<sup>4–7</sup> Even though the epoxide-hydroxyalkylated derivatives from starch and cellulose are used in many applications, epoxides are toxic, cause cancer, and are highly explosive, making it difficult and hazardous to work with. Five-membered cyclic organic carbonates are a substance class that can be synthesized by the addition of carbon dioxide to epoxides as shown at first by Normura et al.<sup>8</sup> These chemicals are beneficial because they allow an easier handling compared to the epoxides and show a significantly lower toxicity. The very basic carbonates like ethylene or propylene carbonate are furthermore considered as green chemicals.<sup>9,10</sup> The hydroxyalkylation with cyclic organic carbonates on polysaccharides was firstly reported by Pope in 1984.<sup>11</sup> Recently propylene

carbonate was reported to be a promising substitute for propylene oxide for the hydroxyalkylation of lignin<sup>12</sup>, xylan,<sup>13</sup> and tannin.<sup>14</sup>

In this report the authors present a novel procedure for the synthesis of hydroxyvinylethyl xylan from oat spelts using 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one (vinyl ethylene carbonate, VEC). The resulting derivatives contain vinyl functionalities, which can be used for further conversion and crosslinking of the polymer chains. VEC has recently been reported to be used for allylation<sup>15,16</sup> as well as decarboxylative cycloaddition.<sup>17</sup>

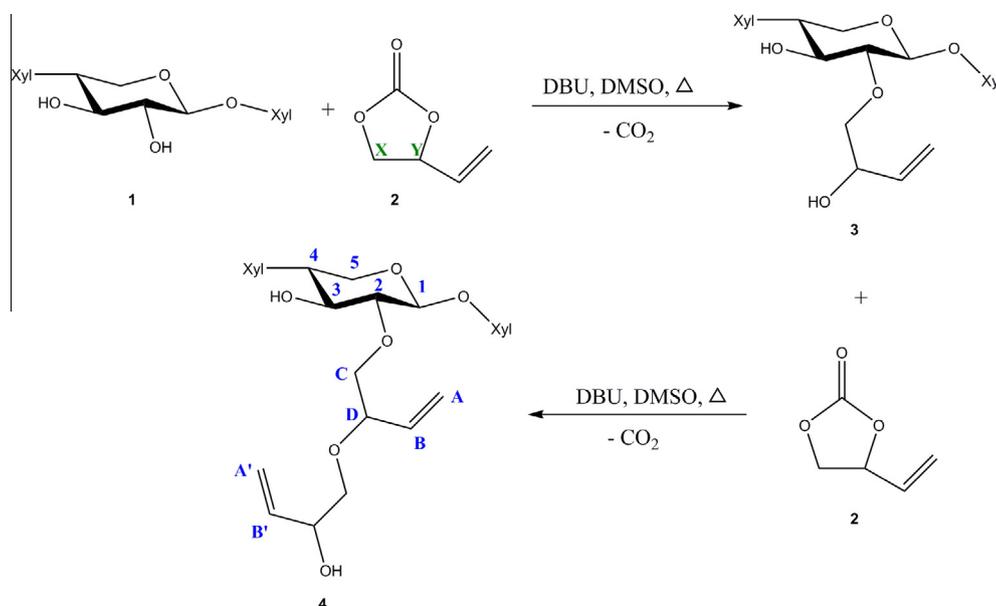
### Results

The general scheme of hydroxyalkylation with VEC is displayed in Scheme 1. The carbons of the product are inscribed to identify them in the <sup>13</sup>C NMR-spectra. It has to be noted that the scheme shows the reaction happening at carbon C-2, whereas the reaction can occur similarly at C-3.

Considering the mechanism of the reaction, the hydroxyl group of xylose is getting polarized by alkaline catalyst 1,8-diazabi-cyclo [5.4.0]undec-7-ene. The nucleophilic attack of this group subsequently can occur at position X and Y, with position X being significantly favored. This can be explained by the steric hindrance of the vinyl rest at the Y-position as well as the +I-effect of this group, making position Y less electrophilic compared to X. Therefore position X is attacked preferably by the nucleophilic oxygen of the xylose. This leads to different positions of the vinyl group in the hydroxyl vinyl ethyl rest, either closer to the hydroxyl group or closer to the ether. An attack at the carbonyl carbon can be considered

\* Corresponding author.

E-mail address: [bodo.saake@uni-hamburg.de](mailto:bodo.saake@uni-hamburg.de) (B. Saake).



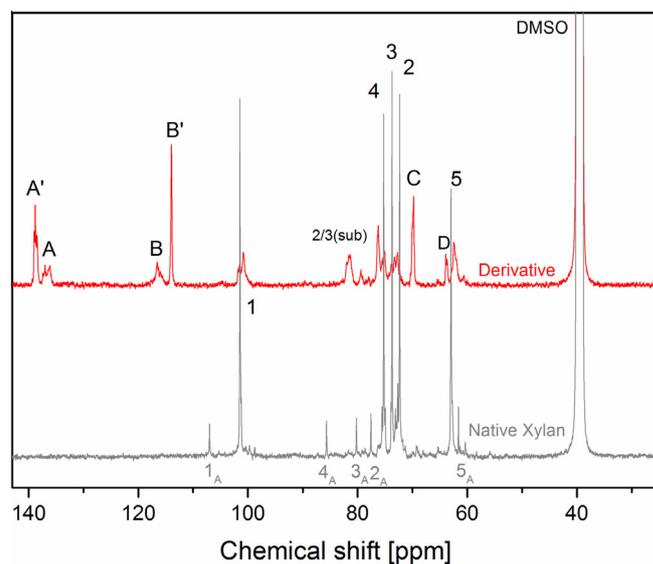
**Scheme 1.** Reaction of C-2 of xylan with VEC including the process of homopolymerization. Reaction can occur analogous at C-3.

due to the highly electrophilic conditions. However the reaction at the carbonyl carbon is reversible while the etherification at positions X and Y, which contains a decarboxylation, is irreversible. Under the influence of high temperatures as well as an alkaline catalyst the etherification is strongly preferred as illustrated in the scheme.<sup>18,19</sup>

During hydroxyalkylation a hydroxyl group at C-2 or C-3 is etherified. As a result a new hydroxyl group at the end of the carbon chain is formed. After the formation of a hydroxyvinylethyl rest this hydroxyl group could undergo a reaction with another carbonate molecule, which leads to homopolymerization along the side chain as illustrated in [Scheme 1](#). The mechanism of the homopolymerization is equal to the hydroxyalkylation of a native xylose hydroxyl group, including a preference of the nucleophilic attack at position X as well as a decarboxylation. These competitive reactions lead to various products even though the same amount of VEC was consumed. For example it is possible that two VEC molecules substitute two native xylose hydroxyl groups. Alternatively only one group is substituted and undergoes subsequent homopolymerization. Therefore the products are characterized regarding their degree of substitution (DS) and molar substitution (MS). While the DS states the amount of native hydroxyl groups from xylose being converted, the MS states the amount of attached VEC-molecules in the course of the reaction, irrespective of the origin of the hydroxyl group. For xylose the maximum DS equals 2, since there are free hydroxyl groups at C-2 and C-3. Division of the MS by the DS yields the value for the degree of polymerization of the side chain ( $DP_{\text{side}}$ ). This states the amount of consumed VEC-units per converted xylan-hydroxyl group and furthermore illustrates which of the possible reactions is preferred.

Quantification of the derivatized samples was carried out by quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR-spectroscopy, using the IGATED (inverse-gated decoupling) routine. The spectra of native and derivatized xylan after a reaction time of 80 min at 160 °C are displayed in [Scheme 2](#), with the same indication according to [Scheme 1](#).

The presented spectra prove the successful hydroxyalkylation. Most significantly the newly appearing broad signal around 80–85 ppm (2/3 (sub)) can be attributed to substituted hydroxyl groups at carbons C-2 and C-3. Furthermore the signals of the



**Scheme 2.** Quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR-spectra of native and derivatized hydroxyvinylethyl xylan (Reaction conditions: 80 min, 160 °C). Signals labeled with the index A derive from arabinose, present in native xylan.

double bond (A, A', B, B') show the presence of the hydroxyvinylethyl functionality. Broader signals A and B derive from double bonds which are close to the polymeric chain as a result of the lower relaxation time. Vinyl groups, which are a result of homopolymerization along the side chain, lead to sharper signals A' and B'. Furthermore, the splitting of the C-1 signal is caused by a partial modification of C-2, which leads to a shift of the signal of C-1. Related spectra of hydroxypropyl xylan also show the splitting of C-1 and the appearance of signal 2/3(sub).<sup>5,13</sup> No indications of a carbonyl band can be found in the spectra (180–150 ppm), therefore it can be concluded that decarboxylation occurred in the course of the reaction as illustrated in [Scheme 1](#). The reactions were performed at temperatures of 140 °C and 160 °C with reaction times between 40 and 360 min. Samples were characterized regarding DS, MS, and  $DP_{\text{side}}$  according to the following formulae.

**Table 1**  
Determination of DS, MS, and DP<sub>side</sub> for all synthesized xylan derivatives

Temperature [°C]	Time [min]	DS	MS	DP <sub>side</sub>
140	160	0.45	0.82	1.82
140	240	0.59	0.96	1.63
140	360	0.93	1.56	1.68
160	40	0.88	1.59	1.81
160	80	1.01	1.77	1.75
160	160	1.15	2.13	1.85

$$DS = \frac{\text{Integral}(2/3(\text{sub}))}{\text{Integral}(1)} \quad (1)$$

$$MS = \frac{(\text{Integral}(A + A') + \text{Integral}(B + B'))/2}{\text{Integral}(1)} \quad (2)$$

$$DP_{\text{side}} = \frac{MS}{DS} \quad (3)$$

An overview over the derivatized samples and their characterization is given in Table 1.

The variation of temperature and time allows the synthesis of xylan derivatives with a wide range for DS and MS. Due to the process of decarboxylation taking place during the reaction a significant difference between the reactions at 140 °C and 160 °C can be seen. At 140 °C longer reaction times are required in order to obtain highly substituted xylans. Nevertheless, derivatives with low substitution levels can be obtained at this temperature. Furthermore, DMSO is known to degrade at high temperatures, so reactions at 140 °C are preferable. For all reactions DP<sub>side</sub>-values between 1.6 and 1.9 were determined. This shows that the derivatization of native hydroxyl groups from xylan is preferred over homopolymerization along the side chain. <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C-HSQC-NMR-spectra showed a preferred substitution of C-2 over C-3 with a ratio of approximately 1.3:1.0 which are in good accordance with previously published results on hydroxypropyl xylans (see supporting information for spectra).<sup>13</sup> Furthermore this finding is in accordance with the known reactivity of hydroxyl groups in cellulose, where the reactivity of C-2 is higher compared to C-3.<sup>20</sup>

The successful hydroxyalkylation of xylan with VEC can furthermore be proven by FTIR-spectra. Several bands show the presence of double bonds as well as an increase in the intensity for CH<sub>2</sub>-group related bands. FTIR-spectroscopy is furthermore a facile method to confirm decarboxylation. No carbonyl bands can be seen within the spectra (see supporting information for spectra).

## Conclusion

A new synthesis for the introduction of vinyl groups into the bio-polymer xylan was developed using the cyclic organic

carbonate 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one. VEC offers a potential substitute for the more toxic epoxides. The amount of substitution can be controlled by reaction time and temperature. The conversion of hydroxyl groups from native xylan is preferred over homopolymerization. The introduced vinyl groups are reactive and therefore offer further possibilities of radical induced functionalization or crosslinking of the product.

## Acknowledgments

The authors would like to acknowledge WoodWisdom-EraNet, the German funding agency “Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe” (ref. no. 2202214) and the Federal Ministry of Food and Agriculture for funding the Aerowood project.

## Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.08.009>.

## References and notes

- Cunha, A. G.; Gandini, A. *Cellulose* **2010**, *17*, 1045–1065.
- Ebringerová, A.; Heinze, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 542–556.
- Hansen, N. M. L.; Plackett, D. *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1493–1505.
- Jain, R. K.; Sjöstedt, M.; Glasser, W. G. *Cellulose* **2000**, *7*, 319–336.
- Mikkonen, K. S.; Laine, C.; Kontro, I.; Talja, R. A.; Serimaa, R.; Tenkanen, M. *Eur. Polym. J.* **2015**, *66*, 307–318.
- Laine, C.; Harlin, A.; Hartman, J.; Hyvärinen, S.; Kammiovirta, K.; Krogerus, B.; Pajari, H.; Rautkoski, H.; Setälä, H.; Seivänen, J.; Uotila, J.; Vähä-Nissi, M. *Ind. Crop. Prod.* **2013**, *44*, 692–704.
- Schwikal, K.; Heinze, T.; Ebringerová, A.; Petzold, K. *Macromol. Symp.* **2005**, *232*, 49–56.
- Nomura, R.; Ninagawa, A.; Matsuda, H. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3735–3738.
- Schäffner, B.; Verevkin, S. P.; Börner, A. *Chem. unserer Zeit* **2009**, *43*, 12–21.
- Schäffner, B.; Schäffner, F.; Verevkin, S. P.; Börner, A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4554–4581.
- Pope, B. G., U. S. Patent 4,474,951 1984.
- Kühnel, I.; Podschun, J.; Saake, B.; Lehnen, R. *Holzforchung* **2015**, *69*, 531–538.
- Akil, Y.; Lorenz, D.; Lehnen, R.; Saake, B. *Eur. Polym. J.* **2016**, *77*, 88–97.
- Duval, A.; Averous, L. *ACS Sus. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3103–3112.
- By Jo, H.; Han, S.; Park, J.; Choi, M.; Han, S. H.; Jeong, T.; Lee, S.-Y.; Kwak, J. H.; Jung, Y. H.; Kim, I. S. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 571–587.
- Sharma, S.; Han, S. H.; Oh, Y.; Mishra, N. K.; Han, S.; Kwak, J. H.; Lee, S.-Y.; Jung, Y. H.; Kim, I. S. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2234–2251.
- Khan, A.; Xing, J.; Zhao, J.; Kan, Y.; Zhang, W.; Zhang, Y. J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 120–124.
- Rokicki, G.; Kowalczyk, T. *Polymer* **2000**, *41*, 9013–9031.
- Tomczyk, K. M.; Guńka, P. A.; Parzuchowski, P. G.; Zachara, J.; Rokicki, G. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1749–1758.
- Luby, P.; Kuniak, L.; Fanter, C. *Makromolekul. Chem.* **1979**, *180*, 2379–2386.

Publikation III

**Hydroxyalkylation of xylan using propylene carbonate: comparison of products from homo- and heterogeneous synthesis by HRMAS NMR and rheology**

Youssef Akil, Romain Castellani, Ralph Lehnen, Tatiana Budtova, Bodo Saake

*Cellulose*, 2018, 25, 217-231

# Hydroxyalkylation of xylan using propylene carbonate: comparison of products from homo- and heterogeneous synthesis by HRMAS NMR and rheology

Youssef Akil · Romain Castellani · Ralph Lehnen · Tatiana Budtova · Bodo Saake

Received: 17 July 2017 / Accepted: 15 November 2017  
© Springer Science+Business Media B.V., part of Springer Nature 2017

**Abstract** Xylan is a highly available polysaccharide in the plant kingdom and is therefore a valuable resource for novel materials from renewable resources. Hydroxyalkylation is one of the most common reactions to derivatize biopolymers by altering hydroxyl groups. State of the art procedures incorporate epoxides, which are toxic, carcinogenic and highly explosive. In this study, hydroxyalkylation with propylene carbonate (PC) was used as green approach to synthesize xylan derivatives. Reaction

pathways under homogeneous conditions, in dimethyl sulfoxide (DMSO), and heterogeneous conditions, without solvent, are compared. Analysis using liquid state and high resolution magic angle spinning (HRMAS) NMR, a novel approach for insoluble but swellable polysaccharide derivatives, as well as FTIR spectroscopy, hydrolysis in combination with borate anion exchange chromatography, and rheology showed significant differences regarding the structure of the products. While the degree of substitution (DS) is similar under both conditions, side chains are significantly longer under heterogeneous conditions, implying a higher rate of homopolymerization. This leads to a non-complete decarboxylation. The higher

**Electronic supplementary material** The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10570-017-1583-4>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

Y. Akil · B. Saake (✉)  
Center for Wood Sciences, University of Hamburg,  
Leuschnerstraße 91b, 21031 Hamburg, Germany  
e-mail: [youssef.akil@uni-hamburg.de](mailto:youssef.akil@uni-hamburg.de)

B. Saake  
e-mail: [bodo.saake@uni-hamburg.de](mailto:bodo.saake@uni-hamburg.de)

R. Castellani · T. Budtova  
MINES ParisTech, PSL Research University, Centre de  
Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), UMR CNRS  
7635, CS 10207, 06904 Sophia Antipolis, France  
e-mail: [romain.castellani@mines-paristech.fr](mailto:romain.castellani@mines-paristech.fr)

T. Budtova  
e-mail: [tatiana.budtova@mines-paristech.fr](mailto:tatiana.budtova@mines-paristech.fr)

R. Lehnen  
Thünen Institute of Wood Research, Leuschnerstraße 91b,  
21031 Hamburg, Germany  
e-mail: [ralph.lehnen@thuenen.de](mailto:ralph.lehnen@thuenen.de)

sterical hindrance imposed by longer side chains therefore leads to a higher tendency of xylose monosaccharides being derivatized at only one native hydroxyl group, while under homogeneous conditions a higher tendency towards double substitution can be observed. Rheology showed a shear thinning behaviour as well as an increase in viscosity with DS for samples from homogeneous synthesis. Products from solvent-free approach were analyzed in swollen state. They showed gel-like behaviour, whose elasticity increases with increasing DS as a result of side chain entanglement.

**Keywords** Xylan · Hydroxyalkylation · Propylene carbonate · High resolution magic angle spinning · Rheology

## Introduction

Besides lignin and cellulose, hemicelluloses are a main component of lignocellulosic plants like wood and straw. A major constituent of hemicelluloses is xylan, a biopolymer consisting of  $\beta$ -O-(1  $\rightarrow$  4)-glycosidic-linked xylose monomer units. Additionally, side chains like arabinose, 4-O-methylglucuronic acid or acetyl groups can exist in xylan in varying proportions depending on the plant source (Cunha and Gandhi 2010; Spiridon and Popa 2008; Ebringerová 2005; Ebringerová and Heinze 2000). It is prominent in hardwood as well as in annual plants, with the xylan in hardwood being estimated to account for approximately 30% of sustainable organic carbon available on earth (Prade 1996). In theory it is an almost unlimited resource, which is not used extensively yet. Scientific interest in xylan has been steadily growing in the past decades with around two-thirds of all xylan-related publications being published since the year 2000 (SciFinder 2017).

The free aliphatic hydroxyl groups at carbons 2 and 3 of the xylose units are the main target for derivatization of the native xylan. Free hydroxyl groups can be targeted during hydroxyalkylation, an etherification of OH groups, which results in a chain extension and the formation of a new hydroxyl group. This procedure is commonly conducted by the usage of epoxides and has been reported successful using propylene oxide for a variety of different biomasses including lignin

(Glasser and Leitheiser 1984; Nadji et al. 2005), sugar beet pulp (Pavier and Gandini 2000), chitosan and chitin (Fernandes et al. 2008), cellulose (Gandini et al. 2005; de Menezes et al. 2009), tannin (García et al. 2013; Arbenz and Avérous 2015), corn starch granules (de Menezes 2007) and xylan (Jain et al. 2000; Laine et al. 2013; Mikkonen et al. 2015). Xylans, hydroxypropylated by propylene oxide, have recently been studied regarding their macromolecular data by size exclusion chromatography (Pitkänen et al. 2017).

Even though products are already synthesized in big scales using epoxides, the process is potentially dangerous, since epoxides have a high vapor pressure, flammability, toxicity as well as carcinogenicity. Additionally, the reactions have to be conducted in autoclaves due to the high pressure as a result of a reaction temperature above the boiling point (Arbenz and Avérous 2015). Therefore a search for less hazardous substitutes has been conducted. The class of five-membered cyclic organic carbonates has been rising to prominence in this context. They were first introduced by the inclusion of carbon dioxide to the corresponding epoxide by Nomura et al. (1980). It is a substance class which key characteristics are low toxicity and vapor pressure, high boiling and flash points as well as biodegradability (Clements 2003; Schöffner et al. 2009). The hydroxyalkylation of polysaccharides using cyclic organic carbonates instead of epoxides was first reported as a patent by Pope (1984), where the author converted starch and glucose using tetra-*n*-ethyl ammonium bromide as catalyst (Pope 1984). More recently the hydroxyalkylation of lignin using propylene carbonate has been reported by Kühnel et al. (2015). Subsequently Duval and Avérous (2016) as well as Kühnel et al. (2017a) investigated the influence of several parameters on the hydroxyalkylation of lignin. Recently, the authors reported the effective conversion of xylan with propylene carbonate (Akil et al. 2016a) and vinyl ethylene carbonate (4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one) (Akil et al. 2016b), showing that cyclic organic carbonates can indeed be effectively used as a substitute for epoxides and are very promising for future research by using carbonates with more sophisticated functionalities. Vinyl ethylene carbonate has also been used by Duval and Avérous (2017) to introduce vinyl groups into lignin and tannin.

The previously mentioned reports on hydroxyalkylation of xylan by the authors of this study (Akil et al.

2016a, b) were conducted in DMSO which is one of the few solvents that shows a satisfying solubility towards xylan. In general, alkali extracted xylans are difficult to dissolve due to an increased amount of hydrogen bonds, leading to interactions between the chains (Mikkonen et al. 2015), in addition to the hydrophobicity-hydrophilicity-balance, which was mentioned for starch by Bohrisch et al. (2004). These considerations can be transferred onto xylan as another explanation for the low water solubility. Since DMSO is known to degrade at high temperatures, leading to the formation of harmful substances including carbon disulfide, methane, dimethyl sulfide and sulfur dioxide (Thyrión and Debecker 1973), it is desirable to conduct the reaction without the solvent. Since xylan is not soluble in propylene carbonate, it leads to heterogeneous reaction conditions instead of homogeneous ones in DMSO. This implies another advantage due to the lack of a precipitation step after the reaction as it is needed under homogeneous conditions.

One of the most common methods for the chemical analysis of substances is liquid state-NMR spectroscopy. This tool allows both quantitative and qualitative examination of the structure of dissolved compounds. A part of products presented within this report cannot be dissolved but can be swollen in a solvent instead. For the analysis of samples in a swollen state, high resolution magic angle spinning (HRMAS) NMR spectroscopy can overcome the restrictions due to insolubility. Liquid NMR spectra are expected to show a better resolution compared to those of HRMAS NMR. This is caused by averaging of the rapid isotropic motion of the molecules and the anisotropic interactions. This leads to a disappearance of the line broadening due to dipolar couplings. In swollen state the molecule mobility is lower. By spinning at the magic angle of  $\theta_m = 54.7^\circ$ , the resolution is improved by averaging anisotropic interactions to their isotropic values. Supplementary, the magic angle removes the broadening deriving from the magnetic susceptibility (Alam and Jenkins 2012). The resolution of HRMAS NMR intermediates, therefore, between liquid and solid state NMR. HRMAS has already been reported as a successful method in a variety of research fields, including mainly medicine (Sitter et al. 2002, 2006) but also biology (Simpson et al. 2001), food science (Gil et al. 2000) and polymer science (Meissner et al. 1997;

Martins et al. 2002). To the knowledge of the authors, our work is the first report using HRMAS NMR for the characterization of xylan derivatives.

In this study, the novel heterogeneous synthesis of hydroxypropyl xylan (without solvent) by propylene carbonate is presented as a further development of using cyclic organic carbonates as hydroxyalkylating reagents. To obtain deeper insights, results are compared to samples from homogeneous synthesis (in DMSO), showing the differences of both approaches. Products are characterized regarding their structure, substitution pattern and reaction mechanism using NMR and FTIR spectroscopy. HRMAS NMR is presented as a novel method for the quantification of insoluble but swellable polysaccharide derivatives. Further characterization of the products was performed by hydrolysis, high performance anion exchange chromatography (HPAEC) and rheology.

## Experimental section

### Materials

Arabinoxylan (OX) was isolated from oat spelts by sodium hydroxide extraction as published previously (Saake et al. 2003). SEC and monomer analysis yielded a molecular weight of  $M_w = 24\,500$  g/mol, a polydispersity of  $\mathcal{D} = 2.4$  as well as a xylose content of approximately 62 mol% and an arabinose content of approximately 9 mol%.

For derivatization, DMSO (for synthesis, > 99%) was purchased from Merck (Darmstadt, Germany), propylene carbonate (99.7%) from Roth (Karlsruhe, Germany), 1,8-Diazabi-cyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU, 99%) was obtained from Alfa Aesar (Karlsruhe, Germany), diethyl ether (> 99%) from VWR (Darmstadt, Germany), acetone (99.5%) from BCD Chemie (Hamburg, Germany) and deuterated DMSO (99.8%) from Deutero (Kastellaun, Germany). All chemicals were used without further purification.

### Hydroxyalkylation of oat spelt xylan

For solvent-free synthesis, 3 g xylan (12.74 mmol anhydro xylose) was suspended in 30 g (294 mmol) propylene carbonate and 165  $\mu$ L (1.11 mmol) DBU was added as catalyst. The suspension was heated to 140 or 160  $^\circ$ C, respectively for 40–240 min.

Subsequently the suspension was filtered and the residue was washed using acetone and diethyl ether as a final washing step. The product was first dried on air and ultimately in vacuo at 40 °C to obtain a light brown solid. Homogeneous synthesis in DMSO was conducted as reported previously (Akil et al. 2016a). Samples are labelled according to the scheme “reaction temperature–reaction time”, thus the labelling ‘160–80’ means a reaction at 160 °C for 80 min.

### HRMAS NMR spectroscopy

Swollen state (HRMAS) NMR spectroscopy was performed on a Bruker Avance III HD 400 MHz instrument using a 4 mm HRMAS 1H/13C/79Br/15 N/D Z-GRD B3188/0576 probe head. For swelling, 11 mg of the sample were suspended in 65 µL DMSO-d<sub>6</sub>, stirred shortly and left alone for swelling for 10 min. In HRMAS measurements it is crucial that no air is present in the sample. To ensure this, the suspension was centrifuged for 2 min at 3000 rpm. Measurements were conducted in a 4 mm-diameter zirconium oxide tube with a filling volume of 50 µL using a perhalogenated carbon rotor cap for sealing. Spectra were obtained at 40 °C with inverse-gated decoupling pulse-sequence, using a total of 20,000 scans with an acquisition time of 1.4 s and a delay time of 2.5 s.

The two-dimensional hetero nuclear single quantum correlation (HSQC) measurements were performed at 40 °C utilizing *hsqcgpph* pulse sequence with spectral widths of 4,000 for <sup>1</sup>H (F2) dimension and 15 000 Hz for <sup>13</sup>C (F1) dimension. Data were acquired by 128 scans per block using 1024 data points. For the F2 dimension an acquisition time of 128 ms was used. Regarding F1 dimension a total of 256 data points were recorded with an acquisition time of 8.5 ms.

Liquid NMR spectroscopy was performed in DMSO-d<sub>6</sub> with chromium(III) acetylacetonate as relaxation agent as reported previously (Akil et al. 2016a).

### FTIR spectroscopy

Fourier transformed infrared spectra (FTIR) of dried samples were recorded on a Bruker Vector 33 in ATR (attenuated total reflection) mode. Spectra were

collected from 3 600 to 550 cm<sup>-1</sup> with 60 cumulative scans and a resolution of 2 cm<sup>-1</sup>.

### Hydrolysis and borate high performance anion exchange chromatography

Prior to borate high performance anion exchange chromatography (HPAEC), xylan derivatives were hydrolyzed by sulfuric acid in a one-step hydrolysis according to Lorenz et al. (2016) with an autoclave time of 40 min. Subsequent HPAEC was performed on Dionex Ultimate 3000 and anion exchange MCL Gel CA08F, provided by Mitsubishi Chemical, in a 5 × 120 mm column (Omnifit) as previously published (Lorenz et al. 2016).

### Viscometry

Intrinsic viscosities of hydroxypropylated xylans dissolved in DMSO were determined at 25 °C with a *Lauda PVS-1* (Lauda, Germany) Ubbelohde type I viscometer (Schott AG, Germany). Data were processed by software *iVisc* (Lauda, Germany). A magnetic stirrer was used for concentration homogenization at each dilution. For each concentration, kinematic viscosities were obtained by threefold determination. Solvent flow time was 159.23 s. For each sample, at least five concentrations were measured. Intrinsic viscosities are determined by calculating specific viscosities and extrapolating to zero polymer concentration  $c = 0$ .

### Rheology

Measurements were performed using *TA Instruments AR 2000ex* and *Advantage Software v5.8.2*. Steady-state experiments were performed at 25 °C using cone/plate geometry (steel) with a diameter of 60 mm, an angle of 2° and a truncation of 54 µm. Shear rate was increased by steady-state ramp from 0.1 to 200 s<sup>-1</sup>.

Heterogeneously produced samples were swollen prior to measurements by suspending 200 mg of the derivative in 1.6 mL DMSO. Excess liquid was removed, the corresponding xylan concentrations will be reported for each DS. Strain and frequency sweeps were performed in oscillatory mode at 25 °C using plate/plate geometry (steel) with a diameter of 40 mm and a gap of 600 µm. For determination of linear-

viscoelastic regime the strain was increased from 0.1 to 100% at a frequency of 10 Hz. For frequency sweeps the frequency was varied from 0.1–100 Hz at a strain of 0.1% in order to stay in the linear viscoelastic regime.

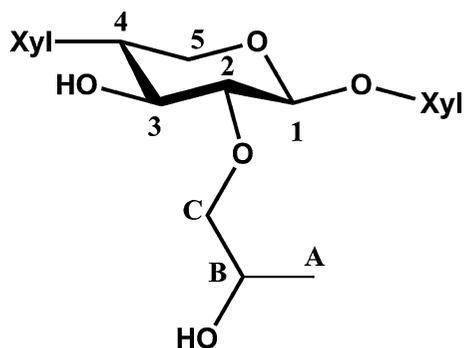
## Results and discussion

### Substitution patterns of samples from hetero- and homogeneous synthesis

A total of twelve samples were synthesized, containing six homogeneously and six heterogeneously produced xylan derivatives. While samples from homogeneous reaction conditions can be dissolved in DMSO and pyridine at concentrations of over 10 wt%, heterogeneously synthesized products did not show solubility in any tested solvent, impeding analysis by liquid state NMR spectroscopy. However, these samples can be analyzed in DMSO in swollen state by HRMAS NMR spectroscopy. This method is a promising option to overcome solubility issues in biopolymer chemistry.

Since inverse gated (IGATED)  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy should provide quantitative confirmation on substitution patterns of the hydroxypropylated xylans, it therefore had to be assured that HRMAS NMR spectroscopy can be used for quantification. As a result, reference experiments were conducted. Owing to the fact that samples from homogeneous synthesis can be swollen as well using lower amount of DMSO, one homogeneously synthesized sample was measured in a quantitative way in liquid state as well as swollen state. In Fig. 1, a hydroxypropylated xylose unit is depicted. The carbons are labeled according to the labeling of signals of the NMR spectra within this study. Figure 2 shows NMR spectra from liquid and swollen state measurements of the same sample.

Spectra obtained by HRMAS spectroscopy show a lower resolution compared to spectra from liquid state measurements. This could be expected as a result of increased anisotropic and orientation-dependent effects, which are more prominent in non-dissolved states. Nonetheless, the important signals for the characterization of hydroxypropylated xylan derivatives, C-1, C-2/3(sub) as well as the methyl group (A) are clearly distinguished and can be integrated.



**Fig. 1** Hydroxypropylated xylose unit. Hydroxypropyl rest is shown at carbon C-2, but can be located at C-3 or both carbons in the same manner. Methyl group (A) can be located at carbon C instead of B. Labeling of carbons will be used for all schemes

The broad signal around 110 ppm is caused by the rotor cap, which contains perhalogenated carbon.

For the characterization of derivatized xylan the degree of substitution (DS) and the molar substitution (MS) are the most prominent values. The DS gives information about the amount of derivatized native xylan hydroxyl groups, while the MS is an indicator for the amount of consumed propylene carbonate per anhydro xylose unit. Since the hydroxyalkylation leads to the formation of a new hydroxyl group, homopolymerization along the side chain can occur, leading to an increase in MS but not in DS since no native hydroxyl group is modified. Dividing MS by DS gives the average degree of polymerization of the side chains ( $DP_{\text{side}}$ ). Calculation of these three values by using integrals from NMR spectra is performed according to formulae 1–3. Integral of carbon C-1 is used for normalization, while the signal of C-2 and C-3 with altered hydroxyl groups is used to determine DS and the signal of methyl groups to determine MS.

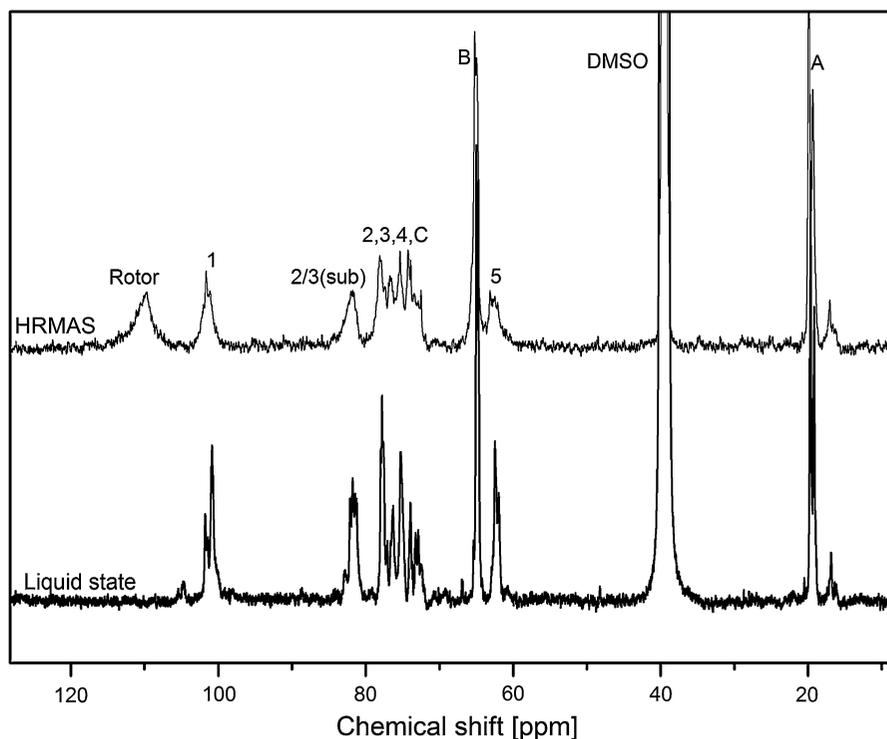
$$DS = \frac{\text{Integral}(2/3(\text{sub}))}{\text{Integral}(1)} \quad (1)$$

$$MS = \frac{\text{Integral}(A)}{\text{Integral}(1)} \quad (2)$$

$$DP_{\text{side}} = \frac{MS}{DS} = \frac{\text{Integral}(A)}{\text{Integral}(2/3(\text{sub}))} \quad (3)$$

Integration of the spectra yielded a DS/MS of 1.02/1.77 for spectrum from liquid state  $^{13}\text{C}$  NMR and 1.03/1.78 for HRMAS spectrum, and thus validates HRMAS as a method for quantification of

**Fig. 2** Quantitative IGATED  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of hydroxypropylated xylan from homogeneous synthesis in liquid and swollen state (HRMAS NMR). Labelling of carbons according to Fig. 1



hydroxypropylated xylans. Based on these findings, HRMAS NMR spectroscopy can be confirmed as a valuable tool to analyze insoluble polysaccharides and its derivatives. It broadens the spectrum of available analytical tools.

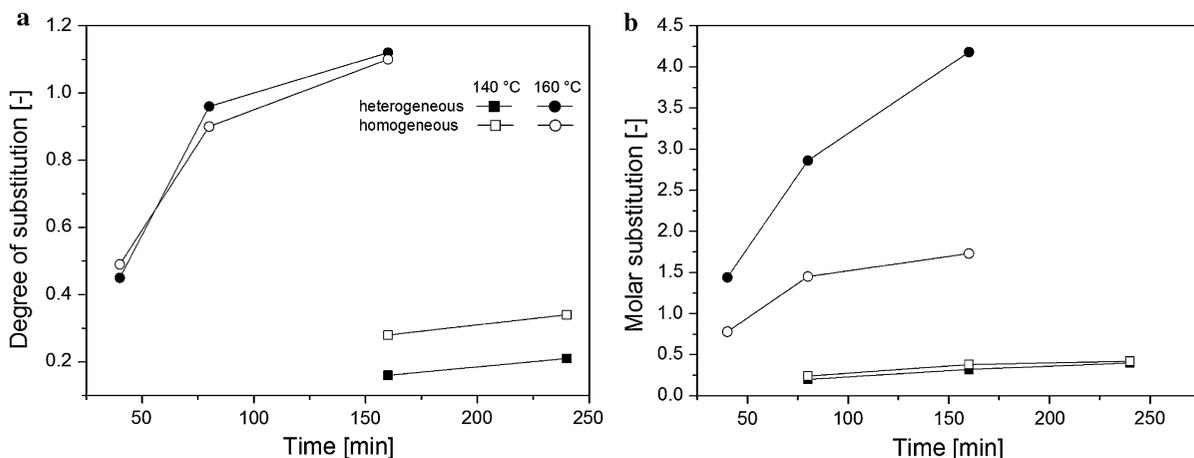
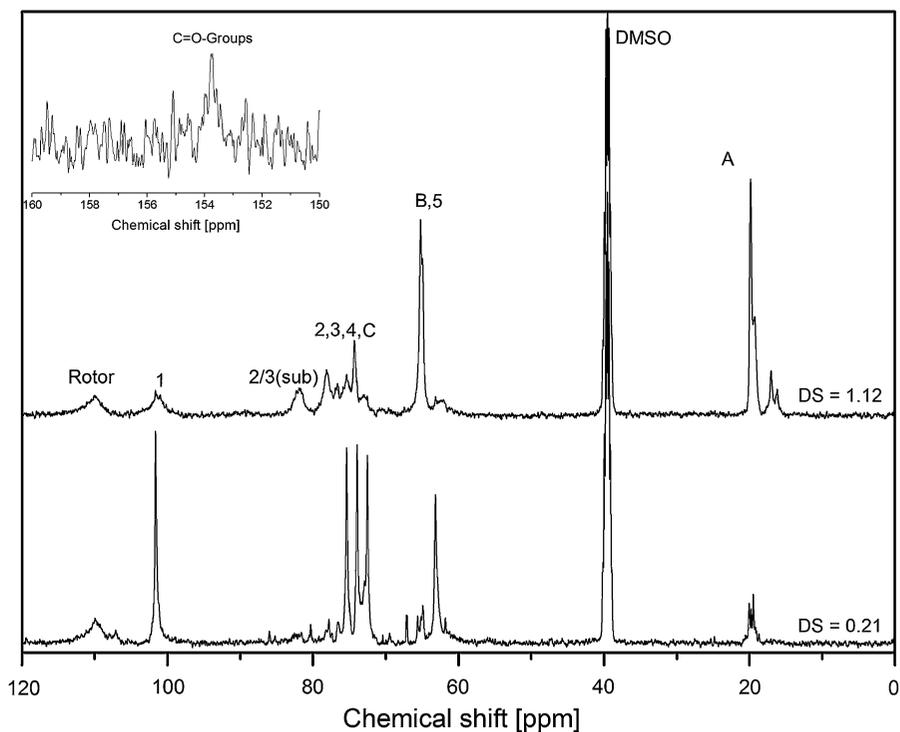
This method was further used for NMR spectroscopy of swollen samples from heterogeneous reaction. In Fig. 3 two spectra from a slightly and a highly derivatized sample are displayed.

Most importantly, a strong similarity between spectra from homo- and heterogeneous synthesis can be observed (see Fig. 2). This confirms the successful hydroxyalkylation under heterogeneous conditions. For detailed attribution and explanation of signals, see the previously published report (Akil et al. 2016a). It can therefore be concluded that the hydroxyalkylation of xylan using propylene carbonate can be conducted without DMSO as a solvent in a similar manner. Cyclic organic carbonates are a suitable hydroxyalkylation reagent under both, homogeneous and heterogeneous, conditions. A very minor signal at around 154 ppm can be detected (for sample with  $\text{DS} = 1.12$ ), being indicative of the presence of minor proportions of carbonyl groups within the product.

This will be discussed in depth in relation to the FTIR data.

Integration of the signals according to previously mentioned formulae yields similar values for the degree of substitution (compared to homogeneous synthesis) when the same conditions were applied. This means that the degree of substitution is mainly dependent on reaction temperature and time with temperature being more influential, but independent from the presence or absence of a solvent. For 160 min at 160 °C a maximum DS of 1.12 (heterogeneous) or 1.11 (homogeneous) was obtained, respectively (Fig. 4a). For 140 °C slightly higher DS values can be obtained for derivatives synthesized under homogeneous conditions. The MS is also increasing at higher temperatures and reaction times, in this case the temperature clearly has a stronger influence on MS. In contrast to DS, the MS is significantly higher when no DMSO is present during the reaction (Fig. 4b). For the most intense reaction conditions (160 °C, 160 min) an MS of 4.18 can be observed under heterogeneous conditions. This is substantially higher than the MS of 1.73 which is obtained when DMSO is used, meaning solvent-free synthesis leads to an increased side chain growth. It can therefore be assumed that the rate of the

**Fig. 3** IGATED HRMAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of samples 160–160 and 140–240. Inset shows the area around 154 ppm (of sample with DS = 1.12) being indicative for the presence or absence of carbonyl groups. Labelling of carbons according to Fig. 2



**Fig. 4** Values for the **a** DS and **b** MS as obtained by NMR spectroscopy. The lines are given to guide the eye

homopolymerization along the side chain is enhanced under these conditions. The resulting values for  $\text{DP}_{\text{side}}$ , obtained by dividing MS by DS, show the average chain length per derivatized native hydroxyl group. These values are noticeably higher under heterogeneous conditions. Since the values for the DS are comparable between both synthesis concepts, it can therefore be concluded that the increased rate of the homopolymerization is a distinct characteristic of

reactions with cyclic organic carbonates under heterogeneous conditions. This observation is in agreement with a recent study on lignin (Kühnel et al. 2017b). Lignin is soluble in cyclic organic carbonates, meaning the reaction is conducted under homogeneous conditions. Under more intense conditions (170 °C, 180 min) short side chains with a length of only 2.2–2.3 were obtained.

Additional information can be gained by analyzing two-dimensional  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HSQC HRMAS NMR spectroscopy. The spectrum was obtained by measuring a hydroxypropylated sample with a DS of 0.96 and is displayed in Fig. 5.

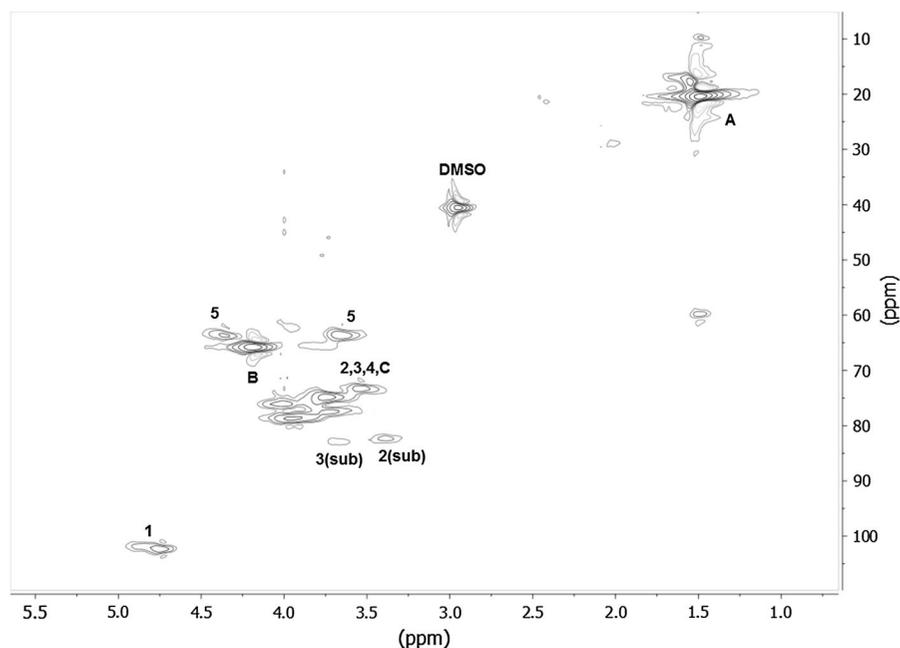
The spectrum is similar to the one obtained from homogeneous samples in liquid state as reported before (Akil et al. 2016a). The two-dimensional approach furthermore allows distinguishing between the signal of substituted C-2 and C-3 carbons. Even though inaccuracies during integration of HSCQ spectra have to be taken into account, the integrals of the signals can be used to obtain information about the relative ratio of substitution at these carbons. For the measured sample from heterogeneous synthesis a C-2:C-3-ratio of  $\sim 2:1$  was obtained. This is higher than the ratio of  $\sim 1.4:1$  obtained for homogeneous synthesis (Akil et al. 2016a). In polysaccharide chemistry it is generally known that C-2 is substituted preferably over C-3 as a result of higher acidity of the hydroxyl group being in the neighborhood of the anomeric carbon (Luby et al. 1979). It can be shown that heterogeneous reaction conditions lead to a stronger preference of C-2 over C-3. As presented before, this is independent of the DS. The implications

from these findings will be further discussed within the HPAEC section of this work.

Analysis of the presence of carbonyls by FTIR spectroscopy

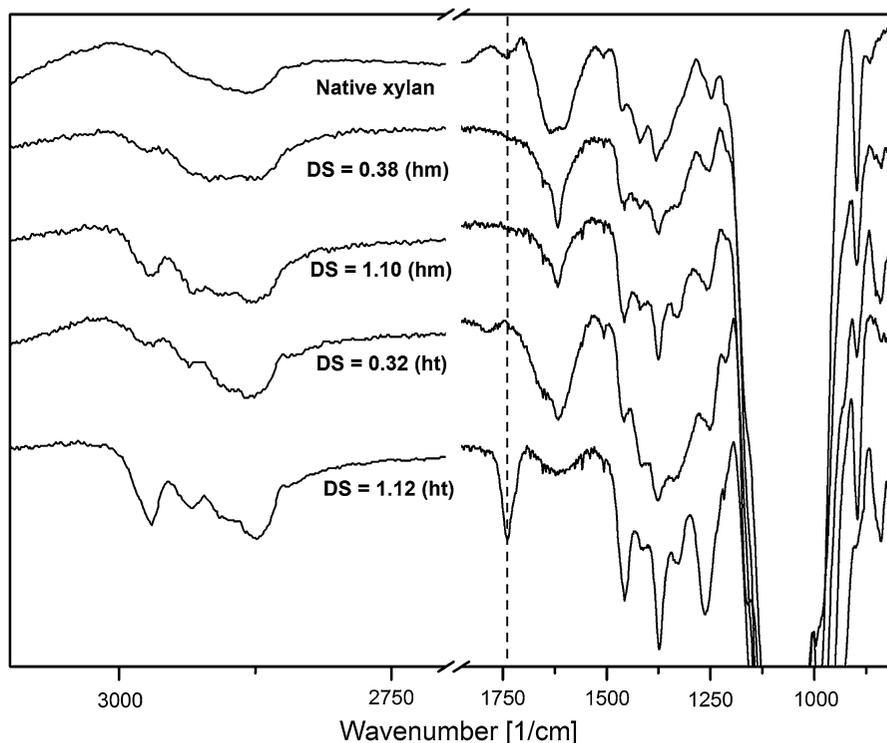
Additional information on the structure of the synthesized xylan derivatives is provided by FTIR spectroscopy. Since results from HRMAS NMR spectroscopy point towards the existence of carbonyl groups within the products from heterogeneous synthesis, FTIR spectroscopy is the method of choice in order to confirm this, due to its high sensitivity towards these functionalities. Spectra of samples from direct synthesis with a low and a high DS and samples from homogeneous synthesis are compared in Fig. 6.

Spectra of samples from homo- and heterogeneous synthesis show a great similarity. Signals, proving the success of the reaction, can be assigned as published previously (Akil et al. 2016a). An additional signal at  $1740\text{ cm}^{-1}$  in the spectrum of the highly substituted heterogeneous sample (DS = 1.12) is indicative for the presence of carbonyl groups in the sample. In HRMAS NMR spectroscopy this could be seen as a very minor signal at 153.8 ppm. Because these groups normally tend to show very strong signals in FTIR



**Fig. 5** HSQC HRMAS spectrum of heterogeneously synthesized sample with DS = 0.96

**Fig. 6** FTIR spectra of samples with lower and higher degrees of substitution from heterogeneous (ht) and homogeneous (hm) synthesis



spectra, it can be assumed that only a small amount of carbonyl groups is present in the obtained product. This can only be detected when performing the reaction under heterogeneous conditions. For homogeneous conditions a complete decarboxylation occurs, as published previously (Akil et al. 2016a, b).

In the NMR part of this work the higher rate of the homopolymerization along the side chain was reflected by the high values for  $DP_{\text{Side}}$ . To explain the differences in polymer structure, the authors postulate two different reaction mechanisms for solvent-based and solvent-free synthesis of hydroxypropyl xylan using propylene carbonate. These are displayed in Fig. 7.

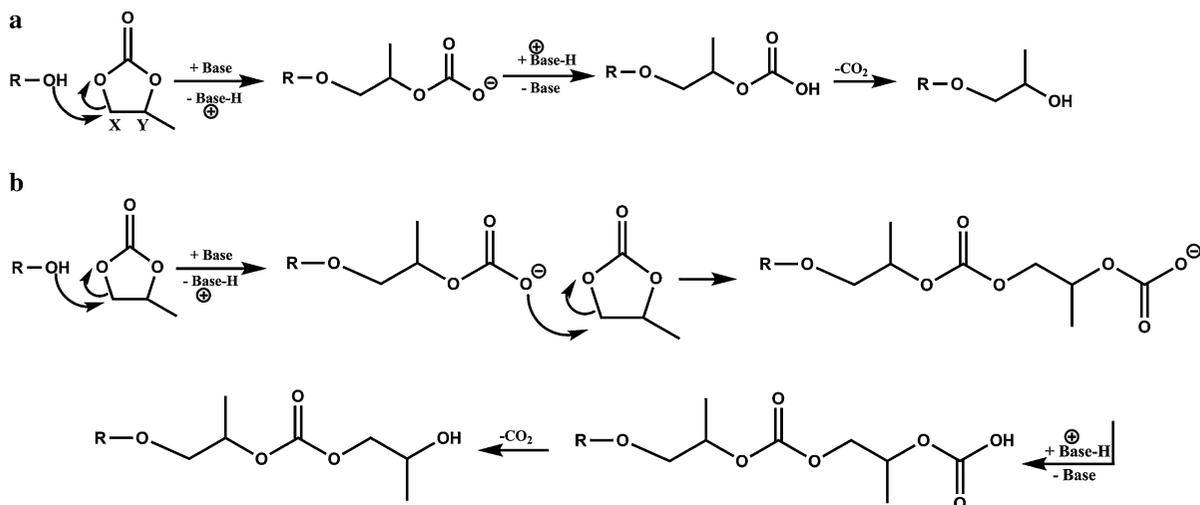
Under alkaline conditions the nucleophilic attack of the hydroxyl group is occurring either at positions X or Y, leading to an irreversible etherification of the oxygen. An attack at position X is preferred due to sterical hindrance and the +I effect of the methyl group, making position Y less electrophilic. A nucleophilic attack at the carbonyl carbon might be considered, but earlier reports have stated that, at high temperatures, only the etherification takes place since the attack at the carbonyl carbon is reversible (Rokicki and Kowalczyk 2000; Tomczyk et al. 2012).

Subsequently, reprotonation and decarboxylation take place, leading to hydroxypropyl moieties which are similar to the products that can be obtained by using epoxides. When no solvent is present, due to increased rate of side chain growth, decarboxylation is not complete. This is the result of a faster addition of another propylene carbonate molecule. The weak signal of carbonyls in the FTIR spectra shows that this side reaction is still not preferred, the main reaction still involves an elimination of  $\text{CO}_2$ .

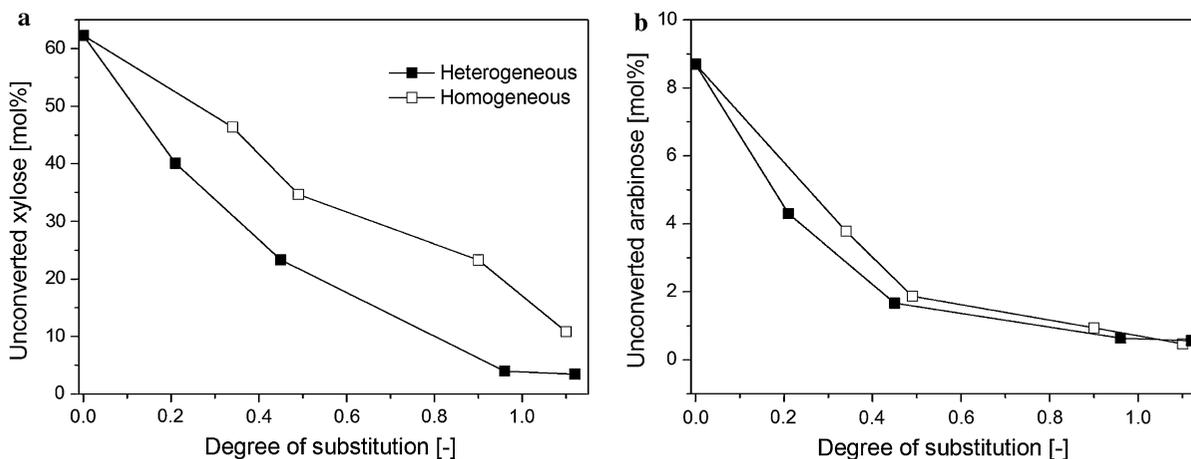
#### Examination of conversion rates of monosaccharides

Complete sulfuric acid hydrolysis and subsequent borate HPAEC was performed in order to analyze the conversion of xylose and arabinose in the course of derivatization. With this method it is possible to monitor the amount of unconverted xylose and arabinose for both synthesis pathways (Fig. 8).

The amount of unconverted monosaccharides decreases with increasing degree of substitution as a result of increased derivatization. The decline of unconverted arabinose shows a significantly faster decrease compared to xylose. This is pointing towards



**Fig. 7** **a** Suggested reaction mechanism for homogeneous and heterogeneous hydroxyalkylation of xylan using propylene carbonate. **b** Additional side reaction under heterogeneous conditions leading to incomplete decarboxylation



**Fig. 8** Absolute amounts of unconverted xylose **a** and arabinose **b** as a function of DS for samples from homo- and heterogeneous synthesis. The lines are given to guide the eye

a higher reactivity of arabinose hydroxyl groups in the course of the reaction. It has to be noted that this is only relative, since a significantly higher absolute amount of xylose is present in xylan. The observation can be expected since arabinose is present as a side chain on the xylose backbone. This implies a lower sterical hindrance and therefore better accessibility of arabinose hydroxyl groups. Considering the amount of unconverted xylose and arabinose, at the same DS, a higher amount of unsubstituted monosaccharides can be detected for homogeneous reaction pathway. This effect is more pronounced for xylose as a result of its higher proportion. Implications from these findings

are different substitution patterns for derivatization with and without solvent. A higher amount of unconverted xylose for identical DS indicates a higher tendency towards double substitution at C-2 and C-3. It can be hypothesized that homogeneous reaction conditions favor a multiple substitution of monosaccharides whereas solvent-free synthesis promotes monosubstitution. These assumptions are in accordance with the findings from two-dimensional  $^1\text{H}^{13}\text{C}$  HSQC NMR spectra, showing a distinctly higher C-2:C-3 ratio for samples from heterogeneous synthesis. Since C-2 is substituted preferably, a higher ratio points towards an increased amount of xylose

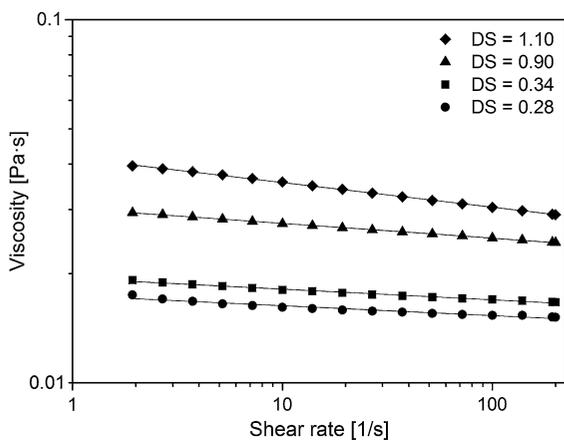
units with only one of the two native hydroxyl groups being derivatized. Combining these results with findings from one-dimensional NMR spectroscopy, which proved significantly longer side chains under heterogeneous conditions, it can be assumed that these longer side chains pose a sterical hindrance for the substitution of the second hydroxyl group. As a result a higher amount of monosubstituted xyloses are obtained.

### Rheological properties of hydroxypropylated xylan solutions and gels

Due to the different solubility, samples from homogeneous and heterogeneous pathways were analyzed by different experimental approaches as described in the experimental part. For samples from homogeneous synthesis, solutions in DMSO were measured in steady-state mode. The flow curves for 5 wt% solutions with four DS values are shown in Fig. 9.

For Newtonian liquids no change in viscosity occurs when shearing is increased. An increase or decrease of viscosity points towards interactions between the particles in solution at rest and/or structuration of the flow or stretching of the polymer chains when sheared. A classical way to describe shear thinning systems is to use viscosity-shear rate power-law approximation, as shown in Eq. 4.

$$\eta = K\dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (4)$$



**Fig. 9** Flow curves of homogeneously synthesized hydroxypropylated xylan (5 wt% solutions in DMSO) with different DS. The lines are power-law approximations

Here  $\eta$  is viscosity,  $K$  consistency,  $\dot{\gamma}$  shear rate and  $n$  flow index. Solid lines in Fig. 9 correspond to fitting of this equation to experimental data.

The results show higher viscosity (and higher consistency) for a higher hydroxypropylation. Low substituted xylan (DS 0.28) is practically Newtonian with a flow index equal to 0.973. Higher substitution leads to the increased shear thinning with  $n$  decreasing from 0.97 to 0.93 for DS from 0.34 to 1.1, respectively. As previously reported, no significant decrease in modified xylans' molar masses was observed by SEC measurements, meaning the chain length of xylan does supposedly not alter during the reaction (Akil et al. 2016a). Therefore, the presence of hydroxypropyl groups can be assumed to be the reason for higher viscosities and stronger shear thinning with higher substitution. Higher DS should lead to the increase of chain rigidity thus leading to an increased effective volume of polymer chain and polymer volume fraction in solution, and thus higher viscosity.

This is confirmed by the values of intrinsic viscosities, which were determined for similarly synthesized, but not identical samples (Table 1). The intrinsic viscosity is proportional to the hydrodynamic volume of a polymer coil. Table 1 shows that higher values for the DS lead to a noticeable increase in the intrinsic viscosity.

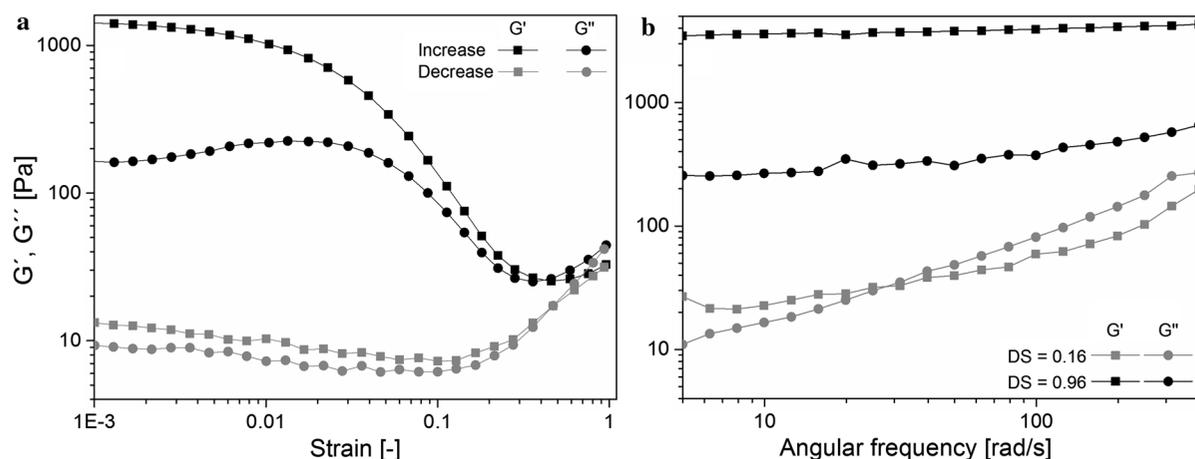
Overlap concentration was calculated as a reciprocal value of the intrinsic viscosity for each degree of substitution (Table 1). This value gives information about the lowest concentration in solution for which the interactions between coils occur, explaining the shear-thinning, observed in Fig. 9 as a result of these interactions.

Samples from heterogeneous synthesis were analyzed in swollen state using oscillatory rheology. It should be taken into account that samples were suspensions of swollen micro-gel particles, swollen to equilibrium, and without any free solvent around. In order to examine the response of the material to varying strains, this parameter has been increased and subsequently decreased again (Fig. 10a). The response of storage ( $G'$ ) and loss modulus ( $G''$ ) to strain increase is used to determine the linear-viscoelastic regime, but it could also give information on strain influence.

Strain sweeps show a short linear-viscoelastic regime for the samples in swollen state which implies

**Table 1** Intrinsic viscosities and overlap concentrations of hydroxypropylated xylans from homogeneous synthesis. Measurements were performed in DMSO at 25 °C

Degree of substitution [-]	Intrinsic viscosity [mL/g]	Overlap concentration [g/L]
< 0.1	37.3	26.8
0.41	45.8	21.8
0.79	48.3	20.7
1.09	55.8	17.9

**Fig. 10** Rheological examination of samples from heterogeneous synthesis. **a** Strain sweep, performed by increasing and subsequently decreasing strain for sample with DS = 0.96. **b** Frequency sweeps of samples with DS = 0.16 and 0.96. Lines are given to guide the eye

that the material can be easily “broken” under shearing (see Supporting Information for strain sweeps from samples with other DS). This was expected as far as it is a suspension of soft, highly swollen xylan particles which probably “slide” one over another when strain is increased. A hysteresis upon decreasing strain after the previous increase is used to see if the structure regenerates in a fast manner. This is not the case for the tested samples since no superimposition can be observed (Fig. 10a). For the samples with higher DS a partial “regeneration” of the structure occurs after significant waiting time (see Figure S3 in the Supporting Information). Since no further chemical conversion is expected in the swollen state of the purified products it can be concluded that suspension structure and the interactions between the particles can be reconstructed.  $G'$  gives information about the elastic and  $G''$  about the viscous properties of a material. Their ratio and slopes as a function of frequency reflect solid- or liquid-like behaviour. The results for xylans from heterogeneous synthesis with

two DS are displayed in Fig. 10b. For the sample with DS = 0.96  $G'$  is higher than  $G''$  and both are practically frequency independent. This is an almost solid-like behaviour. On the contrary, for the sample with the lowest DS elastic and viscous moduli are lower than those for high DS.  $G'$  and  $G''$  are almost overlapping indicating that the system is close to the “gel point”. Higher visco-elastic properties obtained for higher DS corroborate viscosity trends obtained in steady state experiments (Fig. 9).

## Conclusions

Propylene carbonate is a prospective substitute for hazardous propylene oxide which can be used for hydroxyalkylation of xylan either by homo- or heterogeneous reaction conditions. While both approaches lead to similar values for the DS, the rate of side chain growth is significantly increased when no solvent is present, leading to longer side chains. Due to

the higher rate of homopolymerization under heterogeneous conditions, decarboxylation is not complete, pointing towards differences in reaction mechanism. Furthermore, under heterogeneous conditions a higher tendency for monosubstituted xylose units was observed, underlining the implication of sterical hindrance posed by the longer hydroxypropyl groups. Longer side chains cause insolubility in organic solvents and water, but lead to a distinct swelling behavior when mixed with DMSO. HRMAS NMR spectroscopy was verified as a method to confirm the successful reaction and quantify DS and MS. It is a promising method to obtain high resolution spectra from insoluble but swellable products. In swollen state the increased chain length furthermore forms a rigid network of entangled side chains, causing almost solid-like behavior as observed for higher DS-values. For lower substitution the entanglement is not pronounced enough, the system is close to the “gel point”. Samples from homogeneous synthesis are soluble in DMSO, they show a lower rate of homopolymerization in combination with a complete decarboxylation. The presence of hydroxypropyl groups in dissolved state increases chain rigidity. This causes the increase of coil volume, as reflected by intrinsic viscosity, and thus enhances viscosities of solutions. Homogeneous hydroxyalkylation leads to completely decarboxylated and soluble products with short side chains. The approach can be used to obtain tailored products by using cyclic organic carbonates with respective functionalities. Products from heterogeneous conversion consist of long side chains and show promising properties for swelling applications.

**Acknowledgments** The authors would like to acknowledge WoodWisdom Net+, the German funding agency *Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe* (Ref. No. 2202214), the *Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft* and the *Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt* for funding AEROWOOD project. Additionally the authors would like to acknowledge COST FP1205 for granting a short term scientific mission (STSM) to Youssef Akil. Furthermore Bernhard Ziegler from Thünen Institute for Wood Research for HRMAS NMR measurements and Nicole Erasmý from University of Hamburg for Borate-HPAEC measurements are gratefully acknowledged.

## References

- Akil Y, Lorenz D, Lehnen R, Saake B (2016a) Safe and non-toxic hydroxyalkylation of xylan using propylene carbonate. *Eur Polym J* 77:88–97. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.02.010>
- Akil Y, Lehnen R, Saake B (2016b) Novel synthesis of hydroxyvinylethyl xylan using 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one. *Tetr Lett* 57:4200–4202. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.08.009>
- Alam TM, Jenkins JE (2012) HR-MAS NMR spectroscopy in material science. In: Farrukh MA (ed) *Advanced aspects of spectroscopy*, edited volume. InTech, Rijeka, pp 279–306. <https://doi.org/10.5772/2757>
- Arbenz A, Avérous L (2015) Oxyalkylation of gambier tannin-synthesis and characterization of ensuing biobased polyols. *Ind Crop Prod* 67:295–304. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.01.073>
- Bohrisch J, Vorwerg W, Radosta S (2004) Development of Hydrophobic Starch. *Starch* 56:322–329. <https://doi.org/10.1002/star.200300267>
- Clements JH (2003) Reactive applications of cyclic alkylene carbonates. *Ind Eng Chem Res* 42:663–674. <https://doi.org/10.1021/ie020678i>
- Cunha AG, Gandini A (2010) Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part 2. Hemicelluloses, chitin/chitosan, starch, pectin and alginates. *Cellulose* 17:1045–1065. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9435-5>
- Database SciFinder—A CAS Solution. <http://www.cas.org/products/scifinder>. Accessed 10 July 2017
- de Menezes AJ, Pasquini D, da Silva Curvelo AA, Gandini A (2007) Novel thermoplastic materials based on the outer-shell oxypropylation of corn starch granules. *Biomacromol* 8:2049–2050. <https://doi.org/10.1021/bm070389j>
- de Menezes AJ, Pasquini D, da Silva Curvelo AA, Gandini A (2009) Self-reinforced composites obtained by the partial oxypropylation of cellulose fibers 1. Characterization of the materials obtained with different types of fibers. *Carbohydr Polym* 76:437–442. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.006>
- Duval A, Avérous L (2016) Oxyalkylation of condensed tannin with propylene carbonate as an alternative to propylene oxide. *ACS Sustain Chem Eng* 4:3103–3112. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00081>
- Duval A, Avérous L (2017) Solvent- and halogen-free modification of biobased polyphenols to introduce vinyl groups: versatile aromatic building blocks for polymer synthesis. *Chem Sus Chem* 10:1813–1822. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700066>
- Ebringerová A (2005) Structural diversity and application potential of hemicelluloses. *Macromol Symp* 232:1–12. <https://doi.org/10.1002/masy.200551401>
- Ebringerová A, Heinze T (2000) Xylan and xylan derivatives—biopolymers with valuable properties 1. Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties. *Macromol Rapid Commun* 21:542–556. [https://doi.org/10.1002/1521-3927\(20000601\)21:9<542:AID-MARC542>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3927(20000601)21:9<542:AID-MARC542>3.0.CO;2-7)

- Fernandes S, Freire CSR, Neto SP, Gandini A (2008) The bulk oxypropylation of chitin and chitosan and the characterization of the ensuing polyols. *Green Chem* 10:93–97. <https://doi.org/10.1039/B711648A>
- Gandini A, da Silva Curvelo AA, Pasquini DP, de Menezes AJ (2005) Direct transformation of cellulose fibres into self-reinforced composites by partial oxypropylation. *Polymer* 49:10611–10613. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.004>
- García DE, Glasser WG, Pizzi A, Osorio-Madrado A, Laborie MP (2013) Hydroxypropyl tannin derivatives from *Pinus pinaster* (Ait.) bark. *Ind Crop Prod* 49:730–739. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.06.019>
- Gil AM, Duarte IF, Delgadillo I, Colguhoun IJ, Casuscelli F, Humpfer E, Spraul M (2000) Study of the compositional changes of mango during ripening by use of nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Agric Food Chem* 48:1524–1536. <https://doi.org/10.1021/jf9911287>
- Glasser WG, Leitheiser RH (1984) Engineering plastics from lignin. *Polym Bull.* <https://doi.org/10.1007/BF00258264>
- Jain RK, Sjöstedt M, Glasser WG (2000) Thermoplastic xylan derivatives with propylene oxide. *Cellulose* 7:319–336. <https://doi.org/10.1023/A:1009260415771>
- Kühnel I, Podschun J, Saake B, Lehnen R (2015) Synthesis of lignin polyols via oxyalkylation with propylene carbonate. *Holzforschung* 69:531–538. <https://doi.org/10.1515/hf-2014-0068>
- Kühnel I, Saake B, Lehnen R (2017a) Oxyalkylation of lignin with propylene carbonate: influence of reaction parameters on the ensuing bio-based polyols. *Ind Crop Prod* 101:75–83. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.002>
- Kühnel I, Saake B, Lehnen R (2017b) Comparison of different cyclic organic carbonates in the oxyalkylation of various types of lignin. *React Funct Polym* 120:83–91. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.09.011>
- Laine C, Harlin A, Jartman J, Hyvärinen S, Kammiovirta K, Krogerus B, Pajari H, Rautkoski H, Setälä H, Sievänen J, Uotila J, Vähä-Nissi M (2013) Hydroxyalkylated xylans—their synthesis and application in coatings for packaging and paper. *Ind Crop Prod* 44:692–704. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.08.033>
- Lorenz D, Erasmy N, Akil Y, Saalke B (2016) A new method for the quantification of monosaccharides, uronic acids and oligosaccharides in partially hydrolyzed xylans by HPAEC-UV/VIS. *Carbohydr Polym* 140:181–187. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.027>
- Luby P, Kuniak L, Fanter C (1979) Crosslinking statistics, 3. Relation between relative reactivity and accessibility of cellulose hydroxyl groups. *Makromolekul Chem* 180:2379–2386. <https://doi.org/10.1002/macp.1979.021801012>
- Martins JC, Mercier FAG, Vancervelden A, Biesemans M, Wieruszkeski JM, Humpfer E, Willem R, Lippens G (2002) Fine-tuned characterization at the solid/solution interface of organotin compounds grafted onto cross-linked polystyrene by using high-resolution MAS NMR spectroscopy. *Chem Eur J* 8:3431–3441. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20020802\)8:15<3431:AID-CHEM3431>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020802)8:15<3431:AID-CHEM3431>3.0.CO;2-6)
- Meissner A, Bloch P, Humpfer E, Spraul M, Sørensen OW (1997) Reduction of inhomogeneous line broadening in two-dimensional high-resolution MAS NMR spectra of molecules attached to swelled resins in solid-phase synthesis. *J Am Chem Soc* 119:1787–1788. <https://doi.org/10.1021/ja9630001>
- Mikkonen KS, Laine C, Kontro I, Talja RA, Serimaa R, Tenkanen M (2015) Combination of internal and external plasticization of hydroxypropylated birch xylan tailors the properties of sustainable barrier films. *Eur Polym J* 66:307–318. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.02.034>
- Nadji H, Bruzzè C, Belgacem MN, Benaboura A, Gandini A (2005) Oxypropylation of lignins and preparation of rigid polyurethane foams from the ensuing polyols. *Macromol Mater Eng* 290:1009–1016. <https://doi.org/10.1002/mame.200500200>
- Nomura R, Ninagawa A, Matsuda H (1980) Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides in the presence of organoantimony compounds as novel catalysts. *J Org Chem* 45:3735–3738. <https://doi.org/10.1021/jo01307a002>
- Pavier C, Gandini A (2000) Oxypropylation of sugar beet pulp 1. Optimisation of the reaction. *Ind Crop Prod* 12:1–8. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(99\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00039-4)
- Pitkänen L, Aseyev V, Laine C, Tuomainen P, Tenkanen M (2017) Size-exclusion chromatography of xylan derivatives—the critical evaluation of macromolecular data. *Anal Bioanal Chem.* <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0424-5>
- Pope BG (1984) Hydroxyalkylation of polysaccharides. *US Pat* 4(474):951
- Prade RA (1996) Xylanases: from biology to biotechnology. *Biotechnol Genet Eng Rev* 13:101–131. <https://doi.org/10.1080/02648725.1996.10647925>
- Rokicki G, Kowalczyk T (2000) Synthesis of oligocarbonate diols and their characterization by MALDI-TOF spectrometry. *Polymer* 41:9013–9031. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00273-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00273-1)
- Saake B, Erasmy N, Kruse T, Schmekal E, Puls J (2003) Isolation and characterization of arabinoxylan from oat spelts. In: Gatenholm P, Tenkanen M (eds) *Hemicelluloses: science and technology*, 1st edn. American Chemical Society, Washington, DC, pp 52–65
- Schäffner B, Verevkin SP, Börner A (2009) Organische carbonate. *Grüne Lösungsmittel für synthese und katalyse.* *Chem Unserer Zeit* 43:12–21. <https://doi.org/10.1002/ciuz.200900468>
- Simpson AJ, Kingery WL, Shaw DR, Spraul M, Humpfer E, Dvortsak P (2001) The application of <sup>1</sup>H HR-MAS NMR spectroscopy for the study of structures and associations of organic components at the solid–aqueous interface of a whole soil. *Environ Sci Technol* 35:3321–3325. <https://doi.org/10.1021/es010607v>
- Sitter B, Sonnewald U, Spraul M, Fjösne HE, Gribbestad IS (2002) High-resolution magic angle spinning MRS of breast cancer tissue. *NMR Biomed* 15:327–337. <https://doi.org/10.1002/nbm.775>
- Sitter B, Lundgren S, Bathen TF, Halgunset J, Fjösne HE, Gribbestad IS (2006) Comparison of HR MAS MR spectroscopic profiles of breast cancer tissue with clinical parameters. *NMR Biomed* 19:30–40. <https://doi.org/10.1002/nbm.992>

Spiridon I, Popa VI (2008) Hemicelluloses: major sources, properties and applications. In: Belgacem MN, Gandini A (eds) *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, 1st edn. Elsevier Science, Amsterdam, pp 289–304

Thyriou FC, Debecker G (1973) Thermolysis of dimethyl sulfoxide. *Int J Chem Kinet* 5:583–592. <https://doi.org/10.1002/kin.550050409>

Tomczyk KM, Guńka PA, Parzuchowski PG, Zachara J, Rokicki G (2012) Intramolecular etherification of five-membered cyclic carbonates bearing hydroxyalkyl groups. *Green Chem* 14:1749–1758. <https://doi.org/10.1039/C2GC35265F>



## 10 Anhang

In Tabelle A-1 sind die archivierten Proben inklusive Charakterisierung hinsichtlich DS und MS mit ihrer zugeordneten Probennummer dargestellt.

**Tab. A-1:** Auflistung der archivierten Proben inklusive DS und MS.

### Underivatisierte Xylane

Xylan	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [min]	DS	MS	Besondere Bemerkungen	Proben- nummer
OX	140	900	-	-	Referenzprobe, ohne Katalysator	74
OX	140	80	-	-	Referenzprobe, ohne Katalysator	75
OX	140	80	-	-	Referenzprobe, 55 µL DBU	76
OX	160	80	-	-	Referenzprobe, ohne Katalysator	77
OX	160	80	-	-	Referenzprobe, 55 µL DBU	78
OX	78	360	-	-	Referenzprobe, OX in ethanolischem KOH ohne DMC	79

### Mit Propylencarbonat umgesetzte Xylane

Xylan	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [min]	DS	MS	Besondere Bemerkungen	Proben- nummer
OX	140	0	<0,10	<0,10	Probe aus Publikation I	11
OX	140	40	0,21	0,32	Probe aus Publikation I	12
OX	140	80	0,22	0,33	Probe aus Publikation I	13
OX	140	160	0,47	0,64	Probe aus Publikation I	14
OX	140	240	0,75	0,99	Probe aus Publikation I	15
OX	160	0	<0,10	0,14	Probe aus Publikation I	16
OX	160	40	0,68	0,95	Probe aus Publikation I	17
OX	160	80	1,11	1,47	Probe aus Publikation I	18
OX	160	160	1,44	2,11	Probe aus Publikation I	34
OX	160	240	1,51	2,14	Probe aus Publikation I	33
OX	160	80	0,74	1,00	Probe aus Publikation I, 5:1 PC:Xylan (w/w)	51
OX	160	80	1,26	1,90	Probe aus Publikation I, 15:1 PC:Xylan (w/w)	52
OX	160	80	1,06	1,42	Probe aus Publikation I, 35 µL statt 55 µL DBU	53

Xylan	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [min]	DS	MS	Besondere Bemerkungen	Proben- nummer
OX	160	80	1,19	1,63	Probe aus Publikation I, 100 µL statt 55 µL DBU	54
BX	140	0	<0,10	<0,10	Probe aus Publikation I	24
BX	140	40	0,10	0,16	Probe aus Publikation I	25
BX	140	80	0,14	0,19	Probe aus Publikation I	29
BX	140	160	0,26	0,33	Probe aus Publikation I	32
BX	140	240	0,48	0,58	Probe aus Publikation I	26
BX	160	0	<0,10	0,10	Probe aus Publikation I	27
BX	160	40	0,45	0,46	Probe aus Publikation I	28
BX	160	80	0,79	0,88	Probe aus Publikation I	35
BX	160	160	1,30	1,47	Probe aus Publikation I	30
BX	160	240	1,33	1,46	Probe aus Publikation I	31
OX	140	80	<0,10	0,24	Probe aus Publikation III, <b>homogene</b> Synthese, 3 g-Maßstab	19
OX	140	160	9,28	0,38	Probe aus Publikation III, <b>homogene</b> Synthese, 3 g-Maßstab	55
OX	140	240	0,34	0,42	Probe aus Publikation III, <b>homogene</b> Synthese, 3 g-Maßstab	20
OX	160	40	0,49	0,78	Probe aus Publikation III, <b>homogene</b> Synthese, 3 g-Maßstab	21
OX	160	80	0,90	1,45	Probe aus Publikation III, <b>homogene</b> Synthese, 3 g-Maßstab	22
OX	160	160	1,10	1,73	Probe aus Publikation III, <b>homogene</b> Synthese, 3 g-Maßstab	57
OX	140	80	<0,15	0,20	Probe aus Publikation III, <b>heterogene</b> Synthese, 3 g-Maßstab,	36
OX	140	160	0,16	0,32	Probe aus Publikation III, <b>heterogene</b> Synthese, 3 g-Maßstab	37
OX	140	240	0,21	0,40	Probe aus Publikation III, <b>heterogene</b> Synthese, 3 g-Maßstab	38
OX	160	40	0,45	1,44	Probe aus Publikation III, <b>heterogene</b> Synthese, 3 g-Maßstab	39
OX	160	80	0,96	2,86	Probe aus Publikation III, <b>heterogene</b> Synthese, 3 g-Maßstab	40
OX	160	160	1,12	4,18	Probe aus Publikation III, <b>heterogene</b> Synthese, 3 g-Maßstab DS und MS nach HRMAS	41

<b>Xylan</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Reaktionszeit [min]</b>	<b>DS</b>	<b>MS</b>	<b>Besondere Bemerkungen</b>	<b>Proben- nummer</b>
OX	140	80	0,15	0,28	Probe aus <i>Lorenz et al. (2016, 2017a)</i>	70
OX	140	240	0,41	0,61	Probe aus <i>Lorenz et al. (2016, 2017a)</i>	69
OX	160	80	0,81	1,30	Probe aus <i>Lorenz et al. (2016, 2017a)</i>	67
OX	160	160	1,14	1,91	Probe aus <i>Lorenz et al. (2016, 2017a)</i>	68
OX	140	80	<0,15	0,22	Probe aus COST-STSM nach Frankreich, 2016	48
OX	140	240	0,41	0,60	Probe aus COST-STSM nach Frankreich, 2016	49
OX	160	80	0,79	1,19	Probe aus COST-STSM nach Frankreich, 2016	50
OX	160	89	0,90	1,60	Neuhergestellte (2018) Charge HP-OX	80
BX	160	160	1,26	1,64	Rückstellprobe. Originalprobe nach Finnland (K. Mikkonen, Uni Helsinki)	63
<b>EX</b>	160	80	0,85	1,21	Hydroxypropylierung mit EX	64

#### Mit Vinylethylencarbonat umgesetzte Xylane

<b>Xylan</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Reaktionszeit [min]</b>	<b>DS</b>	<b>MS</b>	<b>Besondere Bemerkungen</b>	<b>Proben- nummer</b>
OX	140	160	0,45	0,28	Probe aus Publikation II	60
OX	140	240	0,59	0,96	Probe aus Publikation II	65
OX	160	40	0,88	1,59	Probe aus Publikation II	59
OX	160	80	1,01	1,77	Probe aus Publikation II	62
OX	140	160	1,15	2,13	Probe aus Publikation II	66
OX	140	160	0,41	0,64	Probe zur Untersuchung der Gelherstellung, 5:1 VEC:Xylan	1
OX	140	400	0,59	0,94	Probe zur Untersuchung der Gelherstellung, 5:1 VEC:Xylan	3
OX	140	1000	0,69	1,20	Probe zur Untersuchung der Gelherstellung, 5:1 VEC:Xylan	61
OX	140	1000	1,36	2,60	Probe zur Untersuchung der Gelherstellung, 10:1 VEC:Xylan	56
OX	160	240	0,84	1,43	Probe zur Untersuchung der Gelherstellung, 5:1 VEC:Xylan	2
OX	160	160	1,01	1,77	Probe zur Untersuchung der Gelherstellung, 10:1 VEC:Xylan	4

Mit Glycerincarbonat umgesetzte Xylane

Xylan	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [min]	DS	MS	Besondere Bemerkungen	Proben- nummer
OX	140	1200	0,52	0,99		7
OX	160	80	0,28	0,35		8
OX	175	80	0,69	1,21	Doppelte Menge Katalysator (DBU)	6
OX	175	240	0,72	1,26		5
OX	80	180	-	-	Xylancarbonat nach Umsetzung von OX mit PC, GC und Umesterung mit DMC. Konzentration der Lösung 5%, Siehe Beschreibung Probe Nr. 47.	47
OX	80	180	-	-	Konzentration der Lösung 10% Siehe Beschreibung Probe Nr. 47.	46
OX	80	240	-	-	Konzentration der Lösung 5% OX zunächst mit PC umgesetzt (Probe Nr. 80); anschließend mit GC umgesetzt	45
OX	175	89	-	-		43

Weitere umgesetzte Xylane

Xylan	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [min]	DS	MS	Besondere Bemerkungen	Proben- nummer
OX	78	360	-	-	OX + DMC in ethanolischem KOH, Charge 1	9
OX	78	360	-	-	OX + DMC in ethanolischem KOH, Charge 2	10
OX	78	360	-	-	Probe Nr. 9 umgesetzt mit PEI, orangefarbenes Polymer	44
OX	160	80	0,88	1,28	OX umgesetzt mit <b>Butylencarbonat</b>	73

**11 Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit bestätige ich, dass die vorliegende Arbeit von mir selbstständig verfasst wurde und ich keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel – insbesondere keine im Quellenverzeichnis nicht benannten Internet-Quellen – benutzt habe und die Arbeit von mir vorher nicht in einem anderen Prüfungsverfahren eingereicht wurde. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium.

Hamburg, 08. Juli 2019

Youssef Akil