

Mechanokatalytische partielle Depolymerisation von lignocellulosischen Rohstoffen zu funktionellen Glycanen

M.Sc. Gregor Meyer



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Dissertation

von
Gregor Meyer

Erstgutachter: Prof. Dr. Marcus Rose

Zweitgutachter: Prof. Dr. Lars Borchardt

Darmstadt 2023

Tag der Einreichung: 25. Mai 2023

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 2023

Meyer, Gregor:

Mechanokatalytische partielle Depolymerisation von lignocellulosischen Rohstoffen zu funktionellen Glycanen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2023

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-242868

Tag der mündlichen Prüfung: 10.07.2023

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Wer noch nie einen Fehler gemacht hat,
hat sich noch nie an etwas Neuem versucht.

Albert Einstein

Erklärungen

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

(Gregor Meyer)

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. Marcus Rose in der Zeit vom 01.11.2019 bis 30.04.2023 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Konferenzen vorgestellt.

Publikationen

G. Meyer, M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, *Chemie Ingenieur Technik* **2022**, 94, 1306-1306 (Konferenz-Abstract).
<https://doi.org/10.1002/cite.202255184>

G. Meyer, M. Wolf, S. Hanstein and M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, *ChemRxiv*, **2022**, preprint.
<https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-zcqtq>

G. Meyer, M. Wolf, S. Hanstein and M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, *Sustain. Energy Fuels*, **2023**, 7, 1870-1877.
<https://doi.org/10.1039/D3SE00111C>

G. Meyer, M. Rose, *Systematic investigation of the mechanocatalytic partial depolymerization of cellulose towards oligomeric glycans*, Manuskript in Vorbereitung.

Vorträge

G. Meyer, M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, 13th European Congress of Chemical Engineering and 6th European Congress of Applied Biotechnology, 20. – 23. September **2021**, Berlin / Deutschland. Online-Konferenz

G. Meyer, M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, 5th International Symposium on Green Chemistry, 16. – 20. Mai **2022**, La Rochelle / Frankreich.

Posterbeiträge

G. Meyer, M. Rose, *Mechanokatalytische partielle Depolymerisation lignocelluloseischer Reststoffe zur Erhöhung der Glycan-Ausbeute*, BioBall Jahrestreffen, 28. September **2020**, Frankfurt / Deutschland. Online-Konferenz

G. Meyer, M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, 54. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16. – 19. März **2021**, Weimar / Deutschland. Online-Konferenz

G. Meyer, M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, BioBall Jahrestreffen, 27. September **2021**, Frankfurt / Deutschland.

G. Meyer, M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, (Bio)Process Engineering – a Key to Sustainable Development, 12. – 15. September **2022**, Aachen / Deutschland.

G. Meyer, M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, BioBall Jahrestreffen, 19. September **2022**, Frankfurt / Deutschland.

Danksagung

Ganz herzlich möchte ich mich bei Prof. Dr. Marcus Rose bedanken, der es mir ermöglicht hat die Promotion in seinem Arbeitskreis durchzuführen. Während der Gespräche, aus denen immer neue Ideen entstanden, konnte ich mich wissenschaftlich wie auch persönlich weiterentwickeln.

Bedanken möchte ich mich auch ganz herzlich bei Dipl.-Ing. Martin Lucas. Bei Fragen konnte er mir sowie dem gesamten Arbeitskreis stets mit Rat und Tat zur Seite stehen.

Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Praktikantinnen und Praktikanten Anna Konopka, Lars Sondershausen, Sandra Pietrasch, Lucas Nortmeyer, Dominique Lumppe, Leoni Klingelhöfer und Ville Kärkäs sowie meinen Bachelorandinnen Anne-Kathrin Stulik, Dagmar Hoffmann und meiner Masterandin Hannah Lamers bedanken. Durch eure praktische Arbeit sowie die vielen Diskussionen konnte ich neue Sichtweisen auf die verschiedenen Themengebiete erhalten und diese umfassend untersuchen.

Für die Charakterisierung der erhaltenen Produkte mittels Größenausschlusschromatographie und Thermogravimetrischer Analyse danke ich Marion Trautmann (Makromolekulare Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Biesalski).

Ein großer Dank geht an den gesamten Arbeitskreis. Mit eurer kollegialen und freundlichen Art habt ihr zu einer angenehmen und produktiven Arbeitsatmosphäre beigetragen. Zudem blicke ich durch die gemeinsamen Abende, Feiern, Seminarfahrten und Konferenzen auf eine schöne Promotionszeit zurück.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Eltern, meinem Bruder, meiner Oma und meinem Onkel für die Unterstützung seit Studiumsbeginn bedanken.

Meiner Freundin Sarah danke ich für ihr Verständnis und die Unterstützung während der gesamten Promotionszeit.

Inhaltsverzeichnis

Veröffentlichungen	iv
Danksagung	vi
Inhaltsverzeichnis	vii
Einheiten und Abkürzungen	x
1.....Einleitung	1
2.....Stand von Wissenschaft und Forschung	2
2.1. Aufschluss lignocellulosischer Rohstoffe	2
2.2. Glycane und deren Verwendung	8
2.3. Mechanochemie	10
2.3.1. Theorie der Mechanochemie	11
2.3.2. Mechanochemische Reaktoren	13
2.3.3. Die Planetenkugelmühle	16
2.3.4. Anwendungsbereiche der Mechanochemie	17
2.3.5. Mechanokatalytische partielle Depolymerisation lignocellulosischer Rohstoffe	19
2.3.6. Mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Chitin	22
2.4. Aminierung von Alkoholen und Cellulose	24
2.4.1. Heterogen-katalysierte Aminierung von Alkoholen	24
2.4.2. Aminierung von Cellulose	26
3.....Experimentalteil	30
3.1. Verwendete Chemikalien	30
3.2. Zusammensetzungsbestimmung der verwendeten Biomassen nach den <i>National Renewable Energy Laboratory Vorschriften</i>	31
3.3. Extraktion der lignocellulosischen Biomassen vor der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation	33
3.4. Imprägnierung des Ausgangsmaterials	34
3.5. Mechanokatalytische partielle Depolymerisation der imprägnierten Ausgangsmaterialien	34
3.6. Produkt Extraktion und Charakterisierung nach Amorphisierung und partieller Depolymerisation	35
3.7. Polymerisation ausgehend von Glucose	35
3.8. Referenzversuche zur mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose	35
3.8.1. Saure Hydrolyse von Cellulose	35
3.8.2. Scholler-Verfahren	36

3.9. Heterogen katalysierte Aminierung von Cellobiose	36
3.10. Tosylierung der Glycane	36
3.11. Aminierung der Glycane mit Ethylendiamin	37
3.11.1. Aminierung mit Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel	37
3.11.2. Lösungsmittelfreie Aminierung	37
3.12. Aminierung der Glycane mit Ammoniak	37
3.13. Test der aminierten Glycane als Epoxidhärter	38
3.14. Analytik	38
3.14.1. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	38
3.14.2. Röntgenbeugung	40
3.14.3. Röntgenfluoreszenzanalyse	40
3.14.4. Elementaranalyse	40
3.14.5. Kernspinresonanzspektroskopie	40
3.14.6. Gaschromatographie	41
3.14.7. Größenausschlusschromatographie	42
3.14.8. Infrarotspektroskopie	42
3.14.9. UV-Vis Spektroskopie	42
3.14.10. Thermogravimetrische Analyse	42
3.14.11. Nachweis freier primärer Amingruppen	42
4.....Ergebnisse und Diskussion	44
4.1. Mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose	44
4.1.1. Amorphisierung von Cellulose durch Mahlen in der Planetenkugelmühle	44
4.1.2. Temperatureinfluss auf imprägnierte Cellulose	45
4.1.3. Einfluss von Phosphorsäure, Essigsäure und Oxalsäure auf die mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose	46
4.1.4. Polymerisation ausgehend von Glucose	47
4.1.5. Einfluss des Säuregehalts	50
4.1.6. Zeitaufgelöste mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose	51
4.1.7. Einfluss des Mahlkugelmaterials und des Mahlkugeldurchmessers	57
4.1.8. Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit	60
4.1.9. Einfluss des Füllungsgrades	62
4.1.10. Vergleich mit der sauren Hydrolyse und dem Scholler-Verfahren	63
4.2. Mechanokatalytische partielle Depolymerisation der lignocellulosischen Rohstoffe	64
4.2.1. Zusammensetzung der lignocellulosischen Rohstoffe	64
4.2.2. Mechanokatalytische partielle Depolymerisation der lignocellulosischen Rohstoffe	66

4.2.3.	Einfluss der Vorextraktion	68
4.2.4.	Reproduzierbarkeit der Experimente	70
4.2.5.	Vergleich der Extraktionsbedingungen nach der Reaktion	70
4.3.	Mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Chitin	71
4.4.	Aminierung der Glycane	75
4.4.1.	Heterogen-katalysierte Aminierung von Cellobiose	75
4.4.2.	Tosylierung der Glycane	77
4.4.3.	Aminierung der Glycane mit Ethylendiamin	80
4.4.4.	Aminierung der Glycane mit Ammoniak	83
4.4.5.	Test der aminierten Glycane als Epoxidhärter	87
5.....	Zusammenfassung und Ausblick	89
6.....	Literaturverzeichnis	viii
7.....	Abbildungsverzeichnis	xv
8.....	Tabellenverzeichnis	xix

Einheiten und Abkürzungen

Physikalische Größen

	Willkürliche Einheiten (engl. <i>arbitrary units</i>)	a.u.
d	Durchmesser	m
	Atomare Masseneinheit	Da
E	Energie	J
E _a	Aktivierungsenergie	J·mol ⁻¹
E _{kin}	Kinetische Energie	J
h	Höhe	m
	Frequenz	Hz
m	Masse	kg
M _n	Zahlenmittleres Molekulargewicht	g·mol ⁻¹
M _w	Gewichtsmittleres Molekulargewicht	g·mol ⁻¹
p	Druck	bar
	Anteil	ppm
R	Ideale Gaskonstante	8.314 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
R	Radius	m
u	Atomare Masseneinheit	1.6605·10 ⁻²⁷ kg
v	Geschwindigkeit	m · s ⁻¹
	Umdrehungsgeschwindigkeit	rpm

Allgemeine Abkürzungen

AFP-L3	A-Fetoprotein Lens Culinaris Agglutinin 3
5-ASA	5-Aminosalicylsäure
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
D	Polydispersität
DMAc	Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
Gew%	Gewichtsprozent
GlcNAc	N-Acetylglucosamin
GPC	Gelpermeationschromatographie / Größenausschlusschromatographie
h	Stunden

HMF	5-Hydroxymethylfurfural
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HSQC NMR	Heteronuclear Single Quantum Coherence Kernspinresonanz
LAG	Liquid Assisted Grinding
min	Minuten
n	Wiederholungseinheit
NMR	Kernspinresonanz
PDI	Polydispersitätsindex
R	Rest
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
t	Zeit
T	Temperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMS	Trimethylsilan
TNBS	2,4,6-Trinitrobenzolsulfonsäure
TOS	Tosylgruppe
TsCl	Tosylchlorid
X	Halogenid
XRD	Röntgenbeugung
XRF	Röntgenfluoreszenz

1. Einleitung

Beim Bestreben von fossilen Rohstoffen abzukommen und diese durch nachwachsende Rohstoffe zu ersetzen, ist die Erschließung neuer Prozesse unabdingbar. Hierbei besitzt Lignocellulose als nachwachsender Rohstoff noch unausgeschöpftes Potenzial, insbesondere die darin enthaltene Cellulose. Lignocellulose zählt hierbei zur Biomasse zweiter Generation, die nicht der menschlichen Ernährung dienen und landwirtschaftlichen Reststoffen zugeordnet werden. Diese stellen keinen Konflikt mit der landwirtschaftlichen Lebens- und Futtermittelproduktion dar.^[1] Jährlich wird Lignocellulose in Mengen von $170 \cdot 10^9$ t in der Natur produziert, wodurch sie das Potenzial besitzen, fossilen Kohlenstoff zu ersetzen.^[2] Zum Vergleich wird Öl als fossiler Rohstoff aktuell in Mengen von etwa $5.8 \cdot 10^9$ m³ pro Jahr gefördert und macht etwa 40 % des Energie- und Rohstoffbedarfs aus.^[3] Hauptbestandteile von Lignocellulosen sind dabei Lignin, Hemicellulose und Cellulose, welche das am weitesten verbreitete (Bio)-Polymer darstellt.^[4] Die große Herausforderung besteht dabei im Aufschluss der unlöslichen Lignocellulose, welcher konventionell harsche Reaktionsbedingungen erfordert.^[5] Im alkalischen Kraft-Aufschluss mit Natriumhydroxid und Natriumsulfid werden zur Gewinnung von Zellstoff aus Holz beispielsweise Temperaturen bis zu 170 °C für den Aufschluss benötigt.^[6] Einmal aufgeschlossen können aus Cellulose verschiedene Plattformchemikalien wie 5-Hydroxymethylfurfural und Furfural gewonnen werden. Aus diesen wiederum können Kunststoffe und Lösungsmittel hergestellt werden.^[7, 8] Eine Alternative zu konventionellen Aufschlüssen, wie dem Kraft-Aufschluss, stellt die Mechanokatalyse dar, welche in den letzten Jahrzehnten rasante Fortschritte erzielt hat und 2019 von IUPAC als eine der zehn wichtigsten neuen Technologien innerhalb der Chemie anerkannt wurde.^[9] Als lösungsmittelfreies Verfahren ermöglicht die Mechanokatalyse einen Aufschluss von Lignocellulose durch die Kombination von mechanischen Kräften und einer starken Brønsted-Säure.^[10, 11] Im Gegensatz zu konventionellen Verfahren werden durch die mechanokatalytische Behandlung oligomere Zucker, sogenannte Glycane, statt Einfachzucker erhalten. Neben den genannten Plattformchemikalien stellen Glycane eine vielversprechende Substanzklasse basierend auf nachwachsenden Rohstoffen dar. Diese können mittels Aminierung funktionalisiert werden, um anschließend zum Beispiel als Beschichtungs- und Druckharze verwendet zu werden.^[12]

Ziel dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung und Optimierung der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose zu Glycanen mit einem Molekulargewicht von 1-10 kDa als Wertprodukt. Dabei soll der Einfluss der Prozessparameter auf das Produktspektrum am Modell von Cellulose untersucht und anschließend auf lignocellulosische Reststoffe sowie Chitin übertragen werden. Die dabei erhaltenen Glycane werden anschließend mittels einer Aminierung funktionalisiert und sollen in einem Epoxidharz als Härter getestet werden.

2. Stand von Wissenschaft und Forschung

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Themen vorgestellt. Zunächst werden der Aufschluss lignocellulosischer Rohstoffe und die Glycane als Zielprodukt dieser Arbeit vorgestellt. Anschließend wird auf die Mechanochemie mit Schwerpunkt auf der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation eingegangen. Abgerundet wird dieses Kapitel mit der Aminierung von Alkoholen und Cellulose als Referenz für die Aminierung von Glycanen.

2.1. Aufschluss lignocellulosischer Rohstoffe

Zu den nachwachsenden Rohstoffen gehören neben Triglyceriden, Chitin und Stärke auch lignocellulosische Rohstoffe. Diese stellen die am weitesten verbreitete Form an Biomasse dar, welche in jedem Holz und vielen pflanzlichen Biomassen vorkommt.^[13] Von den jährlich anfallenden $170 \cdot 10^9$ t lignocellulosischer Biomasse werden aktuell lediglich 3-4 % für Nahrungs- und Nicht-Nahrungszwecke, wie Getreide und Zucker bzw. in der Papier- und Textilindustrie, genutzt.^[2, 14] In dieser Arbeit werden Apfeltrester, Rübenschnitzel, Kakaoschalen und Weizenstroh als lignocellulosische Rohstoffe verwendet. Apfeltrester besteht aus den festen Bestandteilen von Äpfeln, die nach der Apfelsaftherstellung mit Mengen von ca. 100 kt bis 200 kt in Deutschland anfallen.^[15] Rübenschnitzel fallen in der Zuckerindustrie nach der Extraktion von Zuckerrüben als Nebenprodukt an und wurden in 2021/2022 mit 2.9 Mt innerhalb Deutschlands produziert.^[16] Weiterhin fallen 30 Mt Weizenstroh durch den Anbau von Weizen innerhalb Deutschlands an, wohingegen weltweit 675 kt Kakaoschalen durch den Kakaoanbau entstehen.^[17, 18]

Während man Triglyceriden, Chitin und Stärke einer spezifischen Stoffklasse zuordnen kann, ist Lignocellulose ein Kompositmaterial, welches aus 30-50 % Cellulose, 20-35 % Hemicellulose und 15-30 % Lignin zusammengesetzt ist.^[13] Die Zusammensetzung eines jeden lignocellulosischen Materials variiert je nach Anbaugesbiet, Jahr des Anbaus und den örtlichen Gegebenheiten.^[19] Die Struktur von Lignocellulose wird in Abbildung 1 gezeigt.

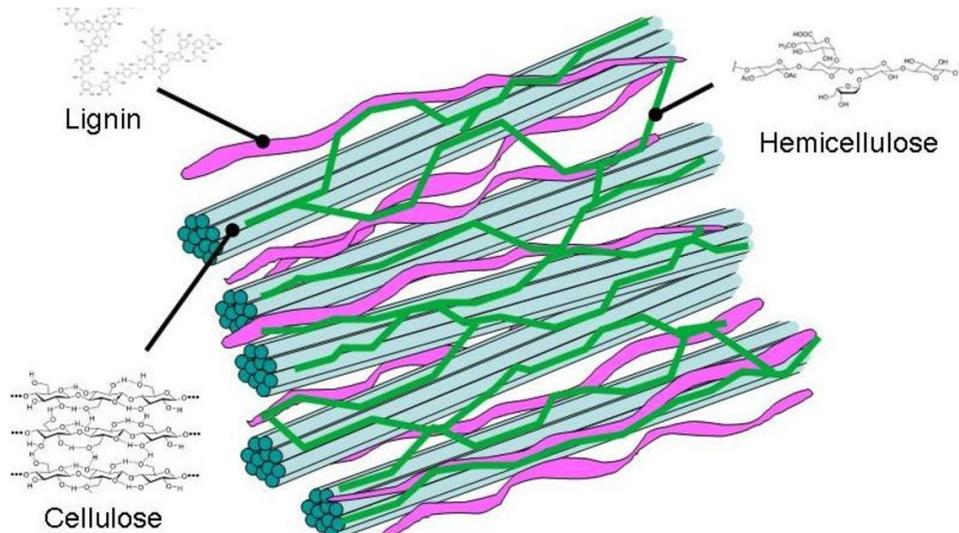


Abbildung 1: Struktur von Lignocellulose.^[20]

Wie in der Abbildung gezeigt, besteht Lignocellulose aus dreidimensionalen Cellulosefibrillen, die durch Hemicelluloseketten miteinander verbunden sind und in deren Zwischenraum Lignin eingelagert ist. ^[20] Dadurch wird die starre Struktur sehr widerstandsfähig gegenüber externen Einflüssen. Cellulose und Hemicellulose gehören zur Klasse der Kohlenhydrate und sind die zwei am häufigsten vorkommenden Biopolymere.^[21] Cellulose ist ein Makromolekül bestehend aus der Hexose β -D-Glucose als Monomereinheit, welche linear β -1,4-glykosidisch verknüpft ist. In kleinen Mengen sind auch weitere Hexosen wie Mannose und Galactose, die Pentosen Xylose und Arabinose sowie Zuckersäuren vorhanden. In Hemicellulose besteht das vorwiegend linear aufgebaute Rückgrat aus der β -1,4-glykosidisch verknüpften Pentose β -D-Xylose. Wie bei Cellulose sind in Hemicellulose neben den Pentosen Xylose und Arabinose kleine Anteile an Hexosen wie Mannose, Glucose und Galactose, sowie Zuckersäuren enthalten.^[21] Lignin hingegen ist ein Makromolekül mit hoher Aromatizität und besitzt einen Kohlenstoffanteil bis zu 65%.^[22] Die Haupt-Monomere des Lignins sind *p*-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol.^[23] Die Struktur der jeweiligen Monomere ist in Abbildung 2 graphisch dargestellt.

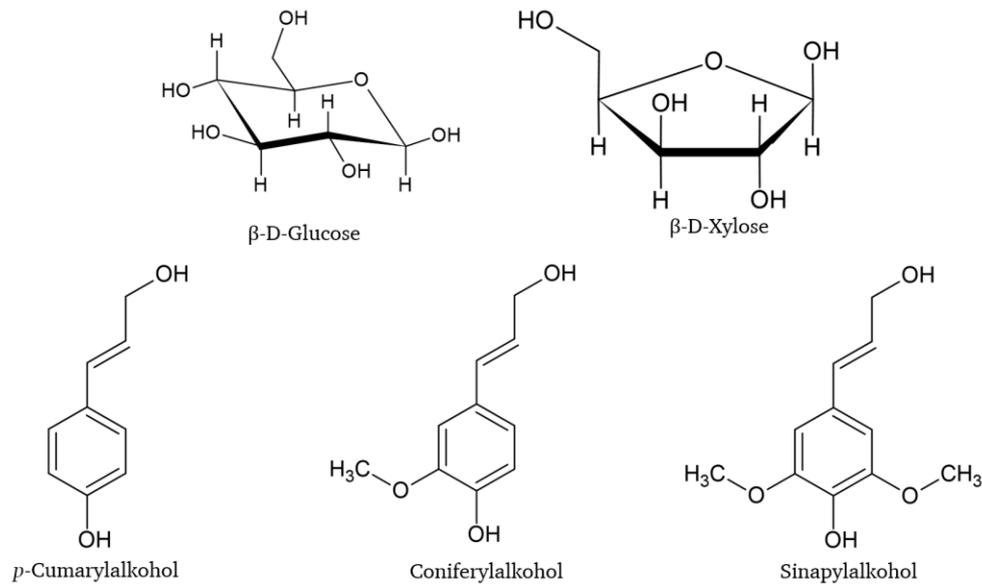


Abbildung 2: Darstellung der Monomereinheiten von Cellulose, Hemicellulose und Lignin.

Strukturbedingt und durch das hohe Molekulargewicht von beispielsweise natürlich vorkommender Cellulose mit bis zu 8 Megadalton (MDa) ist ein Aufschluss von lignocellulosischen Rohstoffen bis heute eine Herausforderung.^[24] Der teilkristalline Aufbau der Struktur wird durch intermolekular gesättigte Wasserstoffbrücken-Bindungen hervorgerufen, die eine Wechselwirkung mit Wasser weitestgehend unterbinden, und bedingt, dass einzelne Bindungen nur schwer zugänglich sind. Weiterhin wird ein Aufschluss durch die schlechte Löslichkeit, geschuldet durch das hohe Molekulargewicht, zusätzlich erschwert. Drei Faktoren spielen für den Aufschluss von lignocellulosischen Rohstoffen daher eine entscheidende Rolle. Zum einen muss die starre Struktur aufgebrochen werden, sodass in den entsprechenden Freiräumen Reaktionen stattfinden können. Zudem muss die kristalline Struktur von Cellulose verringert werden, um ebenfalls die Anzahl an möglichen Reaktionsorten zu erhöhen. Zuletzt ist eine Auftrennung von Lignin und Kohlenhydraten nützlich, da die Ligninmatrix einen großen Einfluss auf die folgenden Reaktionen hat.^[25]

Eine Übersicht der typischerweise verwendeten Verfahren zum Aufschluss lignocellulosischer Rohstoffe ist in Abbildung 3 gegeben.

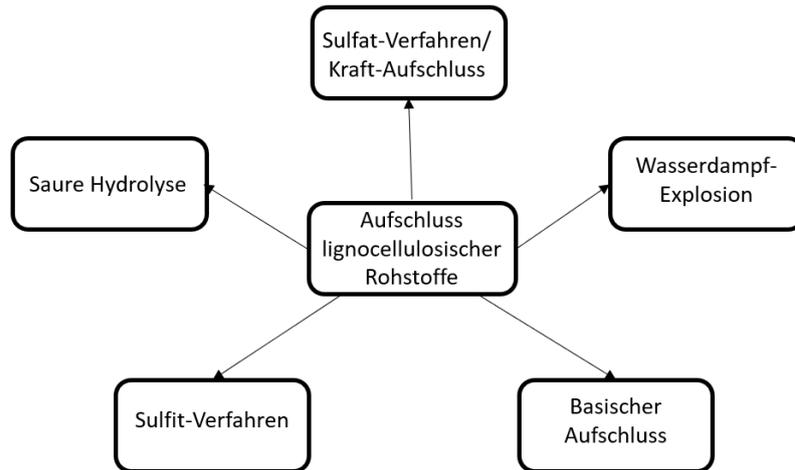


Abbildung 3: Übersicht der Verfahren zum Aufschluss lignocellulosischer Rohstoffe.

Der Aufschluss von lignocellulosischen Rohstoffen kann dabei über Fraktionierung, Lösung, Hydrolyse und Auftrennung der Komponenten erfolgen.^[21] Typischerweise werden hierbei saure Aufschlüsse sowohl in verdünnter als auch konzentrierter Säure verwendet. Weiterhin ist ein Aufschluss mittels Wasserdampfexplosionen, alkalischen Aufschlüssen und solchen mit Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid möglich.^[21] Gemeinsam ist allen Verfahren eine Verringerung des Molekulargewichts während des Aufschlusses.

Saure Aufschlüsse von Holzabfällen mit Brönsted-Säuren, wie Schwefelsäure und Salzsäure, erfolgen bei 100-180 °C und depolymerisieren die enthaltenen Cellulosen und Hemicellulosen der Lignocellulose zu den monomeren Zuckern Glucose und Xylose.^[26] Hierbei konnte festgestellt werden, dass Hemicellulose labiler gegenüber der Hydrolyse ist und bei Verwendung von beispielsweise 0.05-0.1 mol·L⁻¹ Schwefelsäure bei 30 °C leichter depolymerisiert als Cellulose.^[23] Weiterhin lässt sich bei diesen Bedingungen die Bildung von Folgeprodukten wie 5-Hydroxymethylfurfural aus C6-Zuckern und Furfural aus C5-Zuckern durch gezieltes Einstellen von Säuregehalt und Verweilzeit stark reduzieren.^[27] Das Reaktionsschema zur Bildung von HMF und Furfural aus Glucose und Xylose ist in Abbildung 4 gezeigt.

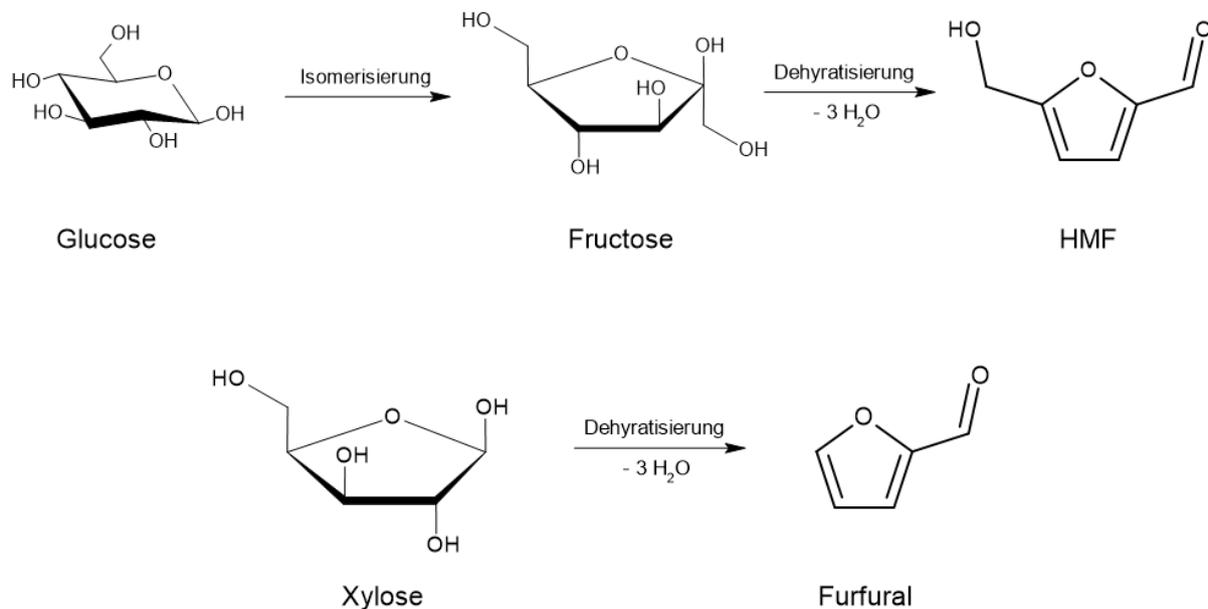


Abbildung 4: Reaktionsschema der Bildung von HMF und Furfural aus Glucose und Xylose.

Die Bildung von HMF erfolgt durch Isomerisierung von Glucose zu Fructose und anschließender Dehydratisierung, Furfural wird durch eine Dehydratisierung von Xylose erhalten. Industriell wurde die saure Hydrolyse von Holz zur Gewinnung von Zuckern zwischen 1941 und 1956 in der Schweiz genutzt. Der Aufschluss des dort verwendeten Scholler-Verfahrens erfolgte mit 1 %iger Schwefelsäure bei 170 °C und lieferte 75-80 % der theoretisch möglichen Zuckerausbeute.^[27, 28]

Ein Aufschluss mittels Wasserdampf-Explosion bietet im wesentlichen zwei Vorteile. Gegenüber der mechanischen Zerkleinerung sinkt der spezifische Energiebedarf, zudem sinkt die Umweltbelastung, da keine zusätzlichen Chemikalien benötigt werden.^[29] Während des Prozesses wird Lignocellulose, meist Holz, in einem Reaktor vorgelegt und anschließend mit Wasserdampf unter Druck behandelt. Durch schlagartigen Druckabfall kommt es zu einer Expansion des in die Poren eingedrungenen Wasserdampfes, wodurch das Holz explodiert. Für die Behandlung von Holz sind hierbei in Abhängigkeit der Temperatur, verschiedene Verweilzeiten und Drücke möglich. Beispielsweise ist eine 40 Sekunden lange Behandlung bei 250 °C und 35-40 bar für Holz zielführend, wobei durch die hohe Temperatur eine Hydrolyse zu Glucose und Xylose stattfindet.^[29] Auch hier konnte festgestellt werden, dass die Hydrolyse von Hemicellulose unter milderer Bedingungen stattfindet. Für eine erhöhte Zuckerausbeute und Effizienz der Wasserdampf-Explosion kann 1 % Schwefelsäure zugegeben werden.^[30]

Der bekannteste alkalische Prozess ist das Sulfat-Verfahren, auch Kraft-Aufschluss genannt. Dieses Verfahren wird industriell bei der Papierherstellung angewendet und setzt Holz zu Zellstoff mit etwa 8800 Wiederholungseinheiten, bestehend aus fast reiner Cellulose, um.^[6] Die jährliche Produktionskapazität an Zellstoff durch das Sulfat-Verfahren beträgt hierbei 150 Mt.^[31] Während des Prozesses werden Holzschnitzel mit einer Mischung aus Natriumhydroxid und Natriumsulfid unter stark

alkalischen Bedingungen behandelt. Der Prozess kann in drei Schritte unterteilt werden. Bei 150 °C beginnt das Lignin sich von der Cellulose zu lösen. Im zweiten Schritt wird Lignin bei Temperaturen von 150-170 °C nahezu vollständig abgetrennt. Den letzten Schritt stellt die Ligninrückgewinnung dar. Hierfür wird der pH-Wert mit Schwefelsäure bzw. Kohlenstoffdioxid auf pH 5-7.5 eingestellt.^[32] Zurück bleibt Zellstoff, der zu 90 % aus Cellulose besteht, und das abgetrennte Lignin, welches einen Schwefelanteil von 1-2 % besitzt. Dieses wird als Kraft-Lignin bezeichnet. Die abgetrennten ligninreichen Nebenproduktströme werden bei diesem Prozess verbrannt und liefern so Wärme und Elektrizität für die Verbundstandorte der Papierproduktion.^[6]

Das Sulfit-Verfahren, welches SO₂ für den Aufschluss von Holz verwendet, ist der älteste Prozess zur Herstellung von Zellstoff aus Holz.^[33] Bei diesem Verfahren entsteht durch Einleiten von SO₂ in Wasser bzw. in eine wässrige Base zunächst schwefelige Säure. Je nach eingesetzter Base wird hierbei zwischen saurem Sulfitaufschluss mit CaO, Bisulfitaufschluss mit MgO, neutralem Sulfitaufschluss mit NH₃, alkalischem Sulfitaufschluss mit NaOH und Anthrachinon katalysiertem Sulfitaufschluss mit NaOH als Base unterschieden.^[33, 34] Je nach eingesetzter Base verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen schwefeliger Säure, Hydrogensulfit, Sulfit und hydratisiertem SO₂, wodurch der pH-Wert bestimmt wird. Das klassische Sulfit-Verfahren ist das saure Sulfit-Verfahren bei pH-Werten kleiner 5. Hierbei wird bei Temperaturen von 125-143 °C und einer Dauer von 180-420 min das Phenylpropanrückgrat des Lignins sulfoniert, wodurch die Löslichkeit in Wasser erhöht wird. Das durch Sulfonierung entstandene sulfonierte Lignin ist aufgrund des hohen Molekulargewichts jedoch noch nicht wasserlöslich. Durch weiteres Einwirken des Sulfits werden zusätzlich die Phenoetherbrücken des Lignins gespalten, wodurch die sulfonierten Ligninfragmente final in Lösung gehen und von Cellulose separiert werden. Weiterer Vorteil der sauren Herstellung ist die Hydrolyse von Hemicellulose, wodurch reiner Zellstoff gewonnen wird.^[33]

Ein weiteres Verfahren für den Aufschluss von Lignocellulose ist der basische Aufschluss in verdünnter Natronlauge mit Wasserstoffperoxid. Hierbei wird das Substrat in 1 %ige Wasserstoffperoxidlösung gegeben und mit Natriumhydroxid auf pH 11.5 eingestellt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend für 18-24 h bei Raumtemperatur gerührt, wodurch etwa die Hälfte des Lignins und ein Großteil der Hemicellulose in Lösung gehen.^[35]

Im Zuge einer nachhaltigen chemischen Wertschöpfung wurden 1998 von Paul Anastas und John Warner zwölf Prinzipien grüner Chemie aufgestellt, an denen chemische Prozesse gemessen werden können. Diese setzten sich zusammen aus: 1. Abfallvermeidung, 2. Atomeffizienz, 3. Syntheserouten ohne giftige Chemikalien, 4. Herstellung langlebiger, nicht toxischer Produkte, 5. Vermeidung von Lösungs- und Hilfsmitteln, 6. Energieeffizienz, 7. Verwendung nachwachsender Rohstoffe, 8. Vermeidung von Zwischenprodukten, 9. Verwendung effizienter Katalysatoren, 10. Bioabbaubarkeit der Produkte, 11. Echtzeit Analytik in Prozessen zur Abfallvermeidung und 12. Sichere Syntheserouten zur Unfallvermeidung.^[36] In Anbetracht dieser zwölf Prinzipien sind, aufgrund der Effizienz und der

weitestgehend unbedenklichen verwendeten Chemikalien, vor allem die Wasserdampf-Explosion und das Sulfat-Verfahren als Aufschlüsse geeignet.

Neben den bisher vorgestellten konventionellen Verfahren zum Aufschluss von Lignocellulose, welche entweder Einfachzucker oder Cellulosen mit hohem Molekulargewicht als Produkt liefern, ist die Mechanokatalyse ebenfalls in der Lage Lignocellulosen aufzuschließen. Dieses recht neue Verfahren, welches in den letzten zehn Jahren große Fortschritte erzielt hat, liefert im Gegensatz zu den konventionellen Verfahren oligomere Zucker als Produkt und wird in Kapitel 2.3.5. vorgestellt. Die dabei erhaltenen oligomeren Zucker, Glycane genannt, sind Ziel dieser Arbeit und werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

2.2. Glycane und deren Verwendung

Unter die Klasse der Glycane fallen alle oligomeren Zuckerverbindungen. Dabei wird zwischen HomoGlycanen, welche ausschließlich aus einem Zuckerbaustein aufgebaut sind, und HeteroGlycanen, welche aus mehreren Zuckerbausteinen aufgebaut sind, unterschiedenen.^[37] Die Namensgebung erfolgt durch den zugrunde liegenden Zucker und dem Ersetzen der Endung „ose“ durch „an“. Dadurch wird sofort ersichtlich wie die Struktur des Glycans aussieht. Oligomere Zucker aus Xylose werden daher als Xylane bezeichnet und solche aus Glucose als Glucane, welche gleichzeitig die zwei am häufigsten vorkommenden Glycane sind.^[37, 38] Dargestellt sind diese in Abbildung 5.

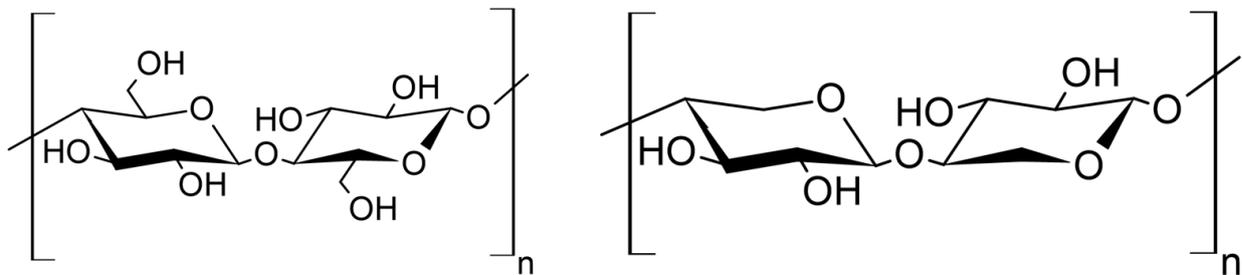


Abbildung 5: Struktur eines Glucans bestehend aus Glucose-Einheiten (links) und eines Xylans bestehend aus Xylose-Einheiten (rechts).

Die Anzahl der Wiederholungseinheiten n liegt für Oligomere zwischen 2-50, wobei diese im Falle von Glycanen wasserlöslich sind und somit besser funktionalisierbar sind und verarbeitet werden können.^[39, 40]

Glycane sind weit verbreitet und in unserer Nahrung allgegenwärtig, wobei lediglich Stärke, Lactose und Saccharose, bestehend aus Glucose und Fructose, vom menschlichen Körper zur Energiegewinnung verdaut werden können.^[41, 42] Neben der wichtigen Rolle als Nahrungsmittel besitzen Glycane weitere biologische als auch technische Funktionen und Anwendungen.

In der Biologie wird zwischen vier Klassen und Erkennungen von Glycanen unterschieden. Hierzu zählen strukturgebende Glycane, die extrinsische Erkennung von Glycanen für die Wechselwirkung mit anderen Zellen, die intrinsische Erkennung von Glycanen für die Wechselwirkung der eigenen Zelle und die Aneignung als Wirt-Glycan.^[43] Die in der Biologie relevanten Glycane sind über N-glycosidische Verbindungen mit Aminosäuren verbunden und werden so transportiert bzw. modifizieren die Aminosäuren.^[44] Strukturgebende Glycane bestimmen die physikalischen Eigenschaften, wie die Wasserlöslichkeit und die Haftung. Die extrinsische Erkennung von Glycanen ermöglicht die Wechselwirkung einer Zelle mit anderen Mikroorganismen oder Giften, wohingegen die intrinsische Erkennung von Glycanen unter anderem interzelluläre Signale und Haftungen ermöglichen.^[43] Hervorzuheben ist hierbei die Anwendung in der Krebsforschung und der Erkennung von Leberkrankheiten. Durch die veränderte Struktur in kranken Zellen können häufig mehr Glycane angelagert werden. Über Glycan-Marker, welche sich bevorzugt an die kranken Zellen binden, und deren anschließende chromatographische Detektion, können Krankheiten frühzeitig erkannt werden.^[45] Ein Beispiel hierfür ist das 2006 zugelassene A-Fetoprotein Lens Culinaris Agglutinin 3 (AFP-L3) für die frühzeitige Erkennung von Leberkrankheiten.^[45]

Industriell besitzen Glycane als nachwachsende Rohstoffe vor allem in der Verpackungs- und Pharmaindustrie ein potentes Anwendungsspektrum. Vorteil dieser Materialien ist deren hohe Anzahl an funktionalisierbaren Gruppen, ihre biologische Abbaubarkeit und die breite Spanne des Molekulargewichts.^[46] So konnte bereits 1949 von Smart und Whistler erfolgreich eine Filmbildung aus Acetat-funktionalisierter Hemicellulose nachgewiesen werden.^[47] Diese Filmbildung kann beispielsweise für das Ummanteln von Medikamenten verwendet werden. Durch die Beschichtung von Pharma-Wirkstoffen mit Glycanen wird beispielsweise eine Wirkstoffabgabe im Magen, in einem sauren Milieu, erreicht.^[46] Anwendung findet unter anderem Hydroxypropylmethylcellulose als Beschichtungsmaterial für das entzündungshemmende Arzneimittel 5-Aminosalicylsäure (5-ASA).^[48] Die Herausforderung bei der Verwendung von Glycanen in Verpackungsmaterialien ist die Anfälligkeit gegenüber Feuchtigkeit, welche durch die hohe Anzahl an Hydroxylgruppen zustande kommt. Eine feuchte Umgebung bzw. feuchter Verpackungsinhalt führt durch die Anlagerung von Wasser daher zu schlechten Eigenschaften des Verpackungsmaterials.^[47] Vorteil der hohen Anzahl an Hydroxylgruppen in Glycanen ist die Vielzahl an chemischen Modifizierungen, wodurch die Eigenschaften wie Kristallinität, Löslichkeit und Hygroskopie eingestellt werden können.^[47] Für die Verwendung in Lebensmittelverpackungen ist eine geringe Wasser- und Sauerstoffdurchlässigkeit sowie eine hohe Flexibilität nötig. Durch die Zugabe von Glycerol und Xylitol als Weichmacher kann die Flexibilität erhöht werden und durch eine Funktionalisierung der Oberflächen mit Fluor kann die Wasser- und Sauerstoffdurchlässigkeit verringert werden.^[47] Eine Verbesserung der genannten Eigenschaften kann ebenfalls durch eine Modifizierung mit Glyoxal erzielt werden, wobei es zur Quervernetzung der Glycane kommt und das Material deutlich robuster wird.^[49] Weiterhin können Xylane mit Polyacrylamid

gepfropft werden. Durch die Zugabe dieses Copolymers zu Papierfasern wird die Wechselwirkung der Fasern verstärkt und ein qualitativ hochwertiges Papier gewonnen.^[50] Dies ist vor allem für recyceltes Papier eine vielversprechende Anwendung.

Bisher fallen Glycane meist als Nebenprodukte von industriellen Prozessen an. Hierzu zählen die in Kapitel 2.1 dargestellten Aufschlüsse, bei denen gewisse Mengen Glycane anfallen. Zusätzlich fallen Glycane bzw. kurzkettiger Zellstoff am Ende des Lebenszyklus von Papier an. Hier wird der nach dem Kraft-Aufschluss gewonnene Zellstoff mit etwa 8800 Wiederholungseinheiten in der Papierproduktion verwendet und das Papier nach seiner Verwendung recycelt. Dabei wird die Kettenlänge mit jedem Zyklus verkürzt, wodurch die physikalischen Eigenschaften des Papiers leiden, bis das Ende des Lebenszyklus erreicht ist.^[51, 52] Mit einer Kapazität der Papierindustrie von 390 Mt in 2015 besteht auch hier großes Potenzial für die anschließende Verwendung und Herstellung von Glycanen.^[51]

2.3. Mechanochemie

Die Mechanochemie ist ein Teilgebiet der Chemie in dem Reaktionen durch den Einfluss von mechanischer Energie stattfinden und nicht durch eine erhöhte thermische Energie wie bei klassischen Reaktion.^[53] Diese Art der Chemie begleitet die Menschheit schon seit der Steinzeit als mit Mörser und Pistill gearbeitet wurde. Damals wurden Mineralien, Farben und Arzneimittel gemahlen und hergestellt. Da es nicht möglich war zwischen reiner Zerkleinerung der Materialien und chemischen Veränderungen zu unterscheiden, ist es jedoch nicht möglich einen fixen Zeitpunkt festzulegen, wann die chemische Effektivität des Vermahlens erkannt wurde.^[54] In den letzten Jahrzehnten erfährt die Mechanochemie enorme Aufmerksamkeit und große Fortschritte.^[54] Seit den 1960er Jahren wird intensiv auf diesem Gebiet geforscht, welches sich als eine saubere, sichere und effiziente Synthesemethode etabliert hat.^[55] Kommerziell wurden bereits mehrere Tonnen oxidischer Legierungen, basierend auf Eisen, Nickel und Chrom, mittels Mechanochemie hergestellt.^[54, 56] Besonders hervorzuheben ist hierbei, dass Reaktionen teils ohne zusätzliches Lösungsmittel durchgeführt werden können.^[57] Dies wiederum vereinfacht die Aufarbeitung des jeweiligen Produktes, welche im Durchschnitt 43 % zum Energiebedarfs beiträgt, teils erheblich.^[58] Des Weiteren kann die Anzahl der benötigten Reaktionsschritte zur Gewinnung eines spezifischen Produktes reduziert werden. Dies zeigen Reaktionen zur Herstellung von Arzneimitteln.^[59] Das mittlerweile breite Feld der Mechanochemie in Bezug auf theoretische Beschreibungen, Reaktorausführungen und Anwendungsbeispielen wird in den nächsten Abschnitten behandelt.

2.3.1. Theorie der Mechanochemie

Die Mechanochemie, welche in den letzten Jahrzehnten zunehmend Anwendung findet, wird kontrovers diskutiert und kann mit Hilfe verschiedener Theorien beschrieben werden. Hierzu zählen die Hot-Spot-Theorie, das Magma-Plasma-Modell, das Pseudo-Fluid-Modell und ein quantenchemischer Ansatz, welche im Folgenden vorgestellt werden.^[60]

Die Hot-Spot-Theorie

Vorteil von mechanochemischen Reaktionen sind deren meist mildere Reaktionsbedingungen. Wird die Temperatur im Innenraum des Reaktionsgefäßes nach einer mechanochemischen Reaktion gemessen, ist es wahrscheinlich, dass diese unterhalb der Temperatur von klassischen chemischen Reaktionen liegt.^[60] Die Temperatur zum Zeitpunkt der Kollision konnte bisher nicht messtechnisch erfasst werden, sodass F.P. Bowden und D. Tabor in den 1950er Jahren die Hot-Spot-Theorie aufstellten. Diese postuliert, dass durch die Energiedissipation bei z.B. Kugelstößen innerhalb einer Planetenkugelmühle für einige Millisekunden Temperaturen über 1000 K entstehen.^[60] In Abbildung 6 ist die Kollision einer Mahlkugel und der dabei entstehende Hot-Spot graphisch dargestellt.

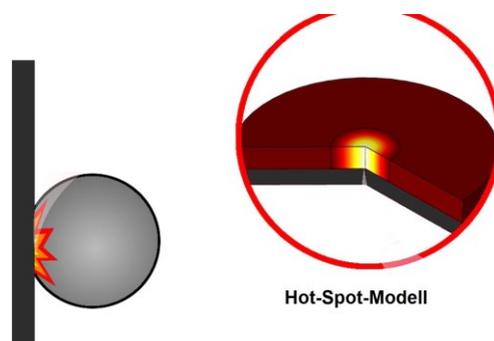


Abbildung 6: Entstehung eines Hot-Spots.^[61]

Beim Aufprall der Mahlkugel auf eine Wand entsteht an der Berührungsstelle eine Temperaturspitze, deren Temperaturverteilung nach dem Hot-Spot-Modell in der Abbildung rechts dargestellt ist. Die Kontaktfläche zwischen Mahlkugel und Wand ist dabei sehr klein und abhängig von den Materialeigenschaften wie dem Elastizitätsmodul.^[61] Nach dieser Theorie wird die für chemische Reaktionen notwendige Aktivierungsenergie an der Kollisionsstelle aufgrund thermischer Spitzen überwunden, wodurch die Reaktion erfolgt.^[60-62] Diese Theorie ist jedoch umstritten, da die hohen lokalen Temperaturen zur Zersetzung von organischen Verbindungen führen würden. Daher entwickelten sich die im Weiteren dargestellten Theorien.

Das Magma-Plasma-Modell

Dieses Modell wurde in den 1960er Jahren von Thießen *et al.* postuliert und liefert eine tiefgreifende Erklärung mechanochemischer Reaktionen.^[60, 63] Magma und Plasma sind hierbei gleichzusetzen, wobei meist von einem Plasma gesprochen wird. Thießen *et al.* beschreiben dieses Verfahren in einer Veröffentlichung von 1965 jedoch selbst als „Verfahren der geringsten Widersprüche“.^[63] Hierbei wird davon ausgegangen, dass beim Aufprall zweier Partikel mit hoher kinetischer Energie am Berührungspunkt starke Deformationen des Materials und hohe Anregungszustände entstehen. Dies soll in einem hoch angeregtem submikroskopischem „Plasma“ resultieren. Die Lebenszeit dieses „Plasmas“ liegt dabei im Bereich von 10^{-7} s und führt unverzüglich zu chemischen Reaktionen. Im Anschluss soll das Plasma wieder in den Ausgangszustand zurückkehren.^[63] Neben dem angeregten Plasma entstehen lokal zusätzlich Temperaturen über 1000 °C, welche leicht verzögert im Zeitraum von 10^{-4} s zusätzlich zu Reaktionen führen.^[54, 64, 65] Die Reaktionen sollen dabei direkt an der Kontaktfläche oder im „Plasma“ erfolgen können. Bei organischen und metall-organischen Reaktionen müsste es bei den postulierten Bedingungen der Hot-Spot-Theorie und des Magma-Plasma-Modells überwiegend zu Zersetzungen statt zu Reaktionen kommen. Da dies augenscheinlich nicht passiert, wurde nach weiteren Erklärungsansätzen geforscht.^[60, 63, 64]

Das Pseudo-Fluid-Modell

Aktuelle Studien, bei denen *ex situ* Analytik verwendet wird, zeigen, dass einige Reaktionen in einer Kugelmühle durch klassische Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze erster und zweiter Ordnung beschrieben werden können.^[66-69] So zeigten Ma *et al.* anhand der Reaktion von Zinkoxid mit Imidazol mittels *ex situ* Raman Spektroskopie, dass die Bildung der Zink-Diimidazolverbindung nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung verläuft.^[69] Durch dieses Verhalten, analog zu Reaktionen in flüssiger Phase, werden diese oftmals auch als „pseudo-Fluid“ beschrieben. Die Durchmischung der Reaktanden bzw. des Pulvers durch die Kugeln ist nach diesem Modell eine Hauptaufgabe des Mahlvorgangs.^[60] Der geschwindigkeitsbestimmende Parameter ist hierbei die Frequenz der reaktiven Kollisionen zwischen den Partikeln. Während die Temperatur innerhalb des Mahlgefäßes mit steigender Mahlggeschwindigkeit ebenfalls ansteigt, hat diese nur einen geringen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit während des Mahlvorgangs.^[70]

Der quantenchemische Ansatz

Der quantenchemische Ansatz beschreibt den Einfluss der einwirkenden Kraft während einer Reaktion auf molekularer Ebene. Wirkt eine mechanische Kraft auf ein Molekül, wird dessen Vibrationsenergie zwischen den Atomen angehoben und dadurch aus dem Gleichgewicht gebracht. Die

Aktivierungsenergie einer Reaktion wird dabei durch eine „(externe) Kraft-modifizierte“ Aktivierungsenergie ersetzt. Dieser instabile Zustand, welcher im Femtosekundenbereich vorliegt, führt entweder zu einer Bindungsspaltung oder einer Energiedissipation an die Umgebung. Dies ist eine weitere Erklärung für stattfindende Reaktionen bei mechanischen Vorgängen.^[71] Des Weiteren konnte anhand der mechanochemischen Ringöffnung von Cyclobutadien durch intrinsische Reaktionskalkulationen gezeigt werden, dass mechanische Kräfte den entstehenden Übergangszustand der Reaktion hin zum Produkt begünstigen und dadurch die Aktivierungsenergie senken.^[72] Insgesamt ist eine Beschreibung der Mechanochemie mittels quantenchemischen Ansätzen jedoch sehr schwierig sowie zeitaufwändig und bisher wenig erforscht. Grund hierfür sind die bisher vorgestellten Ansätze, die verschiedene Zeit – und Längenskalen für einen quantenchemischen Ansatz liefern.^[73]

2.3.2. Mechanochemische Reaktoren

Im Rahmen der mechanochemischen Reaktionstechnik hat sich eine Vielzahl an möglichen Ausführungen etabliert, wovon die meisten Mühlen in verschiedenen Formen und Größen erhältlich sind. Die chemischen Reaktionen werden dabei durch Schlag-, - Druck – und Prallprozesse sowie durch Scherung ausgelöst. Dabei gibt es zwei Arten der Versuchsdurchführung, eine ohne Lösungsmittel und eine als *Liquid Assisted Grinding* (LAG) bekannte Methode mit Lösungsmittel. Generell wird zwischen Mühlen mit freibeweglichen Mahlkörpern und Mühlen mit integriertem Mahlwerkzeug, wie Rotoren, Messern und Schnecken, unterschieden.^[60] Durch die starke mechanische Beanspruchung werden hierbei abriebsfeste Materialien wie Stahl, Zirkoniumdioxid, Achat und Wolframcarbid verwendet. Eine Übersicht der mechanochemischen Reaktoren ist in Abbildung 7 dargestellt.

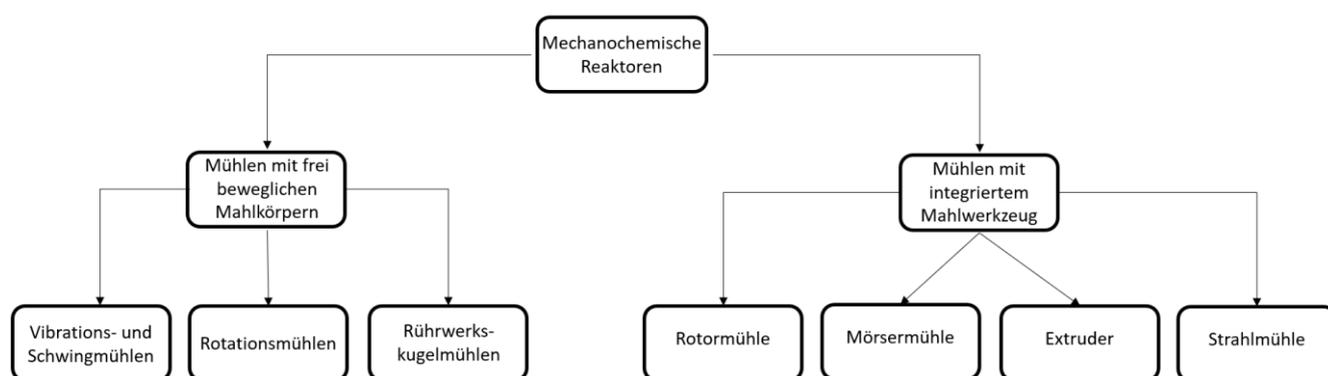


Abbildung 7: Übersicht der mechanochemischen Reaktoren.

Zur Klasse der Mühlen mit frei beweglichen Mahlkörpern, auch Mahlkörpermühlen genannt, gehören Vibrations- bzw. Schwingmühlen, Rotationsmühlen und Rührwerkskugelmühlen.^[60] Gemeinsam ist allen Mahlkörpermühlen, dass dem Mahlgefäß Kugeln, Stäbe oder Zylinder hinzugefügt und durch eine externe Krafteinwirkung in Bewegung gesetzt werden. Typischerweise kommt es dabei zur rein

mechanischen Zerkleinerung des eingesetzten Materials als auch zu chemischen Reaktionen. Zu den Mühlen mit integriertem Mahlwerkzeug gehören Rotormühlen, Extruder und Strahlmühlen.^[60]

Vibrations- bzw. Schwingmühlen sind zu 70-80 % mit Mahlkörpern gefüllt und führen horizontale, vertikale, elliptische oder kreisbogenförmige Schwingungen durch. Industriell wird dabei mit Frequenzen von 16-19 Hz gearbeitet, im Labor mit Frequenzen bis zu 50 Hz.^[60] In der Praxis ist diese Mühlenart leicht skalierbar und besitzt einen geringeren Energieverbrauch als die im Folgenden vorgestellten Rotationsmühlen. Der Energieeintrag erfolgt hierbei großteils über Stöße zwischen den Mahlkörpern als auch zwischen Mahlkörper und Gefäßwand und nicht über Scherkräfte.^[74]

Rotationsmühlen besitzen typischerweise eine feste Drehachse, um die rotiert wird. Je nach Energieeintrag führt dies zu einer Kaskadenbewegung, bei der fast ausschließlich Reibungskräfte auf das Material wirken. Bei höherem Energieeintrag überwinden die Mahlkörper die Schwerkraft und heben kurzzeitig ab, beim Abfallen der Mahlkörper wirken durch den Aufprall vorwiegend Schlagkräfte. Wird eine kritische Drehzahl überschritten, werden die Kugeln durch die hohen Fliehkräfte an der Gefäßwand gehalten und es findet keine Vermahlung statt.^[60, 75] Mögliche Ausführungen der Rotationsmühlen sind horizontal und vertikal gelagerte Rotationsmühlen sowie die Planetenkugelmühle. Da diese Arbeit auf einer Planetenkugelmühle und deren guter Reproduzierbarkeit und des hohen Energieeintrags basiert, wird diese im folgenden Kapitel separat vorgestellt.

Eine weitere Klasse stellen die Rührwerkskugelmühlen, sogenannte Attritoren, dar. Diese sind ein Hybrid aus Mahlkörpermühle und Mühle mit integriertem Werkzeug. In einem fixierten Mahlgefäß wird ein Rührer, meist ein Zylinder, rotiert, welcher wiederum Mahlkugeln antreibt. Der Vorteil von Attritoren ist der geringere Energiebedarf, da lediglich die Mahlkörper und das Mahlmedium bewegt werden. Durch die radiale Bewegung der Rührblätter bei Attritoren kommt es zu einem Geschwindigkeitsgradienten entlang des Rotorblattes, wobei die Geschwindigkeit Richtung Gefäßwand zunimmt.^[76] Weiterhin ist das Upscaling von Attritoren leicht durchzuführen.^[60]

Die Rotormühle, als erste hier vorgestellte Mühle mit integriertem Mahlwerkzeug, dient vornehmlich der Vorzerkleinerung von Materialien und wird nicht zu Reaktionszwecken verwendet.^[60] In ihrer typischen Form besitzen Rotormühlen plattenförmige Werkzeuge auf die, über einen Zulauf von oben, das zu zerkleinernde Material gegeben wird.^[77] Dies ist ein kontinuierlicher Prozess, bei dem die Zerkleinerung durch den Aufprall auf die Rotorblätter und anschließend durch die Kollisionen zwischen den Partikeln stattfindet.^[77] Das Mahlen und Zerkleinern in einer Mörsermühle hingegen kann zu chemischen Reaktionen führen und wird meist im Batchbetrieb genutzt. Beim Zerkleinern zwischen Pistill und Mörser wirken vor allem Druck- und Reibungskräfte.^[60] Einige Vorteile hierbei sind reduzierte Sintertemperaturen, Phasentransformationen und die Produktion von nanokristallinen Materialien.^[78] Extruder hingegen werden im kontinuierlichen Betrieb eingesetzt und sind sowohl für Reaktionen von viskosen Flüssigkeiten als auch für Festphasenreaktionen, vor allem in der Polymerchemie, geeignet.^[79]
^{81]} Der Energieeintrag erfolgt über Scherkräfte, die durch die Drehbewegung der Extruderschnecke

hervorgerufen werden. Die Vorteile eines Extruders sind vor allem der gute Wärmetransport, die Kolbenströmungscharakteristik und das flexible Zugeben von Additiven während des Prozesses.^[79, 81] Eine weitere Mühlenart mit integriertem Mahlwerkzeug ist die Strahlmühle, welche in Abbildung 8 gezeigt ist.

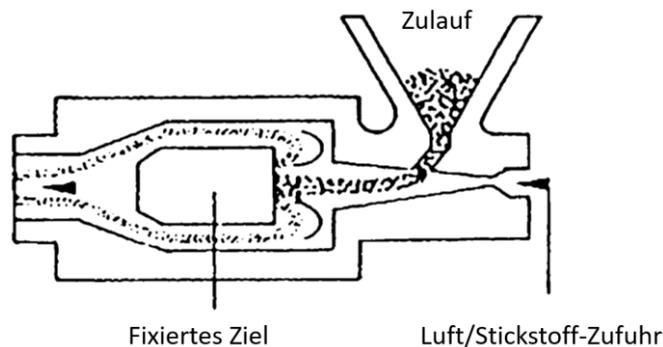


Abbildung 8: Darstellung einer Strahlmühle.^[82]

Die Energieübertragung erfolgt durch Beschleunigung der Partikel mit einem Gasstrahl mit sehr hoher Geschwindigkeit, je nach Anwendungsbereich wird mit Luft oder Stickstoff gearbeitet. Für die Zerkleinerung von Stoffen in der pharmazeutischen Industrie wird auf Stickstoff als Inertgas gesetzt.^[82] Strahlmühlen werden, wie Rotormühlen, fast ausschließlich für die Zerkleinerung von Partikeln eingesetzt. Ihr Vorteil besteht darin, besonders kleine Partikel kleiner $40\ \mu\text{m}$ mit einer engen Partikelgrößenverteilung herzustellen.^[82] Die Zerkleinerung erfolgt in einer Mahlkammer über den Aufprall auf ein fixiertes Ziel bei sehr hohen Geschwindigkeiten.^[60]

Das Liquid Assisted Grinding

Neben der lösungsmittelfreien Mechanochemie hat sich das Liquid Assisted Grinding als Reaktionsmethode etabliert. Hierbei wird zusätzlich zu den Edukten eine geringe Menge an Lösungsmittel vorgelegt, welche einen positiven Einfluss sowohl auf die Reaktionszeit als auch auf die Selektivität von Reaktionen haben kann.^[83, 84] Die Menge an eingesetztem Lösungsmittel liegt dabei meist im geringen Prozentbereich und weist dort ein Optimum auf. Sind die Mengen zu gering, kann das Lösungsmittel seine Wirkung nicht entfalten, ist der Anteil zu hoch wird die Anzahl der Kontakte zwischen den Edukten, welche essenziell für den Fortschritt einer mechanochemischen Reaktion sind, verringert.^[84] Zu beachten ist bei dieser Art der Reaktionsführung, dass es zu einer „Gummierung“ des Reaktionsgefäßes kommen kann. Diese hat einen geringen Massentransport zur Folge.^[83] Ebenfalls ist eine Verdampfung des eingesetzten Lösungsmittels möglich, sofern dessen Siedepunkt gering ist. Neben der Zugabe von Lösungsmitteln können Additive, wie geringe Salzmengen, einen starken Einfluss auf die Reaktion haben. Dieser signifikante Einfluss von geringen Additivmengen zeigt zudem die Anfälligkeit solcher Reaktionen gegenüber Verunreinigungen.^[85]

2.3.3. Die Planetenkugelmühle

Die Planetenkugelmühle wird im Detail erklärt, da sie in der vorliegenden Arbeit Anwendung findet. Ihren Namen hat die Planetenkugelmühle durch ihre planetenhaften Rotationsbewegungen des Mahlgefäßes, welche in Abbildung 9 dargestellt sind. Durch die bei der Rotation entstehenden starken Zentrifugalkräfte kommt es zu Kugelstößen an der Gefäßwand. Reaktionen in einer Planetenkugelmühle finden daher über den Energieeintrag von Prallkräften statt.^[86]

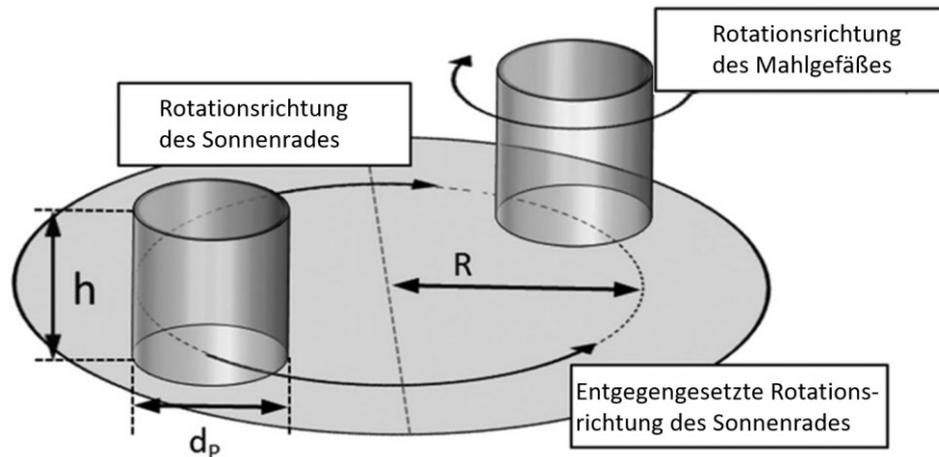


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Planetenkugelmühle mit eingezeichneten Rotationsrichtungen. Mahlgefäßhöhe h , Mahlgefäßdurchmesser d_p , Drehradius R .^[86]

Die auf einem Sonnenrad fixierten Mahlgefäße rotieren sowohl um die Achse des Sonnenrads als auch um die eigene Achse. Sonnenrad und Mahlgefäß können hierbei in gleicher Richtung oder entgegengesetzt rotieren. In Abbildung 9 ist eine Planetenkugelmühle mit zwei Mahlgefäßen abgebildet, typische Planetenkugelmühlen besitzen 1, 2 oder 4 Mahlgefäße. Bei Planetenkugelmühlen mit einem Mahlgefäß befindet sich anstatt eines zweiten Mahlbechers ein Gegengewicht auf der gegenüberliegenden Position.^[86]

Planetenkugelmühlen besitzen typischerweise eine gute Reproduzierbarkeit, einen sicheren Aufbau und kurze Reaktionszeiten. Zu beachten ist, dass dabei viele Parameter einen Einfluss auf den Prozess haben.^[86] Eine höhere Rotationsgeschwindigkeit führt zu oftmals höheren Ausbeuten und höherem Substratumsatz bei gleicher Mahldauer, was sowohl auf den höheren Energieeintrag als auch die höhere Stoßfrequenz zurückzuführen ist.^[86, 87] In einer ersten Näherung kann der Energieeintrag der Mahlkugel durch deren kinetische Energie (Gleichung 1) beschrieben werden.

$$E_{kin} = \frac{m \cdot v^2}{2} \quad (1)$$

Die kinetische Energie ist hierbei die Kraft, die bei jedem Kugelstoß abgegeben wird. Für den gesamten Energieeintrag hat zudem die Anzahl an Stößen einen entscheidenden Einfluss. Unter Berücksichtigung der Stoßfrequenz, welche sich proportional zur Geschwindigkeit der Mahlkugel verhält, ergibt sich eine Abhängigkeit des Energieeintrags dritter Ordnung.^[86]

$$E \propto v^3 \quad (2)$$

Wie bei klassischen chemischen Reaktionen besitzt die Mahl- bzw. Reaktionsdauer eine entscheidende Rolle. Eine längere Mahldauer führt zu einer höheren Anzahl an Stößen, welche zu Reaktionen führen können. Beispielsweise weist die Reaktion von substituierten Alkinen zur Gewinnung von substituierten Cyclooctatetraenen mit Nickelmahlkugeln nach einer Stunde eine Ausbeute von 54 % auf, wohingegen sie nach 16 Stunden 94 % beträgt.^[88] Typischerweise wird bei mechanochemischen Reaktionen eine Reaktionszeit zwischen 0.5 h und 4 h angesetzt.^[89] Zudem besitzt der Mahlkugelfüllungsgrad einen entscheidenden Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen. Ist dieser zu gering, kommt es zu weniger Stößen zwischen den Mahlkugeln untereinander als auch zwischen den Mahlkugeln und der Gefäßwand, was die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt. Ist der Füllungsgrad hingegen zu hoch, ist die Bewegungsfreiheit der Mahlkugeln stark eingeschränkt, wodurch sie ihre maximale Geschwindigkeit nicht erreichen. Dies wiederum verringert den Energieeintrag und somit die Reaktionsgeschwindigkeit. Je nach nötigem Energieeintrag pro Stoß kann zudem die Mahlkugelgröße variiert werden. Ist der nötige Energieeintrag für eine Reaktion geringer, reichen kleinere Mahlkugeln aus, die aufgrund ihrer höheren Anzahl bei gleichem Füllungsgrad mehr Stöße durchführen.^[86] Empirisch wurde ein optimaler Füllungsgrad bei ca. 30 % nachgewiesen.^[86, 90] Für den Füllungsgrad des Mahlgutes gibt es für chemische Reaktionen kein Optimum, da dieses je nach Reaktionstyp variiert. Wird hingegen der reine Zerkleinerungsprozess betrachtet, für den Planetenkugelmühlen zu Beginn konzipiert wurden, so liegt dieser ebenfalls im Bereich von 30 %.^[89]

2.3.4. Anwendungsbereiche der Mechanochemie

Die Mechanochemie umfasst ein breites Anwendungsspektrum mit verschiedensten Reaktionen. Mechanochemie ist hierbei ein Überbegriff für alle Reaktionen, die unter mechanischem Einfluss ablaufen. Wird dem System ein Katalysator zugesetzt, wird von Mechanokatalyse gesprochen. Am weitesten verbreitet ist die Mechanochemie für die Synthese von anorganischen Materialien. Typische Beispiele sind die Synthesen von Metalloxiden, -nitriden, -halogeniden und -sulfiden, welche Reaktionszeiten von bis zu einigen Tagen aufweisen.^[60] So synthetisierten Yang *et al.* aus Nickeloxid und α -Eisenoxid in einer achtstündigen Synthese nanopartikuläres magnetisches Nickelferrit (NiFe_2O_4), welches in magnetischen Fluiden eingesetzt werden kann.^[91] Neben den klassischen anorganischen

Synthesen gibt es immer mehr Beispiele für mechanochemisch durchgeführte organische Synthesen. Hierzu zählt die mit 97 % Ausbeute nahezu selektive Umsetzung von Vanillin mit Barbitursäure durch eine Knoevenagel-Kondensation, welche in einer Planetenkugelmühle durchgeführt wurde.^[92] Weiterhin werden C-C-Kupplungsreaktionen, wie auch Cycloadditionen und Hydrierreaktionen in mechanochemischen Reaktoren durchgeführt. Für C-C-Kupplungsreaktionen, wie die Sonogashira-Reaktion^[92], werden in der klassischen Synthese oft Co-Katalysatoren unter Schutzgasatmosphäre eingesetzt und die Reaktanden durchlaufen komplexe Reaktionszyklen. Dargestellt ist diese Reaktion in Abbildung 10.

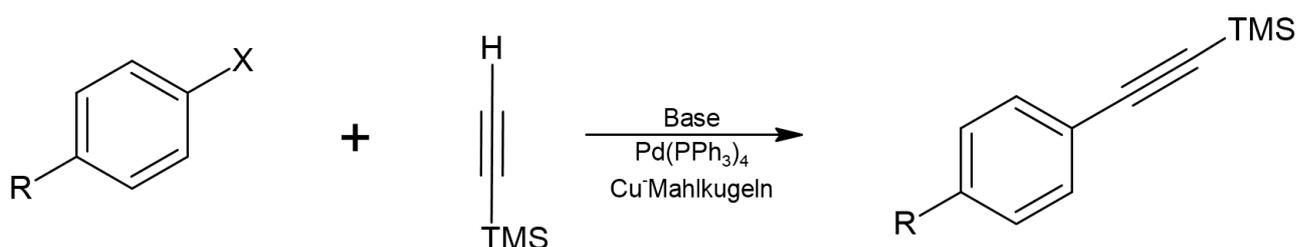


Abbildung 10: Reaktionsschema einer Sonogashira-Reaktion.

Mack *et al.* zeigten für diese Reaktion, dass die Synthese auch ohne Schutzgasatmosphäre mit Palladiumsalzen durchgeführt werden kann.^[92] Ebenfalls wurde in der Arbeitsgruppe von Mack erfolgreich eine Cycloaddition von Alkinen hin zu substituierten Cyclooctatetraenen durchgeführt. Die Synthese von trisubstituiertem Benzol, ausgehend von Propionsäureethylester, erfolgte mit Nickelpellets als Katalysator für 16 h in einer Schwingkugelmühle und lieferte je nach Bedingungen bis zu 94 % Umsatz.^[88] Weiterhin wurde 2018 von Schumacher *et al.* in einer Schwingmühle erfolgreich die Hydrierung von Stilben zu 1,2-Diphenylethan durchgeführt. Die Ausbeute nach 90 min bei 25 Hz mit Dimethylaminboran als Wasserstoffquelle betrug bei dieser Synthese 62 %.^[93] Die Einsatzgebiete der Mechanochemie gehen jedoch über die Grenzen der organischen und anorganischen Chemie hinaus und finden auch in der makromolekularen Chemie Anwendung. Beispiel hierfür ist die Polykondensation von substituierten Benzolen zu hochvernetzten Polyphenylen und die ringöffnende Polymerisation von Milchsäure zu Polymilchsäure.^[94, 95] Polyphenyl wird dabei ausgehend von 1,4-Dibromobenzol und 1,4-Phenyldiboronsäure mit Palladiumacetat als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base synthetisiert. Nach 30 min weist diese Reaktion mit Zirkonoxid-Mahlkugeln eine Ausbeute von 87 % mit einem Polymerisationsgrad bis zu 38 auf.^[95] Die ringöffnende Polymerisation von Milchsäure zu Polymilchsäure, als Beispiel für die Herstellung eines Polymers aus nachwachsenden Rohstoffen, wurde 2017 von Ohn *et al.* durchgeführt.^[94] Die Synthese ausgehend von Lactid, dem Dimer der Milchsäure, wurde mit Diazabicycloundecen als organischer Base und Benzylalkohol in einer 10 mL-Vibrationsmühle mit drei 7 mm Edelstahlkugeln bei 30 Hz durchgeführt. Nach 4 h ohne zusätzlichem Lösungsmittel betrug der Umsatz 79 % mit einem Molekulargewicht von 31800 g·mol⁻¹.^[94]

Neben den bisher vorgestellten vielseitigen Einsatzgebieten der Mechanochemie ist die Anwendung für das Aufbrechen lignocellulöser Strukturen durch die Aktivierung mittels mechanischer Kräfte vielversprechend und wird im folgenden Kapitel separat dargestellt.^[91]

2.3.5. Mechanokatalytische partielle Depolymerisation lignocellulöser Rohstoffe

In den letzten Jahren hat sich die Mechanochemie als geeignete Methode für den Aufschluss lignocellulöser Rohstoffe erwiesen.^[96-98] Besonders hervorzuheben ist, dass Cellulose wie auch lignocellulöse Rohstoffe nicht löslich und somit meist schwer zu verarbeiten sind, dieses Verfahren jedoch ohne Lösungsmittel auskommt.^[5] In einigen Fällen ermöglicht dieses lösungsmittelfreie Verfahren die Aktivierung von Substanzen, wie beispielsweise durch das Aufbrechen der teilkristallinen Struktur von Cellulose und Lignocellulose.^[91] Der Aufschluss dieser zwei Stoffklassen, welche leicht und in großen Mengen verfügbar sind, besitzt großes Potential als Prozess für nachwachsende Rohstoffe. Beim Verarbeiten von Lignocellulose mittels mechanokatalytischer partieller Depolymerisation entstehen Glycane, oligomere Hexosen (Glucane) und oligomere Pentosen (Xylane), sowie partiell depolymerisiertes Lignin.^[10, 11, 99] Dies wiederum ist ein Vorteil gegenüber vielen konventionellen Verfahren, bei denen statt der höherwertigen Glycane Einfachzucker gebildet werden. Des Weiteren konnte von Meine *et al.* gezeigt werden, dass Glucose unter den Aufschlussbedingungen der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose selbst oligomerisiert.^[97] Der Aufbau von Glycanen, ausgehend von Glucose, wiederum erschwert die Depolymerisation zu den Einfachzuckern, wodurch diese nur in kleinstmengen gebildet werden.^[97] Die Komplexität von Cellulose als Makromolekül wird somit weitestgehend beibehalten, ohne in die Grundbausteine gespalten zu werden. Dieser Sachverhalt, sowie das lösungsmittelfreie Arbeiten und die Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen entsprechen den zwölf Prinzipien Grüner Chemie.^[100] Das zugehörige Reaktionsschema der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation ist in Abbildung 11 dargestellt.

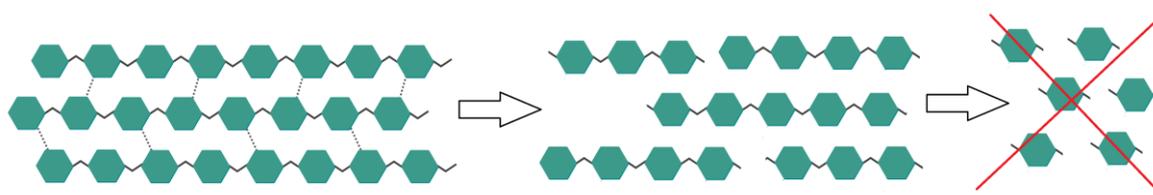


Abbildung 11: Mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose zu oligomeren Glycanen ohne die Bildung von Einfachzuckern.^[98]

2013 zeigten Meine *et al.* und Kleine *et al.* auf zwei verschiedene Arten, wie ein Aufschluss von (Ligno)cellulose bzw. Lignin funktionieren kann.^[97, 101] Meine *et al.* imprägnierten Cellulose und

Buchenholz mit verschiedenen festen und flüssigen anorganischen Säuren und setzten die imprägnierten Substanzen anschließend in einer Planetenkugelmühle zu wasserlöslichen Oligomeren um. Diese wurden in Wasser aufgenommen und anschließend im sauren Medium zu Einfachzuckern bzw. Furfural und HMF umgesetzt.^[97, 102] Besonders geeignet sind starke Säuren mit einem pK_s -Wert kleiner -1.8, wozu Salz- und Schwefelsäure zählen.^[97] In Abbildung 12 ist der Ablauf der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Lignocellulose mit Schwefelsäure dargestellt.

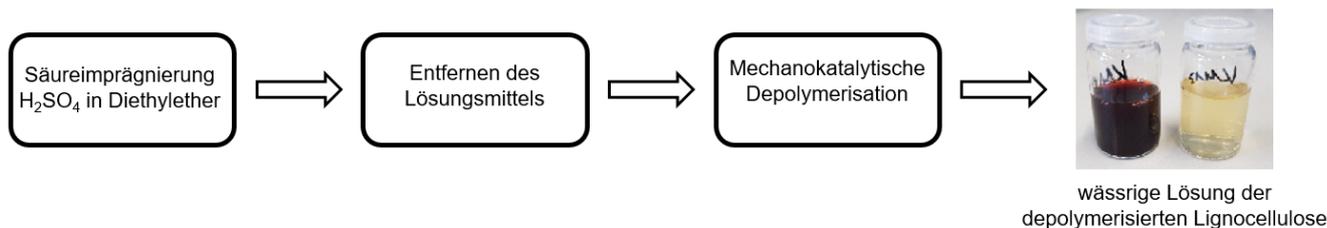


Abbildung 12: Schritte der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Lignocellulose.

Der Vorteil von Salzsäure als Katalysator besteht in der lösungsmittelfreien Imprägnierung der Substrate mit HCl in Gasform, wodurch der zusätzliche Schritt der Lösungsmittelabtrennung entfällt. Schwefelsäure hingegen benötigt aufgrund ihrer Säurestärke ein zusätzliches Lösungsmittel für die Imprägnierung und ist im Labor besser zu handhaben. Als Lösungsmittel für die Imprägnierung wird hier Diethylether verwendet. Neueste Studien zeigen, dass hochpolare Lösungsmittel mit Lewis-Base-Eigenschaften besonders geeignet für die Imprägnierung sind.^[103] Weitere Untersuchungen mit Salz- und Schwefelsäure zeigten, dass Salzsäure als Katalysator bei gleicher Reaktionszeit und einer Säurebelastung von 1 mmol pro Gramm Substrat Oligomere mit etwas größerem Molekulargewicht bildet. Die Anzahl der Monomereinheiten für Salzsäure als Katalysator beträgt 5-6, während es bei Schwefelsäure 4-5 sind.^[11] Da das Molekulargewicht des Produktes für die spätere Anwendung entscheidend ist, wird in neuesten Studien unter anderem an der Optimierung des Molekulargewichts geforscht.^[104-106] Eine weitere Möglichkeit für die Depolymerisation von Cellulose und Hemicellulose stellt der feste Katalysator Aquivion PW98 dar. 2023 wurde von Cantor *et al.* mit diesem perfluorierten Sulfonsäureionomer als Katalysator in einer Planetenkugelmühle erfolgreich Hemicellulose zu Oligomeren mit einem Polymerisationsgrad kleiner 14 hergestellt.^[107] In früheren Studien von Cantor *et al.* wurde die Depolymerisation von Cellulose mit gleichem Katalysator erfolgreich durchgeführt.^[108] Der Vorteil dieses festen Katalysators ist dessen Wiederverwendbarkeit und leichte Reinigung. Die Aktivität nach drei Verwendungszyklen fällt dabei je nach Kationenkonzentration der Probe teils stark ab. Dies führt, ausgehend von Hemicellulose aus Kiefernholz, zu einer sinkenden Oligomerausbeute von 67 % auf 38%.^[107] Hervorzuheben ist ebenfalls, dass neben den Bindungsspaltungen auch Bindungsknüpfungen stattfinden. Dies wurde mittels HSQC NMR durch die

Anwesenheit von α -1,6-glykosidischen Bindungen im Produkt nachgewiesen, welche neben den zu erwartenden β -1,4-glykosidischen Bindungen gebildet werden.^[96] Die α -1,6-glykosidischen Bindungen wiederum belegen das Vorliegen von verzweigten Oligomeren im Produkt. Diesen Sachverhalt machten sich Dornath *et al.* 2015 zu Nutze und zeigten, dass die Reaktionszeit hin zu oligomeren Zuckern durch Zugabe von Glucose gesenkt werden kann. Zurückzuführen ist dies auf eine direkt α -1,6 glycosidische Bindungsknüpfung nach Aufbrechen der kristallinen Strukturen, die die Reaktionszeit verlängern. Dies unterbindet eine erneute Ausbildung von kristallinen Strukturen.^[109] Kleine *et al.* zeigten die Depolymerisation von Lignin mit Natriumhydroxid und Natriumsulfat im basischen Milieu. Dabei wurde sowohl depolymerisiertes Lignin als auch depolymerisierte Cellulose nachgewiesen.^[101] Hieraus konnte eine wichtige Erkenntnis über den Reaktionsmechanismus gewonnen werden, da Lignin ein Radikalfänger ist. Durch die vergleichbaren Ergebnisse der Depolymerisation von Cellulose und Lignocellulose, kann ein radikalischer Mechanismus, welcher bei mechanochemischen Reaktionen auftreten kann, ausgeschlossen werden.^[11] Die Depolymerisation erfolgt somit rein säurekatalysiert. Zusätzlich zur verwendeten Säure kann die Temperatur einen erheblichen Einfluss auf das Produkt der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation haben. Übersteigt die Temperatur durch zu kurze Pausenzeiten während des Mahlprozesses 90 °C, kann im Falle von Lignocellulose eine Maillard-Reaktion auftreten, da diese geringe Mengen an Proteinen aufweisen kann.^[110] Weiterhin kann es ab 90 °C, ausgehend von gebildeten Einfachzuckern, durch Dehydratisierung dieser zur Bildung von Furfural und Hydroxymethylfurfural kommen.^[111, 112] Werden Temperaturen von 110-120 °C erreicht, beginnt unter Einfluss von Säure, ebenfalls unter Wasserabspaltung, zusätzlich die Pyrolyse von Cellulose.^[113, 114] Temperaturen größer 90 °C sind für die Synthese von Glycanen daher zu vermeiden. Neben der praktischen Durchführung der Versuche im Labormaßstab und deren Herausforderungen sind in Anbetracht eines möglichen Upscales die Kosten zu berücksichtigen. Da die benötigte elektrische Energie bei der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation der Kostentreiber ist, kann der Energiebedarf aus dieser berechnet werden.^[115] Der Energiebedarf für einen 90 %igen Umsatz von Cellulose zu wasserlöslichen Glycanen wurde 2015 von Kaufman Rechulski *et al.* in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit, der Substratmenge und der Mahldauer zu 3.4-21 kWh pro kg Substrat berechnet.^[116] Als Vergleich kann der Energiebedarf bei der Umsetzung von Cellulose zu Glycanen mit nicht-thermischem Plasma bei Atmosphärendruck von 6.4 kWh pro kg Substrat herangezogen werden, welcher im gleichen Bereich liegt.^[117] Der Energiebedarf für die Berechnung von Kaufman Rechulski *et al.* wurde für Ansätze von 2 g, 100 g bzw. 1000 g berechnet, wobei festgestellt wurde, dass der Energiebedarf mit zunehmender Ansatzgröße abnimmt.^[116] Für ein mögliches Upscale-Szenario kann beispielsweise eine Zementmühle und deren Energiebedarf für das Mahlen angenommen werden. Der Energiebedarf dieses kontinuierlichen Prozesses für das Mahlen von einer Tonne Zement beträgt 51.5 kWh·t⁻¹.^[118] Wird der Energiebedarf des Scale-Ups vom Labor- in den Industriemaßstab mit

den gegebenen Daten aus der Literatur^[116] extrapoliert, ist eine lineare Abnahme des Energiebedarfs auf der logarithmischen Skala in Abbildung 13 zu erkennen.

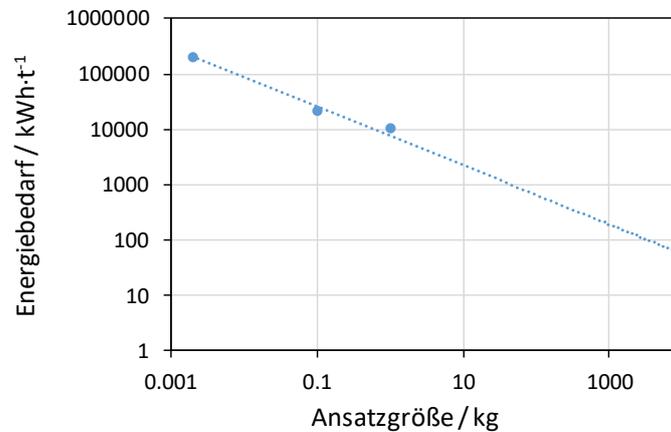


Abbildung 13: Energiebedarf bei zunehmender Ansatzgröße der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation. Die Datenpunkte sind der Literatur entnommen.^[116, 118]

Es ist zu erkennen, dass der Energiebedarf von einem 2 g über einen 100 g und 1000 g Maßstab hin zu einem fiktiven 10 t Maßstab in einer Zementmühle von 200000 kWh·t⁻¹ auf 51,5 kWh·t⁻¹ sinkt.^[116, 118] Mit einem Scale-Up kann die Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses deutlich gesteigert werden kann, wobei die Frage aussteht, ob eine Zementmühle o.ä. einen ausreichend hohen Energieeintrag besitzt.

2.3.6. Mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Chitin

Im Zuge dieser Arbeit sollen, ausgehend von lignocellulosischen Rohstoffen, Amin-funktionalisierte Glycane gewonnen werden. Neben der partiellen mechanokatalytischen Depolymerisation von lignocellulosischen Rohstoffen stellt die Verwendung des natürlich vorkommenden und bereits Stickstoff enthaltenden Makromoleküls Chitin eine vielversprechende Option dar. Dieses ist analog zu Glucose aufgebaut und besitzt einen Acetyl-geschützten Stickstoff in jeder Wiederholungseinheit, welcher durch eine anschließende Verseifung zur freien Amingruppe umgesetzt werden kann.^[119] Chitin wird jährlich in Mengen von etwa 100 Milliarden Tonnen in der Natur erzeugt und ist eines der am weitesten verbreiteten Makromoleküle.^[119, 120] Typischerweise kommt Chitin vor allem in den Exoskeletten von Insekten und den Schalen von Krustentieren vor.^[119, 120] Konventionell wird Chitin in verdünnten Säuren wie Salzsäure und Salpetersäure depolymerisiert, wobei die Depolymerisation bis hin zu den Monomeren abläuft.^[121, 122] Weiterhin ist eine enzymatische Depolymerisation hin zu den Monomeren möglich, diese wird aufgrund der geringen Produktivität und hohen Kosten jedoch nicht kommerziell verwendet.^[122] Mechanochemisch erfolgt die Depolymerisation hin zu Oligomeren und es werden nur geringe Mengen der Monomere gebildet.^[123, 124] Dargestellt sind die Monomere von Chitin,

N-Acetyl-D-Glucosamin, und dem durch Verseifung entstehendem Chitosan, D-Glucosamin, in Abbildung 14.

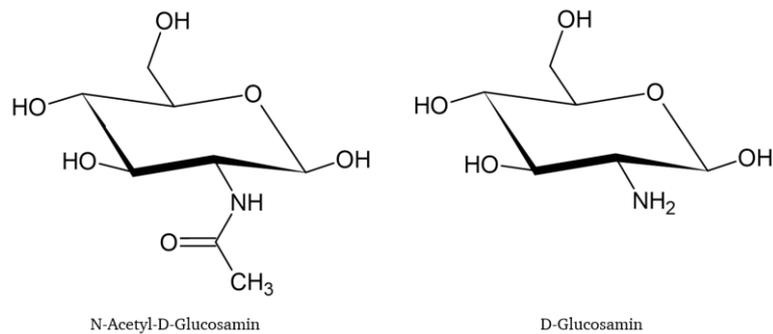


Abbildung 14: Darstellung der Monomereinheiten von Chitin (links) und Chitosan (rechts).

Verwendung finden Chitin- und Chitosanoligomere in den Bereichen Medizin, funktionalen Materialien, Landwirtschaft und Verpackungsmaterialien.^[124-126] Analog zu Cellulose weisen Chitin- und vor allem Chitosanoligomere, bedingt durch das reduzierte Molekulargewicht und die vielen Hydroxygruppen, eine gute Löslichkeit in Wasser auf.^[127, 128] Diese Eigenschaft ist für die spätere Verarbeitung von Vorteil. Die mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Chitin kann analog zu der von Cellulose sowohl mit einer Säure als auch mit einer Base durchgeführt werden. 2017 wurden von Chen *et al.* erfolgreich Versuche mit verschiedenen Basen wie Bariumhydroxid, Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid durchgeführt. Ziel dieser Versuche war eine einstufige partielle Depolymerisation hin zu Chitosanoligomeren. Hierzu wurden gleiche Mengen an Substrat und entsprechender Base in einer Schwingkugelmühle gemahlen, wodurch von Mechanochemie und nicht Mechanokatalyse zu sprechen ist. Natriumhydroxid erwies sich dabei als geeignete Base für die partielle Depolymerisation, es werden Oligomere mit einem Molekulargewicht von 8.5 kDa gebildet.^[119] Die Abspaltung der Acetylgruppe hingegen ist mit 39 % bis 79 % jedoch nicht selektiv.^[119] Für die partielle mechanokatalytische Depolymerisation mit einer Säure ist Schwefelsäure als Katalysator geeignet. Wird Chitin mit 11 % Schwefelsäure imprägniert und anschließend für 6 Stunden bei 500 rpm in einer Planetenkugelmühle gemahlen, entsteht zu 4.7 % das Monomer und Großteils Chitinoligomere.^[129] Diese weisen beim Lösen von 406 mg Produkt in 40 mL Wasser eine Löslichkeit von 99.8 % auf.^[129] Ausgehend von Shrimpschalenabfällen, bestehend aus 40.6 % CaCO₃, 28.7 % Protein und 30.7 % Chitin, wurden 2020 von Ma *et al.* monomere Glucosamine hergestellt.^[130] Die mittels mechanokatalytischer partieller Depolymerisation erhaltenen Oligomere wurden dabei anschließend enzymatisch zu Glucosaminen umgesetzt.

Neueste Untersuchungen von Kobayashi *et al.* zeigen, dass Chitinoligomere auch mit einer leicht sauren Aktivkohle synthetisiert werden können.^[123] Hierbei wurde eine Planetenkugelmühle bei 500 rpm mit

einer Reaktionszeit von 12 Stunden und Zyklen von je 10 min Mahlen und 10 min Kühlen verwendet.^[123]

2.4. Aminierung von Alkoholen und Cellulose

Die Synthese von Wertprodukten durch Aminierung von biomassebasierten Alkoholen und Cellulose stellt ein breites Feld dar und wird als Strategie zum Ersetzen von fossilen Rohstoffen angesehen. Besonders in der Kunststoffindustrie zur Herstellung von Polyamiden, Polyimiden und Polyurethanen besitzen Amin-funktionalisierte Substanzen ein breites Anwendungsspektrum mit großer jährlicher Produktionsleistung.^[131] In dieser Arbeit sollen Glycane, mit dem Ziel einer möglichen Anwendung in Epoxidharzen, an deren Wiederholungseinheit aminiert werden. Für eine Aminierung an der Wiederholungseinheit sind, im Vergleich zu endständigen Aminierungen, jedoch keine Syntheserouten bekannt. Von den aminierten Glycanen wird aufgrund ihres Molekulargewichts und der hohen Anzahl an funktionellen Gruppen eine starke Quervernetzung innerhalb des Epoxidharzes erwartet. Glycane können aufgrund ihrer Löslichkeit und ihres hohen Molekulargewichts als Schnittstelle zwischen löslichen Alkoholen und hochmolekularer unlöslicher Cellulose angesehen werden. Die Herausforderung der Aminierung besteht in einer Vielzahl an möglichen Nebenreaktionen, hierzu zählen je nach Reaktionsbedingungen die Kettenspaltung, die Hydrierung und die Hydrogenolyse. In den folgenden zwei Kapiteln wird sowohl die heterogen-katalysierte Aminierung von Alkoholen als auch die Aminierung von Cellulose aufgezeigt, welche als Referenzen für die in dieser Thesis behandelte Aminierung von Glycanen angesehen werden können.

2.4.1. Heterogen-katalysierte Aminierung von Alkoholen

Die heterogen-katalysierte Aminierung von Alkoholen besitzt ein breites Anwendungsspektrum für eine Vielzahl an Alkoholen. Als Ausgangsstoff seien aus dieser Vielzahl an möglichen Substraten 1,6-Hexandiol und ein bicyclisches Isohexid genannt. Diese können nach deren Funktionalisierung als Monomerbausteine in Kunststoffen eingesetzt werden. Der bekannteste Kunststoff dieser Stoffgruppe ist Nylon 6,6, welches aus Adipinsäure, einer Dicarbonsäure, und Hexamethyldiamin gebildet wird.^[131, 132]

Für die direkte heterogen-katalysierte Aminierung von Alkoholen werden meist Übergangsmetalle als Katalysator verwendet. Am häufigsten werden hierbei Ruthenium, Palladium und Platin geträgerte Katalysatoren wie Ruthenium auf Kohle eingesetzt.^[133-139] Zugrunde liegt der Reaktion der in Abbildung 15 dargestellte „Hydrogen-Borrowing“ Mechanismus.^[134]

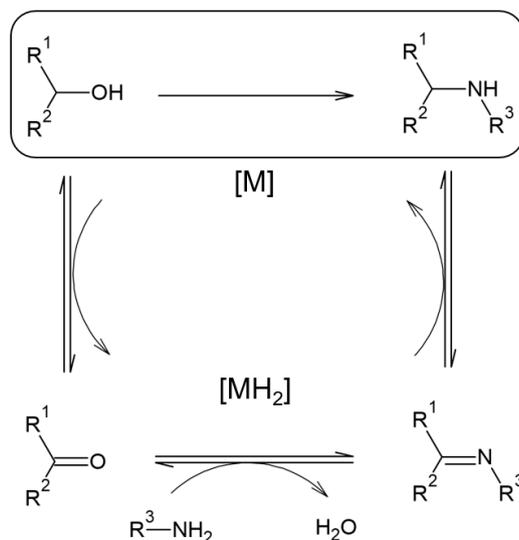


Abbildung 15: Darstellung des „Hydrogen-Borrowing“ Mechanismus.

Im ersten Schritt des Mechanismus wird der Alkohol zum entsprechenden Carbonyl oxidiert, wobei der freiwerdende Wasserstoff an die Katalysatoroberfläche gebunden wird. Anschließend kondensiert das gebildete Carbonyl mit einem Amin zum entsprechenden Imin. Im letzten Schritt wird der an der Katalysatoroberfläche gebundene Wasserstoff an das Imin angelagert, wodurch das Amin gebildet und der Katalysator wieder in seine ursprüngliche Form überführt wird.^[134]

Die Synthese unter Wasserstoffatmosphäre erfolgt ausgehend von 1,6-Hexandiol mit Ammoniak als Aminquelle. Hierbei werden als Produkte neben Hexamethyldiamin auch 6-Amino-1-Hexanol und Azepan gebildet. Aus einer Vielzahl von Katalysatoren besitzt Ruthenium, geträgert auf Aluminiumoxid (Ru/Al₂O₃) und Aktivkohle (Ru/C) die höchste Ausbeute an Hexamethyldiamin.^[131, 137] Mit Ru/Al₂O₃ als Katalysator beträgt die Ausbeute an Hexamethyldiamin in *tert*-Butanol als Lösungsmittel und 10 bar Wasserstoff sowie 150 bar Ammoniak bei 220 °C 38.4 %.^[140] Wird wie 2022 von Gupta *et al.* Ru/C als Katalysator verwendet, wird bei 190 °C in einer wässrigen Ammoniaklösung und 25 bar Wasserstoffatmosphäre eine Ausbeute von 15 % erzielt.^[137]

Für Isohexid als Ausgangsstoff sind zwei Syntheserouten bekannt. Eine verläuft nach dem „Hydrogen-Borrowing“ Mechanismus und eine über ein tosyliertes Zwischenprodukt. 2017 wurde von Niemeier *et al.* mit Ru/C als Katalysator unter 10 bar Wasserstoffatmosphäre in wässrigem Ammoniak nach 25 Stunden Reaktionszeit bei 170 °C eine Ausbeute des Diamins von etwa 18 % erzielt.^[133, 136, 141] Weiterhin ist eine Synthese des Diamins über ein tosyliertes Zwischenprodukt möglich, wodurch Nebenreaktionen unterdrückt werden und die Selektivität gesteigert wird. Diese Syntheseroute ist in Abbildung 16 dargestellt.

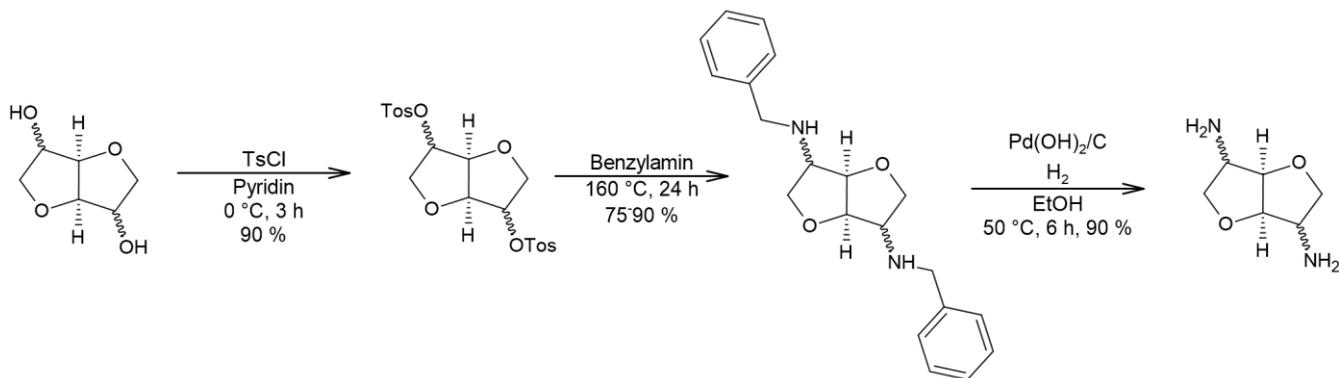


Abbildung 16: Synthese von Dideoxy-Isohexiddiamin.

Hierbei werden die zwei Hydroxylgruppen bei 90 °C mit Tosylchlorid in Pyridin geschützt und das Zwischenprodukt anschließend mit Benzylamin bei 160 °C zum benzylgeschützten Diamin umgesetzt. Im letzten Schritt erfolgt eine Hydrierung des benzylgeschützten Diamins mit Palladiumhydroxid auf Kohle als Katalysator bei 50 °C und 10 bar Wasserstoff, wodurch das Diamin mit einer Ausbeute von 90 % gebildet wird.^[142] Die Gesamtausbeute an Diamin ausgehend von Isosorbid über diese Route beträgt zwischen 60 % und 72 %.^[142] Zusammengefasst sind die dargestellten Aminierungen in Tabelle 1.

Tabelle 1: Zusammenfassung der dargestellten Aminierungen.

Substrat	Aminierungsreagenz	Katalysator	T / °C	p / bar	Ausbeute / %
1,6-Hexandiol	NH ₃	Ru/Al ₂ O ₃	220	10 (H ₂) 150 (NH ₃)	38.4
1,6-Hexandiol	NH ₃	Ru/C	190	25 (H ₂)	15
Isohexid	NH ₃	Ru/C	170	10 (H ₂)	18
Isohexid	1. Tosylchlorid	-	0	-	60-72
	2. Benzylamin	-	160	-	
	-	Pd(OH) ₂ /C	50	10 (H ₂)	

2.4.2. Aminierung von Cellulose

Die Funktionalisierung von Cellulose stellt aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in konventionellen Lösungsmitteln eine Herausforderung dar und ist nicht mit der Aminierung von kurzkettigen Alkoholen zu vergleichen.^[143, 144]

Allgemein wird bei der Funktionalisierung von Cellulose zwischen einer Funktionalisierung der Wiederholungseinheiten und einer Funktionalisierung des reduzierenden Kettenendes unterschieden.^[144-147] Das reduzierende Kettenende eines Cellulosemoleküls kann, wie in Abbildung 17

dargestellt, als Halbacetal oder als offenkettiger Aldehyd vorliegen.^[147, 148] Der offenkettige Aldehyd ist reaktiver und somit leichter zu funktionalisieren.

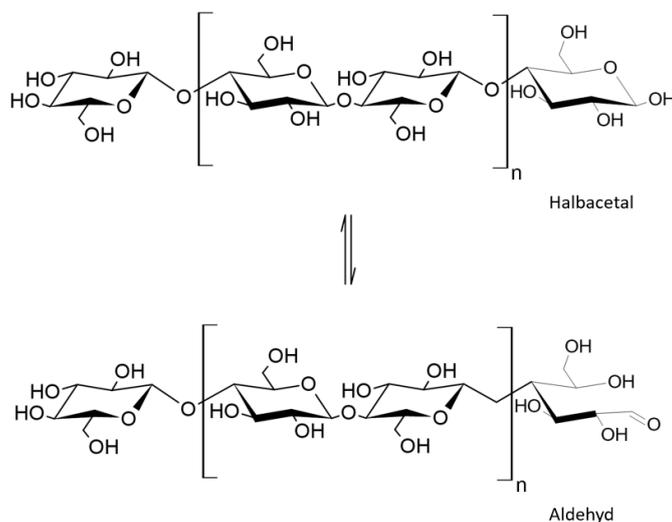


Abbildung 17: Darstellung des Gleichgewichts zwischen Halbacetal und offenkettigem Aldehyd des reduzierenden Endes von Cellulose.

Im Zuge dieser Arbeit soll eine Aminierung der Wiederholungseinheiten durchgeführt werden. Dies führt zum Eintrag vieler Amingruppen, welche für die spätere Anwendung in Epoxidharzen notwendig sind. Hierzu müssen die Cellulose bzw. die Glycane zunächst in Lösung gebracht werden. Als geeignetes System hat sich Lithiumchlorid (LiCl)/Dimethylacetamid (DMAc) etabliert.^[143, 149-152] Durch die Verwendung dieses Systems werden die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Cellulose durch die Wechselwirkung mit LiCl und DMAc abgeschwächt und Cellulose geht in Lösung.^[143] Anschließend kann die gelöste Cellulose funktionalisiert werden. Dieser Schritt erfolgt typischerweise über ein tosyliertes Zwischenprodukt. 2014 lösten Heinze *et al.* Cellulose bei 120 °C zunächst in LiCl/DMAc. Die Tosylierung erfolgt darauf bei 8 °C für 24 Stunden mit Tosylchlorid und Triethylamin als Base.^[152] Im letzten Schritt wurde die Aminierung über eine nukleophile Substitution der Tosylgruppe durch Ethylendiamin bei 100 °C für 6 Stunden ohne zusätzliches Lösungsmittel durchgeführt.^[152] Die zweistufige Synthese wird in Abbildung 18 gezeigt.

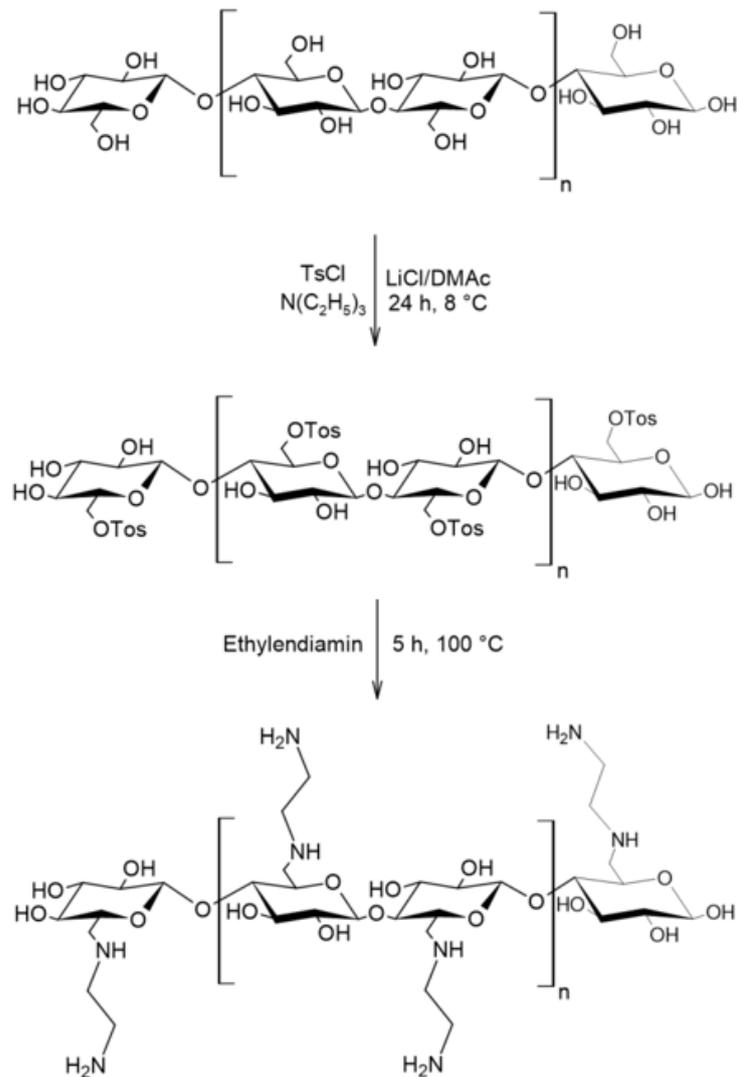


Abbildung 18: Tosylierung von Cellulose mit anschließender Aminierung durch Substitution mit Ethylendiamin.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Ammoniak als Aminierungsmittel, was von Liu *et al.* gezeigt wurde.^[151] Die Aminierung wurde in einem Autoklaven bei Temperaturen zwischen 50 °C und 125 °C für 18 Stunden durchgeführt. Höhere Temperaturen führten dabei zu einer vollständigen Substitution. Die Tosylierung der Cellulose von Liu *et al.* erfolgte analog der von Heinze *et al.*, die Aminierung ausgehend der tosylierten Cellulose wird in Abbildung 19 gezeigt.^[151, 152]

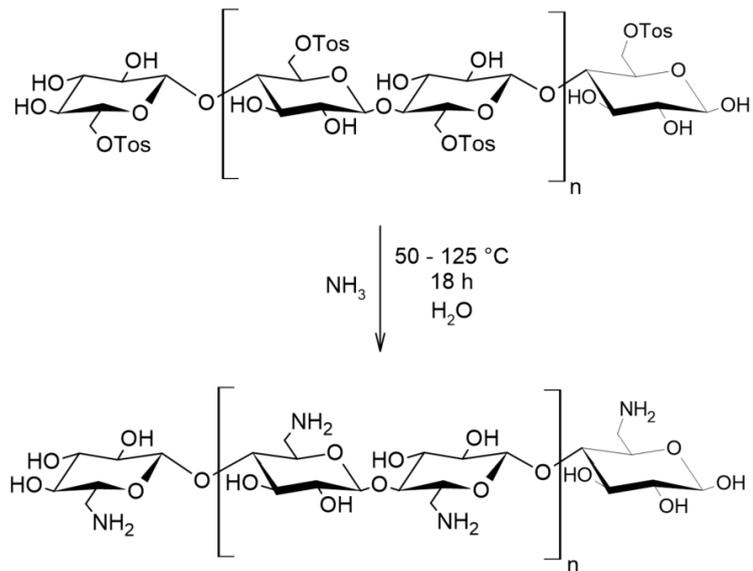


Abbildung 19: Aminierung der tosylierten Cellulose mit Ammoniak.

Ausgehend von den Vorarbeiten von Niemeier *et al.* soll eine Übertragung der Aminierung von Zuckeralkoholen auf die Glycane untersucht werden. Als Alternativen sollen die in diesem Kapitel dargestellten Aminierungen von Cellulose dienen.

3. Experimentalteil

3.1. Verwendete Chemikalien

In Tabelle 2 sind alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Biomassen aufgelistet.

Tabelle 2: Auflistung der verwendeten Chemikalien und Biomassen.

Substanz	Hersteller	Artikelnummer	Reinheit
Ammoniakalische Lösung	Roth	CP17.2	30 %
Apfeltrester	Herbstreith & Fox GmbH & Co. KG Pektin Fabriken	Herbavital F12 2011_0530	
L(+)-Arabinose	Roth	5118.1	99 %
Chlorotrimethylsilan	Sigma-Aldrich	92361-100ML	98 %
D-Cellobiose	Roth	5480.2	98 %
α -Cellulose	Sigma-Aldrich	C8002-1KG	
Chitin aus Garnelenschalen	Sigma-Aldrich	C7170-100g	100 %
Deuteriumoxid	Sigma-Aldrich	151882	99.9 %
Diethylether	Sigma-Aldrich	24004-2.5L-M	≥ 99.5 %
Dimethylacetamid	Sigma-Aldrich	185884	99 %
Dimethylsulfoxid	SIAL	1.16743	99 %
Dimethylsulfoxid-d ₆	Deutero	00905-10mL	99.8 %
Dodecan	Sigma-Aldrich	D221104	> 99 %
Essigsäure	Roth	3738	100 %
Ethylendiamin	Sigma-Aldrich	E1521-250ML	> 99 %
D(+)-Glucose	Roth	X997.2	97 %
D(+)-Galactose	Sigma Aldrich	D0625-100g	98 %
Glycane aus Apfeltrester	Fraunhofer IWKS	Atc-He-2	86 %
Kakaoschalen	August Strock KG	2004_0151	
Lithiumchlorid	Roth	6698.2	≥ 99 %
D(+)-Mannose	Merck KGaA	1.05388.0025	98 %
N-Methyl-N-Trimethylsilyl-trifluoroacetamid	Sigma-Aldrich	69479-5ML	> 98.5 %
Oxalsäure Dihydrat	SIAL	247537-100G	99 %
10 % Pd/C	Sigma Aldrich	520829-10g	
10 % Pt/C	Heraeus	01344	
Pyridin	FLUKA	82703-250ML	99 %

Substanz	Hersteller	Artikelnummer	Reinheit
Rübenschntzel	Südzucker AG	201817542	
5 % Ru/C	Sigma-Aldrich	206180-100g	
Schwefelsäure	Alfa Aesar	45596	72 %
Schwefelsäure	Roth	4623.5	96 %
para-Toluolsulfonsäurechlorid	Sigma-Aldrich	240877-100g	≥ 99 %
Triethylamin	Sigma-Aldrich	90340-250ML	≥ 99.5 %
2,4,6-Trinitrobenzolsulfonsäure	Sigma-Aldrich	P2297-10ML	5 % in H ₂ O
Weizenstroh	Louven-shop	02063	
D(+)-Xylose	Roth	5537.1	99

3.2. Zusammensetzungsbestimmung der verwendeten Biomassen nach den *National Renewable Energy Laboratory* Vorschriften

Die Zusammensetzungsbestimmung nach den *National Renewable Energy Laboratory* Vorschriften wird jeweils mindestens zweifach durchgeführt. Anhand dieser Vorschriften werden die festen Anteile^[153], der Aschegehalt^[154], die Extrakte^[155], die strukturegebundenen Kohlenhydrate und der Ligningehalt bestimmt^[156].

Bestimmung des Feststoffanteils in Biomasse

Die Wiegegefäße werden bei $105 \pm 3 \text{ °C}$ in einem Trockenofen für mindestens vier Stunden vorgetrocknet und darauf in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend werden 0.5 g bis 2 g der Probe auf 0.1 mg genau eingewogen und das Gewicht notiert. Die Probe wird bei $105 \pm 3 \text{ °C}$ für mindestens vier Stunden im Trockenofen platziert. Danach wird die Probe in einem Exsikkator auf Raumtemperatur gekühlt, das Gewicht auf 0.1 mg genau gewogen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Gewichtskonstanz ist definiert als eine Abweichung des Gewichts von $\pm 0.1 \text{ %}$ nach erneutem Erhitzen der Probe für eine Stunde.^[153]

Bestimmung des Aschegehaltes in Biomasse

Diese Methode beschreibt die Bestimmung des Aschegehaltes nach der Verbrennung des zuvor nach „Bestimmung des Feststoffanteils in Biomasse“ getrockneten Substrates bei 550 °C bis 600 °C .

Die benötigten Porzellantiegel werden für mindestens vier Stunden in einem Muffelofen bei $575 \pm 25 \text{ °C}$ ausgeheizt. Darauf werden die Tiegel in einem Exsikkator für 30 min auf Raumtemperatur gekühlt und das Gewicht notiert. Der Trockenvorgang wird fortgesetzt bis ein konstantes Gewicht der Porzellantiegel

erreicht wird. Die Gewichtskonstanz ist definiert als eine Gewichtsänderung kleiner ± 0.3 mg nach einer Stunde Erhitzen bei 575 ± 25 °C. Nach Erreichen der Gewichtskonstanz werden 0.5 g bis 2 g Biomasse in den tarierten Tiegel eingewogen und die Einwaage notiert. Anschließend wird die Probe für 24 ± 6 h auf 575 ± 25 °C erhitzt und für 30 min in einem Exsikkator gekühlt. Die Verbrennung wird bis zur Gewichtskonstanz fortgeführt.^[154]

Bestimmung der Extrakte in Biomasse

Parallel zur „Bestimmung der Extrakte in Biomasse“ wird die „Bestimmung des Feststoffanteils in Biomasse“ durchgeführt, um Fehler durch Veränderung der Feuchtigkeit auszuschließen.^[155]

Die Bestimmung der Extrakte erfolgt mit einer Soxhlet-Extraktion. 2 g bis 10 g der Probe werden in eine tarierte Extraktionshülse eingewogen und 190 mL deionisiertes Wasser in einen Auffangkolben vorgelegt. Die Probe wird für 24 h mit 5-6 Refluxzyklen pro Stunde extrahiert. Im nächsten Schritt wird mit 190 mL Ethanol für 16-24 h mit 6-10 Refluxzyklen pro Stunde extrahiert.^[155] Nach beiden Extraktionen wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer (IKA RV3 eco) abgezogen und darauf für 24 h bei 40 °C unter Vakuum getrocknet.

Bestimmung der strukturebenen Kohlenhydrate und Lignin in Biomasse

Diese Methode wird nach der „Bestimmung der Extrakte in Biomasse“ durchgeführt. Gleichzeitig wird die „Bestimmung des Feststoffanteils in Biomasse“ durchgeführt, um Fehler durch Veränderung der Feuchtigkeit auszuschließen.^[156]

Eine geeignete Anzahl Glasfiltertiegel wird für mindestens vier Stunden in einen Muffelofen bei 575 °C ausgeheizt. Anschließend werden die Glasfiltertiegel für 30 min im Exsikkator abgekühlt und gewogen. Für die Hydrolyse werden 300 mg der Probe in ein tariertes druckfestes Rohr mit Verschluss eingewogen. 3.00 mL 72 %ige Schwefelsäure werden zugegeben und mit einem Teflon-Rührfisch eine Minute lang gerührt. Nach dem Mischen wird das Reaktionsgefäß für 60 min in ein 30 °C warmes Wasserbad gestellt, wobei es alle 5-10 min gerührt wird, ohne es aus dem Wasserbad zu nehmen. Anschließend wird die Schwefelsäure durch Zugabe von 84 mL deionisiertem Wasser auf eine Konzentration von 4 % verdünnt. Die Probe wird gemischt, um eine Trennung zwischen den Säureschichten mit hoher und niedriger Konzentration auszuschließen. Das Druckrohr wird nun für eine Stunde bei 121 °C in ein Ölbad gestellt und vor dem Entfernen des Verschlusses auf Raumtemperatur abgekühlt.^[156]

Probenanalyse des säureunlöslichen Lignins:

Die autoklavierte Hydrolyselösung wird mit einem zuvor tarierten Glasfiltertiegel vakuumfiltriert und 50 mL des Filtrats in ein Vorratsgefäß überführt (Bestimmung des löslichen Lignins und der

Kohlenhydrate). Mit deionisiertem Wasser werden die verbleibenden Feststoffe quantitativ aus dem Druckrohr in den Glasfiltertiegel überführt. Anschließend wird der Glasfiltertiegel für mindestens vier Stunden bei 105 °C getrocknet. Das Gewicht wird nach 30 min Abkühlen im Exsikkator notiert. Zuletzt werden die Tiegel für 24 h in einem Muffelofen bei 575 °C verascht und nach 30 min Abkühlen im Exsikkator gewogen.^[156]

Probenanalyse des säurelöslichen Lignins:

Innerhalb von sechs Stunden wird die Probe mit einem UV-Vis-Spektrometer analysiert. Als Referenz wird deionisiertes Wasser verwendet. Die Proben werden verdünnt bis Extinktionswerte von 0.7-1.0 erreicht werden. Die Berechnung erfolgt nach der Literatur.^[156]

Probenanalyse der strukturellen Kohlenhydrate:

Zunächst werden Kalibrierreihen für D-Cellobiose, D(+)-Glucose, D(+)-Xylose, D(+)-Galactose, L(+)-Arabinose und D(+)-Mannose in einem Konzentrationsbereich von 0.1-4.0 mg·mL⁻¹ angefertigt. 20 mL jedes Filtrats werden in einen 50 mL-Erlenmeyerkolben überführt und mit Calciumcarbonat auf pH 5–6 neutralisiert. Nach dem Absetzen wird der Überstand abdekantiert. Die resultierende Flüssigkeit wird mittels HPLC analysiert und die Konzentrationen anhand der Kalibrierreihen berechnet. Eine Cellobiose-Konzentration größer 3 mg·mL⁻¹ ist ein Indikator für eine unvollständige Hydrolyse. In diesem Fall wird die Analyse erneut durchgeführt.

3.3. Extraktion der lignocellulosischen Biomassen vor der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation

Vor der Extraktion mit Schwefelsäure werden die lignocellulosischen Biomassen mit einer Kaffeeschlagmühle *Typ DOMO DO712K* und darauf mit einer Kaffeemühle *Typ GASTROBACK Design Kaffeemühle Advanced Pro* mit Edelmahlwerk zu einem feinen Pulver vermahlen.

Die Extraktion der Biomassen vor der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation erfolgt analog der in Kapitel 3.2 beschriebenen „Bestimmung der Extrakte in Biomasse“.

Die Extraktion erfolgt mit einer Soxhlet-Extraktion. 2 g bis 10 g der Probe werden in eine tarierte Extraktionshülse und 190 mL deionisiertem Wasser in einen Auffangkolben vorgelegt. Die Probe wird für 24 h mit 5-6 Refluxzyklen pro Stunde extrahiert. Im nächsten Schritt wird mit 190 mL Ethanol für 16-24 h mit 6-10 Refluxzyklen pro Stunde extrahiert. Nach beiden Extraktionen wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer (IKA RV3 eco) abgezogen und darauf für 24 h bei 40 °C in einem Vakuumtrockenschrank *Typ Thermo Scientific VT 6060 M-BL* getrocknet.

3.4. Imprägnierung des Ausgangsmaterials

Vor der Imprägnierung mit Schwefelsäure werden die zuvor nicht extrahierten lignocellulosischen Biomassen mit einer Kaffeeschlagmühle *Typ DOMO DO712K* und darauf mit einer Kaffeemühle *Typ GASTROBACK Design Kaffeemühle Advanced Pro* mit Edelmahlwerk zu einem feinen Pulver vermahlen.

Es wird die entsprechend notwendige Menge an 96 %iger Schwefelsäure in einen 500 mL Schlenk Kolben eingewogen und mit 50 mL Diethylether je 5 g Ausgangsstoff verdünnt. Der Säuregehalt wird in Prozent bezogen auf die Gesamtmasse inklusive der Säuremenge angegeben. Nach Zugabe des Ausgangsstoffs wird die Suspension für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Darauf wird der Diethylether unter reduziertem Druck an einem Rotationsverdampfer (IKA RV3 eco) abgezogen und das Produkt an einer Schlenk-Apparatur getrocknet.

3.5. Mechanokatalytische partielle Depolymerisation der imprägnierten Ausgangsmaterialien

Für die Experimente wird eine Planetenkugelmühle *Retsch PM 100* mit einem Mahlbecher *Retsch 01.0462.0219* aus Zirkonoxid genutzt. Als Mahlkugeln werden je nach Versuch Mahlkugeln aus Zirkonoxid, Edelstahl oder Wolframcarbid mit Durchmessern von 2 mm, 3 mm oder 4 mm verwendet. Eine Auflistung der genutzten Mahlkugeln ist in Tabelle 3 zu finden. Der Füllungsgrad beträgt, sofern nicht anders angegeben, 20 % des Mahlbechervolumens.

Die Mahlkugeln werden im Mahlbecher vorgelegt, 5 g des imprägnierten Ausgangsmaterials zugegeben und der Mahlprozess gestartet. Der Mahlprozess besteht aus Zyklen von je 5 min Mahlen gefolgt von 2 min Kühlen. Die angegebene Mahlzeit ist immer die effektive Mahlzeit der Mahlzyklen ohne den Kühlprozess. Direkt im Anschluss an den Mahlprozess wird die Temperatur im Inneren des Mahlbechers mit einem Infrarot-Thermometer *Scan Temp Pro 440* gemessen und notiert, um Folgereaktionen bei Temperaturen größer 90 °C auszuschließen.

Tabelle 3: Auflistung der verwendeten Mahlkugeln.

Material	Durchmesser / mm	Dichte / g·cm ⁻³	Mohshärte	Hersteller
Zirkonoxid	3	5.68	7.5-8	Retsch
Edelstahl	2	7.8	7	Sturm-Präzision
Edelstahl	3	7.8	7	Sturm-Präzision
Edelstahl	4	7.8	7	Sturm-Präzision
Wolframcarbid	3	15.63	9.5	Tsubaki Nakashima

3.6. Produkt Extraktion und Charakterisierung nach Amorphisierung und partieller Depolymerisation

In einem ersten Experiment ohne Säureimprägnierung wird der Einfluss des Mahlprozesses auf die Kristallinität von Cellulose untersucht. Nach 86 min Mahlen wird eine XRD-Messung durchgeführt, um die Amorphisierung zu bestätigen.

Im Anschluss an die mechanokatalytische partielle Depolymerisation wird eine Produktmenge, die 400 mg ohne Säurebelastung entspricht, für 1 h bei Raumtemperatur in 40 mL deionisiertem Wasser extrahiert. Der feste Rückstand wird abfiltriert, über Nacht unter Vakuum bei 40 °C getrocknet und anschließend zur gravimetrischen Bestimmung des unlöslichen Anteils gewogen und das Filtrat wird mittels HPLC analysiert. Weiterhin werden nach dem Mahlprozess GPC-Messungen zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung durchgeführt.

Als Referenz zur Extraktion bei Raumtemperatur wird für einen Versuch ausgehend von Apfeltrester eine Extraktion in Anlehnung an eine Extraktionsvorschrift des *Fraunhofer IWKS* durchgeführt. Hierfür werden 1 g Produkt mit 20 mL deionisiertem Wasser für 90 min bei 145 °C und 5 bar extrahiert. Die Lösungen werden zuvor mit Calciumhydrogencarbonat neutralisiert.

3.7. Polymerisation ausgehend von Glucose

Für die Experimente wird eine Planetenkugelmühle *Retsch PM 100* mit einem Mahlbecher *Retsch 01.0462.0219* aus Zirkonoxid verwendet. Der Mahlbecher wird zu 20 % mit 3 mm Zirkonoxid Mahlkugeln gefüllt.

Die Mahlkugeln werden in den Mahlbecher vorgelegt, 5 g des Ausgangsmaterials zugegeben und der Mahlprozess gestartet. Der Mahlprozess besteht aus Zyklen von je 5 min Mahlen gefolgt von 2 min Abkühlen. Die angegebene Mahlzeit ist immer die effektive Mahlzeit der Mahlzyklen ohne den Kühlprozess. Direkt im Anschluss an den Mahlprozess wird die Temperatur im Inneren des Mahlbeckers mit einem Infrarot-Thermometer *Scan Temp Pro 440* gemessen und notiert, um Folgereaktionen bei größer 90 °C auszuschließen.

3.8. Referenzversuche zur mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose

Die in diesem Kapitel aufgeführten Experimente werden in einem 45 mL-Autoklav in einem Multibatchreaktor *MRS-5000* von *Parr* durchgeführt.

3.8.1. Saure Hydrolyse von Cellulose

In Anlehnung an die Literatur^[102] werden 2 g Cellulose in einen Autoklav vorgelegt, 2,76 mL 1 N Schwefelsäure und 15 mL deionisiertes Wasser zugegeben und für eine Stunde bei 500 rpm und

130 °C gerührt. Der feste Rückstand wird abfiltriert, über Nacht unter Vakuum bei 40 °C getrocknet und anschließend zur gravimetrischen Bestimmung des unlöslichen Anteils gewogen. Das Filtrat wird mittels HPLC analysiert.

3.8.2. Scholler-Verfahren

In Anlehnung an die Literatur^[27] werden 2 g Cellulose in einen Autoklav vorgelegt, 3.78 mL 1 N Schwefelsäure und 14 mL deionisiertes Wasser zugegeben und für eine Stunde bei 500 rpm und 170 °C unter 10 bar Argonatmosphäre gerührt. Der feste Rückstand wird abfiltriert, über Nacht unter Vakuum bei 40 °C getrocknet und anschließend zur gravimetrischen Bestimmung des unlöslichen Anteils gewogen. Das Filtrat wird mittels HPLC analysiert.

3.9. Heterogen katalysierte Aminierung von Cellobiose

Die Experimente werden in einem 45 mL-Autoklav in einem Multibatchreaktor *MRS-5000* von *Parr* durchgeführt.

Die heterogen-katalysierte Aminierung von Cellobiose als Modellsubstanz dient zur Überprüfung, ob eine einstufige Synthese möglich ist und wird in Anlehnung an die Literatur^[141] durchgeführt. Es werden 1 g Cellobiose, 2 mol % des Katalysators und 10 g wässrige Ammoniaklösung (30 gew%) vorgelegt. Darauf wird 10 bar Wasserstoff bei Raumtemperatur aufgegeben und das Reaktionsgemisch für 6 h bei Temperaturen zwischen 110 °C und 170 °C bei 750 rpm gerührt. Nach Kühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung für 1 h im Abzug gerührt, um überschüssigen Ammoniak zu entfernen. Das Produktgemisch wird abfiltriert und mittels Gaschromatographie nach vorheriger Silylierung analysiert. Die Silylierung erfolgt in Anlehnung an die Literatur^[157, 158] in 0.5 mL Pyridin mit 7.5 mg Dodecan als Standard, 7 mg Chlorotrimethylsilan und 0.5 mL N-Methyl-N-trimethylsilyl-trifluoroacetamid als Silylierungsreagenz.

3.10. Tosylierung der Glycane

Die Tosylierung der Glycane stellt den ersten Schritt der zweistufigen Aminierung dar und wird nach Heinze *et al.* durchgeführt.^[152] 90 mL Dimethylacetamid (DMAc) werden in einen Dreihalskolben gegeben, mit Argon geflutet und 3 g gemörserte Glycane unter Argongegenstrom zugegeben. Das Gemisch wird für 2 h bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 100 °C werden 5.4 g Lithiumchlorid unter Argongegenstrom zugegeben und gerührt bis eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird auf 8 °C gekühlt und 10.38 mL Triethylamin in 10.5 mL DMAc über einen Tropftrichter zugegeben. Darauf werden 7.14 g para-Toluolsulfonsäurechlorid in 15 mL DMAc über einen Tropftrichter zugegeben und die Mischung für 24 h im Eisbad gerührt, wobei die Temperatur nach Schmelzen des Eises auf Raumtemperatur ansteigt. Das Produkt wird in 450 mL Eiswasser ausgefällt, mit einem Büchnertrichter

abfiltriert und fünfmal mit 150 mL deionisiertem Wasser und zweimal mit 150 mL Ethanol gewaschen. Das Produkt wird über Nacht bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

In einem zweiten Syntheseschritt werden die tosylierten Glycane mit Ethylendiamin bzw. mit Ammoniak aminiert, um sie anschließend in einem Epoxidharz als Härter zu testen.

3.11. Aminierung der Glycane mit Ethylendiamin

3.11.1. Aminierung mit Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel

In Anlehnung an die Literatur^[159] werden 1 g Tosylcellulose in 20 mL Dimethylsulfoxid (DMSO) gegeben und auf 100 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur werden 5.4 mL Ethylendiamin zugegeben und das Gemisch für 6 h bei 100 °C gerührt. Das auf Raumtemperatur gekühlte Reaktionsgemisch wird in 600 mL Aceton gefällt, das Produkt mit einem Büchnertrichter abfiltriert, je zweimal mit 200 mL Aceton gefolgt von 200 mL Ethanol gewaschen und über Nacht bei 40°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

3.11.2. Lösungsmittelfreie Aminierung

Wie in der Literatur^[152] beschrieben werden 2 g Tosylcellulose in 9.4 mL Ethylendiamin gegeben und unter Rühren für 5 h auf 100 °C erhitzt. Das auf Raumtemperatur gekühlte Reaktionsgemisch wird in 200 mL Aceton gefällt, das Produkt über einen Büchnertrichter abfiltriert und je zweimal mit 200 mL Aceton gefolgt von 200 mL 2-Propanol gewaschen und über Nacht bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

3.12. Aminierung der Glycane mit Ammoniak

Die in diesem Kapitel aufgeführten Experimente werden in einem 45 mL-Autoklav in einem Multibatchreaktor *MRS-5000* von *Parr* durchgeführt.

1.75 g der tosylierten Glycane werden mit 17.5 mL einer wässrigen Ammoniaklösung (30 gew%) in einen Autoklav vorgelegt und bei Raumtemperatur 10 bar Argon aufgegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Temperaturen von 100 °C und 125 °C für 18 h bei 500 rpm gerührt. Das auf Raumtemperatur gekühlte Reaktionsgemisch wird für 1 h im Abzug gerührt, um überschüssigen Ammoniak zu entfernen. Das Reaktionsgemisch wird in 200 mL Aceton ausgefällt, das Produkt über einen Büchnertrichter abfiltriert und je zweimal mit 200 mL Aceton gefolgt von 200 mL 2-Propanol gewaschen und über Nacht bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Weiterhin werden zwei Versuche bei 100 °C unter Zusatz von 15 mL DMAc bzw. DMSO durchgeführt, um die Löslichkeit der tosylierten Glycane in der Reaktionslösung zu erhöhen.

3.13. Test der aminierten Glycane als Epoxidhärter

Der Test der aminierten Glycane als Epoxidhärter erfolgt sowohl in Reinsubstanz als auch in Kombination mit DMAc als Lösungsmittel. Als Referenz dient die Reaktion mit einem kommerziell erhältlichen Härter und ein Blindversuch mit DMAc, um ein Aushärten durch das Lösungsmittel auszuschließen. Verwendet wird *p-tert*-Butylphenyl-1-(2,3-epoxy)propylether als Epoxid und 3-Aminoethyl-3,5,5-trimethylcyclohexamin als kommerzieller Härter der Firma *Presto* im Mischungsverhältnis 100:60. In einem Schnappdeckelglas werden 100 mg Epoxidharz homogen mit 60 mg Härter gemischt und für 24 h bei Raumtemperatur und anschließend bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank ausgehärtet.

3.14. Analytik

3.14.1. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie dient der quantitativen Bestimmung der löslichen Produkte nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation.

Mit den Geräten *Agilent 1260 Infinity* und *UFLC* von Shimadzu, ausgestattet jeweils mit einer *HPX-87H*-Säule von Biorad, werden die HPLC-Messungen bei einem Fluss von $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 0.01 N Schwefelsäure durchgeführt. Die quantitative Bestimmung der Produkte nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation erfolgt über angefertigte Kalibriergeraden der Substanzen Glucose, Cellobiose, Galactose, Mannose, Xylose und Arabinose. Die unbekannt Anteile werden über das Flächenverhältnis der Komponente zur gesamten Fläche des Chromatogramms bestimmt. Der Oligomeranteil wird als Differenz des löslichen Anteils abzüglich aller bekannter Substanzen und dem unbekannt Anteil des Chromatogramms berechnet. Ein HPLC-Chromatogramm eines Produktgemisches nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation ist in Abbildung 20 gezeigt.

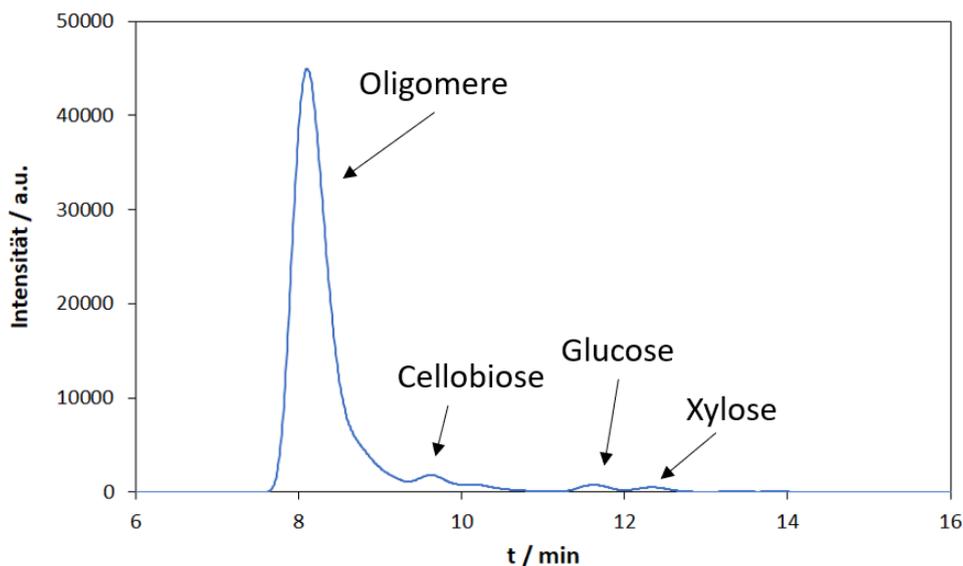


Abbildung 20: Beispielhaftes HPLC-Chromatogramm des löslichen Produktes nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation von Cellulose.

Es können die Einfachzucker Xylose und Glucose, Cellobiose und die Oligomere voneinander getrennt werden. Dem Oligomerpeak werden daher alle Glycane ab drei Wiederholungseinheiten des Glucosebausteins zugeordnet. Für eine Analyse des Oligomerpeaks wird die Größenausschlusschromatographie verwendet.

Weiterhin werden über die Abwesenheit der Referenzsubstanzen Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural im Chromatogramm mögliche Folgereaktionen ausgeschlossen. Eine Auflistung der verwendeten Substanzen mit deren Retentionszeiten sowie die Kalibriergeraden sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Retentionszeiten und der Kalibriergeraden für die *UFLC* von Shimadzu.

Substanz	Retentionszeit / min	Kalibriergerade / a.u.·mL·g ⁻¹	R ²
Cellobiose	9.6	1.91·10 ⁶	0.9999
Glucose	11.5	1.86·10 ⁶	0.9999
Xylose	12.2	1.78·10 ⁶	1
Galactose	12.2	1.88·10 ⁶	1
Mannose	12.2	1.84·10 ⁶	1
Arabinose	13.2	1.77·10 ⁶	1

Tabelle 5: Zusammenfassung der Retentionszeiten und der Kalibriergerade für die *Agilent 1260 Infinity*.

Substanz	Retentionszeit / min	Kalibriergerade / a.u.·mL·g ⁻¹	R ²
Cellobiose	9.7	1.82·10 ⁶	0.9977
Glucose	11.8	2.08·10 ⁶	0.9991
Xylose	12.6	1.75·10 ⁶	1
Galactose	12.6	2.05·10 ⁶	1
Mannose	12.6	2.34·10 ⁶	0.9711
Arabinose	13.7	1.94·10 ⁶	0.9894

3.14.2. Röntgenbeugung

Die Kristallinität von Cellulose wird über die, für Cellulose typischen, 2-Theta-Reflexe bei 16 ° und 22 ° mit einem *Bruker D2 Phaser 2nd Generation* analysiert.^[114, 160] Das feine Pulver der Cellulose wird in einen Probenhalter aus einem Silizium-Einkristall überführt. Die Messung erfolgt bei einer Wellenlänge von $\text{Cu K}_\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ in einem 2-Theta-Bereich von 8 ° bis 60 ° mit einer Messgeschwindigkeit von $0,239^\circ \cdot (1.1 \text{ s})^{-1}$ pro Schritt.

3.14.3. Röntgenfluoreszenzanalyse

Die elementare Zusammensetzung für Elemente mit einer Atommasse ab 32 u (Schwefel) wird mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Die zu analysierenden Proben werden in einem Achatmörser zu einem feinen Pulver vermahlen und möglichst dicht in einen 2 mm hohen Probenhalter aus Polyethylen mit 18 mm Durchmesser überführt. Die Messung erfolgt mit einem *Epsilon 4* von *Malvern Panalytical*.

3.14.4. Elementaranalyse

Die Elementaranalyse dient der Bestimmung des Kohlenstoff-, Stickstoff-, und Wasserstoffgehalts der Produkte nach erfolgter Tosylierung bzw. Aminierung. Eine Elementaranalyse wird mit einem *Vario EL* von *Elementar Analysysteme GmbH* durchgeführt. Die Proben werden unter Zugabe von Sauerstoff bei 950 °C verbrannt und Helium als Trägergas verwendet. Die Bestimmung von Kohlenstoff in Form von Kohlendioxid, Stickstoff als molekulares Gas und Wasserstoff in Form von Wasser erfolgt mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

3.14.5. Kernspinresonanzspektroskopie

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) wird in der NMR-Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der TU Darmstadt mit einem *Avance III* und *Avance II* von *Bruker BioSpin GmbH*

(300 MHz ^1H ; 75 MHz ^{13}C) durchgeführt. Die chemische Verschiebung wird *in parts per million* (ppm) gegenüber einem Trimethylsilan-Standard angegeben. Die Substanzen werden in DMSO- d_6 gelöst.

3.14.6. Gaschromatographie

Mittels Gaschromatographie werden die Produkte nach der heterogen katalysierten Aminierung von Cellobiose bestimmt. Die Proben werden mit einem Gaschromatographen (GC) *GC-2010 Plus* der Firma *Shimadzu* und dem *Autosampler AOC-20i* der gleichen Firma analysiert. Der GC ist mit einer 30 m langen Diphenyl-dimethylpolysiloxansäule *Rtx-5* der Firma *Restek* mit einem Innendurchmesser von 0.25 mm, einer Filmdicke von 25 μm und einem Flammenionisationsdetektor (FID) ausgestattet. Die Daten der verwendeten GC-Methode sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Daten der verwendeten GC-Methode.

Injektor			
Temperatur	300 °C		
Druck	67.2 kPa		
Gesamtfluss	26.7 mL·min ⁻¹		
Lineare Geschwindigkeit	37.9 mL·min ⁻¹		
Spülfluss	15 mL·min ⁻¹		
Splitfaktor	10		
Säule Programm 1			
Heizrate	Temperatur	Zeit	
0 °C/min	150 °C	3 min	
2°C/min	300 °C	75 min	
0°C/min	300 °C	50 min	
Säule Programm 2			
Heizrate	Temperatur	Zeit	
0 °C/min	120 °C	0 min	
10°C/min	300 °C	18 min	
0°C/min	300 °C	20 min	
FID			
Temperatur	300 °C		
H ₂ -Fluss	40 mL·min ⁻¹		
Luftfluss	400 mL·min ⁻¹		
N ₂ -Fluss	30 mL·min ⁻¹		

3.14.7. Größenausschlusschromatographie

Die Molekulargewichtsverteilung der Produkte wird für Cellulose als Substrat mit einer *PSS Suprema* Säule bei einem Fluss von $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 0.05 % NaN_3 bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ in der Arbeitsgruppe von Prof. Biesalski durchgeführt. Für die lignocellulosischen Proben sowie Chitin wird eine *MCX 1000A* Säule mit einer Mischung aus $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH und $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl bei einem Fluss von $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 0.05 % NaN_3 bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Detektor ist ein *Agilent 1260 RID*.

3.14.8. Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren werden in der IR-Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der TU Darmstadt mit einem *FTIR-Spectrometer Spectrum Two* von *PerkinElmer* in abgeschwächter Totalreflexion (ATR) aufgenommen und dienen dem Nachweis der charakteristischen Banden nach erfolgter Tosylierung bzw. Aminierung. Gemessen wird in einem Wellenzahlenbereich von $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

3.14.9. UV-Vis Spektroskopie

Die UV-Vis- Spektroskopie dient der Bestimmung des löslichen Ligningehalts nach den NREL-Vorschriften. Die Messung der, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, hergestellten Verdünnungsreihen erfolgt mit einem *Instrument Systems SPECTRO 320 Optical Scanning Spectrometer*, das mit einer *Ocean Optics DH-2000 UV-Vis Lightsource* als Lichtquelle ausgestattet ist. Die Lösungen werden in Quarzglas-Küvetten überführt, im Bereich von 190 nm bis 800 nm mit einer Scangeschwindigkeit von $0.1 \text{ s}\cdot\text{nm}^{-1}$ gemessen und mit der Software *SPECTRO 320 (D) Release 5* ausgewertet.

3.14.10. Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrischen Analyse dient zur Untersuchung des Schwefelsäureeinflusses auf imprägnierte Cellulose und wird mit einer *TGA 1* von *Mettler Toledo* in der Arbeitsgruppe von Prof. Biesalski durchgeführt. Die Messung erfolgt im Temperaturbereich von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ unter Stickstoffatmosphäre.

3.14.11. Nachweis freier primärer Amingruppen

Der Nachweis freier primärer Amingruppen in den aminierten Glycanen erfolgt mittels 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonsäure (TNBS).^[161] TNBS bildet mit primären Aminen ein chromophores Produkt, welches bei einer Wellenlänge von 335 nm mit einem UV-Vis-Spektrometer detektiert werden kann.

Es wird eine $20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ -Lösung der aminierten Glycane in einem 0.1 M Natriumhydrogencarbonatpuffer angesetzt. Direkt vor der Reaktion wird eine Arbeitslösung von 0.01 gew% TNBS in einem 0.1 M Natriumhydrogencarbonatpuffer vorbereitet, hierfür werden $10 \mu\text{L}$ TNBS in $990 \mu\text{L}$ Reaktionspuffer gegeben. $250 \mu\text{L}$ dieser Arbeitslösung werden in $500 \mu\text{L}$ der Probenlösung gegeben und die Reaktion bei Raumtemperatur über zwei Stunden mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt. Als Referenz dient eine Blindprobe der Arbeitslösung. Zudem wird eine Negativkontrolle mit den nicht funktionalisierten Glycanen durchgeführt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose

In diesem Kapitel wird die mechanokatalytische partielle Depolymerisation systematisch anhand von Cellulose untersucht. Im Zuge der Untersuchungen wird zuerst der Einfluss des Mahlprozesses auf die Kristallinität und der Temperatureinfluss auf das Ausgangsmaterial überprüft. Daraufhin werden Schrittweise die Säure, der Säuregehalt, die Mahldauer, das Mahlkugelmateriale, die Rotationsgeschwindigkeit und der Füllungsgrad variiert und deren Einfluss diskutiert. Abschließend wird die mechanokatalytische partielle Depolymerisation mit der sauren Hydrolyse und dem Scholler-Verfahren zum Aufschluss von Cellulose verglichen.

4.1.1. Amorphisierung von Cellulose durch Mahlen in der Planetenkugelmühle

Das Aufbrechen der teilkristallinen Struktur von Cellulose und die damit einhergehende Zugänglichkeit des kompletten Makromoleküls für Schwefelsäure wird mittels Röntgenbeugung nachgewiesen. Das Röntgendiffraktogramm der verwendeten kommerziellen Cellulose sowie von Referenzdiffraktogrammen ist in Abbildung 21 dargestellt.

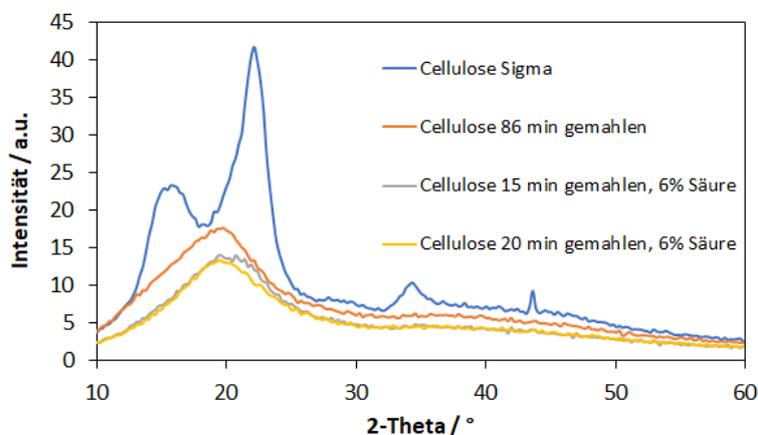


Abbildung 21: Röntgendiffraktogramm der kommerziellen Cellulose mit Referenzdiffraktogrammen nach 15 min, 20 min und 86 min Mahlen in der Planetenkugelmühle bei 500 rpm.

Die Reflexe bei 2-Theta-Winkeln von 16° und 22° sind den kristallinen Domänen von Cellulose zuzuordnen.^[114, 160] Beim Mahlen mit 6 % Schwefelsäure für 15 min bzw. 20 min bei 500 rpm verschwinden die Reflexe und Cellulose liegt in amorpher Form vor. Eine längere Mahldauer von 86 min besitzt keinen weiteren Einfluss auf die Kristallinität von Cellulose.

4.1.2. Temperatureinfluss auf imprägnierte Cellulose

Mithilfe der thermogravimetrischen Analyse kann die Gewichtsabnahme von Proben mit steigender Temperatur bestimmt werden. In Abbildung 22 ist die Gewichtsabnahme von Cellulose im Vergleich mit der von mit 6 % Schwefelsäure imprägnierter Cellulose im Bereich von 25 °C bis 600 °C bei einer Heizrate von 10 K·min⁻¹ dargestellt.

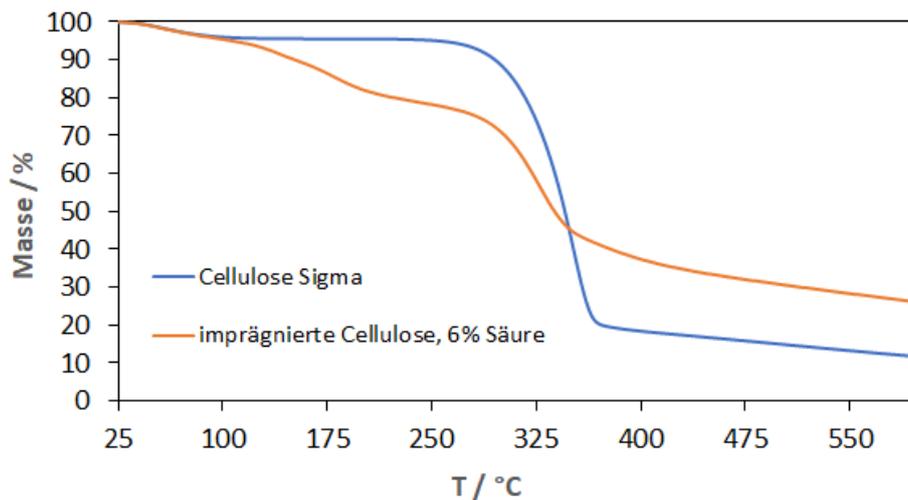


Abbildung 22: Verlauf der thermogravimetrischen Analyse von Cellulose und imprägnierter Cellulose.

Die Gewichtsabnahme bis 100 °C erfolgt durch das Verdampfen von in der Struktur von Cellulose eingelagertem Wasser. Dieses wiederum wird für die Hydrolyse der Cellulose benötigt. Reine Cellulose erfährt bis 260 °C keine weitere Gewichtsabnahme. Die folgende starke Gewichtsabnahme zwischen 260 °C und 380 °C ist auf die Pyrolyse von Cellulose zurückzuführen. Dabei wird ausgehend vom strukturelbundenen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff Wasser, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid gebildet. Bei Temperaturen größer 360 °C findet eine langsame Gewichtsabnahme statt, die typisch für den weiteren Verlauf der Pyrolyse ist.^[113, 114] Der Verlauf der imprägnierten Cellulose zeigt ein anderes Verhalten. Ab 120 °C - etwa 200 °C erfolgt eine erste Gewichtsabnahme, gefolgt von einer weiteren Gewichtsabnahme ab 280 °C. Ab 120 °C wirkt Schwefelsäure als Katalysator für die Dehydratisierung von Cellulose. Das entstehende Wasser verdampft bei diesen Temperaturen nach der Bildung sofort.^[113] Ab 280 °C erfolgt, wie bei Cellulose, die Pyrolyse und zusätzlich verdampft die Schwefelsäure. Beim Vergleich des Gewichts bei 600 °C ist ein etwa doppelt so hohes Restgewicht der imprägnierten Cellulose zu erkennen. Grund dafür ist die ab 120 °C stattfindende Dehydratisierung und das dabei stattfindende Austragen von Sauerstoff aus der Struktur. Folglich wird ein geringerer Kohlenstoffanteil oxidiert und mehr reiner Kohlenstoff bleibt zurück.

Die gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass eine Temperatur größer 100 °C bei der Trocknung als auch beim Vermahlen zu verhindern ist. Da während der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation Einfachzucker gebildet werden, die ab 90 °C dehydratisiert werden können, ist eine Temperatur kleiner 90 °C erforderlich.^[111, 112]

4.1.3. Einfluss von Phosphorsäure, Essigsäure und Oxalsäure auf die mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose

In diesem Kapitel wird die mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose mit verschiedenen anorganischen und organischen Säuren durchgeführt und diese miteinander verglichen. Ziel ist ein möglichst hoher löslicher Anteil des Produktes bei Extraktion mit Wasser. Als Referenzsystem dient die literaturbekannte mechanokatalytische partielle Depolymerisation mit Schwefelsäure. Durchgeführt wurden die Versuche mit 3 mm Zirkonoxidkugeln bei einem Mahlkugelfüllungsgrad von 20 %, 500 rpm und einer Mahldauer von 85 min. Die pK_s -Werte der verwendeten Säuren und die löslichen Anteile nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die resultierenden HPLC-Chromatogramme nach der Behandlung mit den anorganischen und den organischen Säuren werden in Abbildung 23 gezeigt.

Tabelle 7: Auflistung der pK_s -Werte der verwendeten Säuren und des löslichen Anteils nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation.

Substanz	pK_s -Wert	Löslicher Anteil / %
Schwefelsäure	-3 ^[162]	100
Phosphorsäure	2.13 ^[162]	12.0
Oxalsäure	1.2 ^[163]	15.2
Essigsäure	4.75 ^[162]	0.1

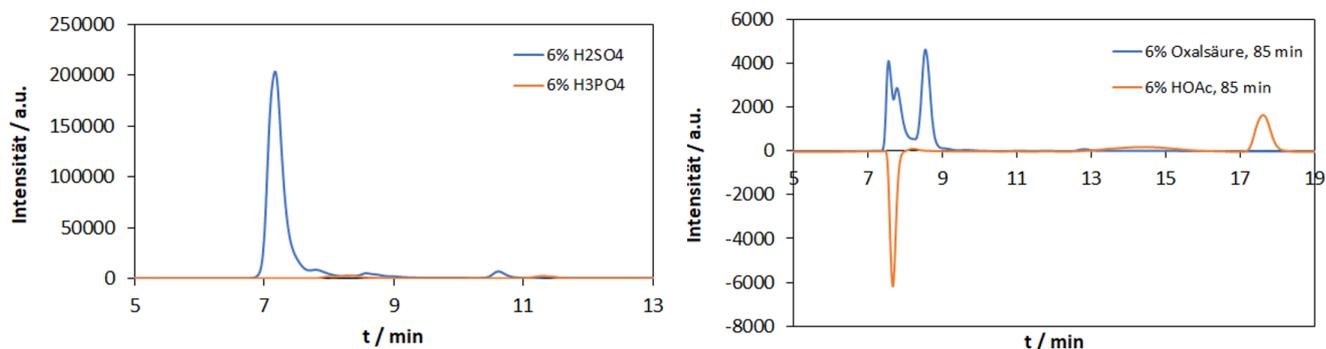


Abbildung 23: Vergleich der HPLC-Chromatogramme der anorganischen Säuren (links) und der organischen Säuren (rechts).

Der negative Peak des Versuchs mit Essigsäure ist Wasser zuzuordnen und resultiert aus der Brechungsindexdifferenz des Laufmittels, 0.01 N Schwefelsäure, und der Probe ohne Schwefelsäure. Beim Vergleich der HPCL-Chromatogramme der anorganischen Säuren ist festzustellen, dass Schwefelsäure als Katalysator deutlich mehr Oligomere, Cellobiose und Glucose bildet als Phosphorsäure. Mit Phosphorsäure als Katalysator wird nur ein geringer Teil löslicher Glycane hergestellt. Bei den organischen Säuren werden mit Essigsäure (Retentionszeit 17.8 min) keine Oligomere gebildet während mit Oxalsäure (Retentionszeit 8.5-9 min) ein kleiner Peak der Oligomere auftritt. Dieses Verhalten stimmt mit den gravimetrisch bestimmten löslichen Anteilen der Produkte überein. Weiterhin korreliert der lösliche Anteil mit den aufgeführten Säurestärken und nimmt mit diesen zu. Mit der starksauren Schwefelsäure als Katalysator wird das Produkt komplett gelöst, während es bei Essigsäure, der schwächsten verwendeten Säure, unlöslich bleibt und eine Depolymerisation ausgeschlossen werden kann.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit mit Schwefelsäure als Katalysator gearbeitet.

4.1.4. Polymerisation ausgehend von Glucose

Die literaturbekannte Polymerisation von Glucose hin zu oligomeren Zuckern verhindert die Bildung von Einfachzuckern während der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation und wird bei dem in dieser Arbeit verwendeten System untersucht. Hierfür wird reine und mit Schwefelsäure imprägnierte Glucose mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln für 85 min und 170 min gemahlen. Die resultierenden Produkte sind in Abbildung 24 dargestellt.

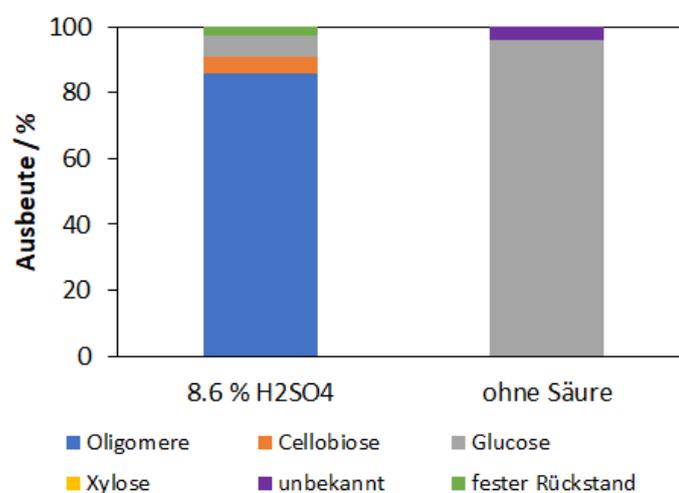


Abbildung 24: Produktzusammensetzung nach mechanischer Behandlung von Glucose in der Planetenkugelmühle mit und ohne Säure.

Es ist ersichtlich, dass beim in dieser Arbeit verwendeten System eine Polymerisation ausgehend von Glucose stattfindet. Diese minimiert die Bildung von Einfachzuckern nach der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation der Ausgangsmaterialien. Nach der Polymerisation liegt noch 6 % Glucose vor, wohingegen 86 % Oligomere gebildet wurden. Der Referenzversuch ohne Säure weist ausschließlich Glucose als bekannte Substanz auf. Eine Polymerisation durch die reinen mechanischen Kräfte ist daher auszuschließen.

Die Polymerisation ausgehend von Glucose kann über eine β -1,4- oder eine β -1,6-glykosidische Bindung erfolgen. Die Ermittlung der Art der Bindungsknüpfung erfolgt mit Hilfe eines HSQC-Spektrums, in dem die Signale anhand der Literatur zugeordnet werden.^[164, 165] Die chemischen Verschiebungen der Wasserstoff- und Kohlenstoffkerne von Cellulose in ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektren sind in Abbildung 25 aufgeführt.

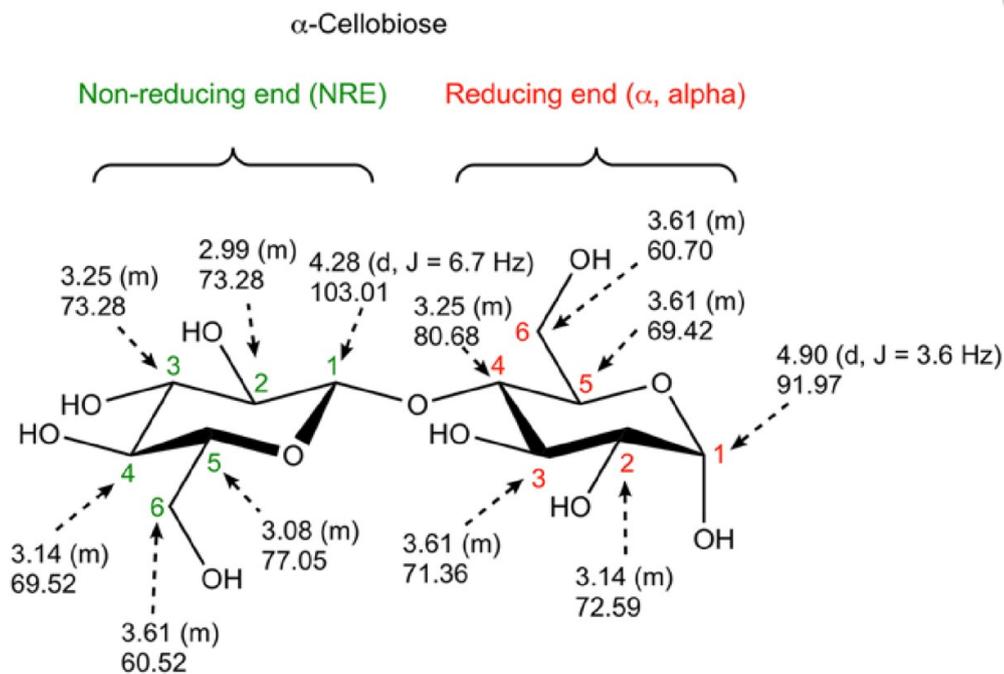


Abbildung 25: Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen in Cellulose.^[165] Die obere Zahl ist ^1H und die untere Zahl ^{13}C zuzuordnen.

Nachgewiesen werden die Bindungsknüpfungen ausgehend von Glucose anhand eines Versuchs der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose mit 6% Schwefelsäure, einem Mahlkugelfüllungsgrad von 20 % mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln bei 500 rpm und einer Mahldauer von 60 min. Das resultierende HSQC-Spektrum des Versuchs wird in Abbildung 26 gezeigt, die Zuordnung der farblich markierten Verschiebungen ist in Tabelle 8 aufgelistet.

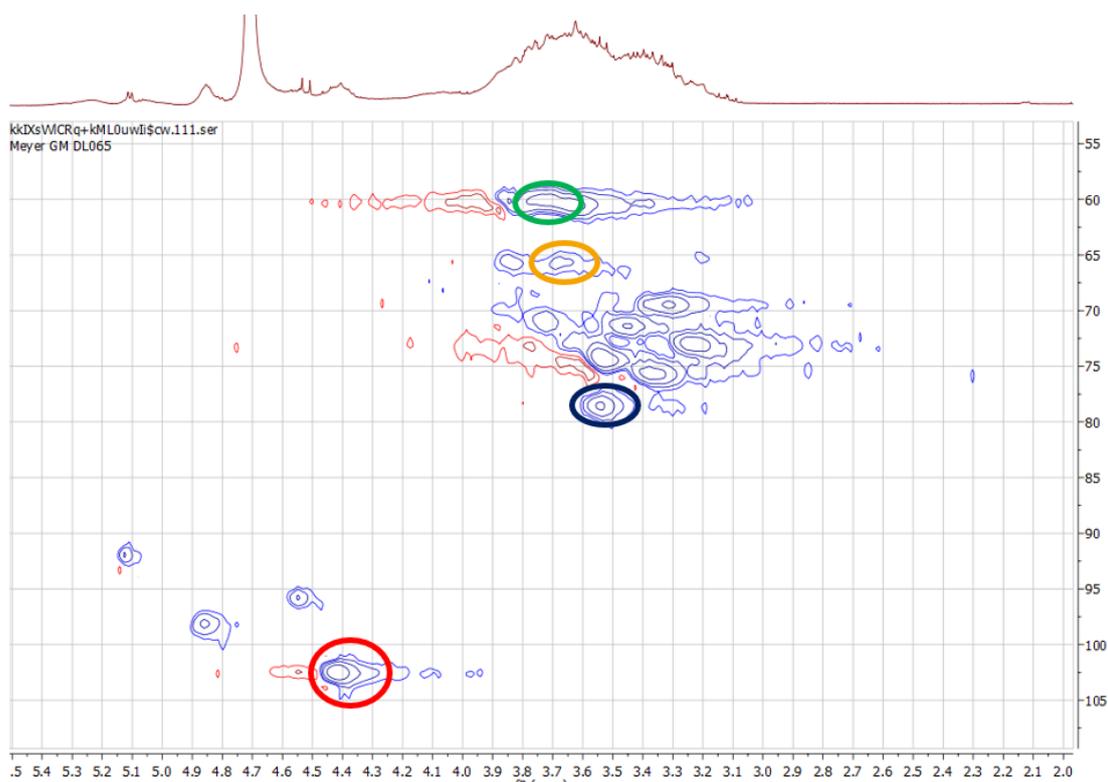


Abbildung 26: HSQC-Spektrum der partiellen mechanokatalytischen Depolymerisation von Cellulose. Reaktionsbedingungen: 6% Schwefelsäure, Mahlkugelfüllungsgrad von 20 % mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln bei 500 rpm und einer Mahldauer von 60 min.

Tabelle 8: Auflistung der chemischen Verschiebungen der β -1-4- und β -1-6-glykosidischen Bindungen in Cellulose.

NMR	β (1-4)			β (1-6)	
	Rot (H1/C1)	Blau (H4/C4)	Grün (H6/C6)	Rot (H1/C1)	Gelb (H6/C6)
δ / ppm (^1H)	4.28	3.33	3.63	4.27	3.66
δ / ppm (^{13}C)	103.01	78.40	60.03	102.96	68.23

Die typischerweise β -1,4-glykosidisch verknüpfte Cellulose besitzt chemische Verschiebungen für H1/C1 von 4.28 ppm/103.01 ppm und 3.33 ppm/78.4 ppm für H4/C4. Diese entsprechen den rot und blau markierten Verschiebungen des HSQC-Spektrums. Entscheidend für den Nachweis von β -1,6-glykosidisch verknüpften Bindungen ist die Anwesenheit der gelb markierten Verschiebung, welche mit 3.66 ppm/68.23 ppm den glykosidisch verknüpften H6/C6 zuzuordnen ist.^[164] In β -1,4-glykosidisch verknüpfter Cellulose besitzt diese Verknüpfungsart die grün markierte Verschiebung von 3.63 ppm/60.03 ppm für H6/C6. Anhand des HSCQ-Spektrums kann somit die Anwesenheit von Bindungsneuverknüpfungen während der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose nachgewiesen werden.

4.1.5. Einfluss des Säuregehalts

Den Einfluss von Schwefelsäure als Katalysator auf die Reaktion zeigen die Experimente mit einer Mahldauer von 86 min bei verschiedenen Säuregehalten. Der Säuregehalt wird, wie in Abbildung 27 dargestellt, zwischen 0 % und 9.48 % variiert.

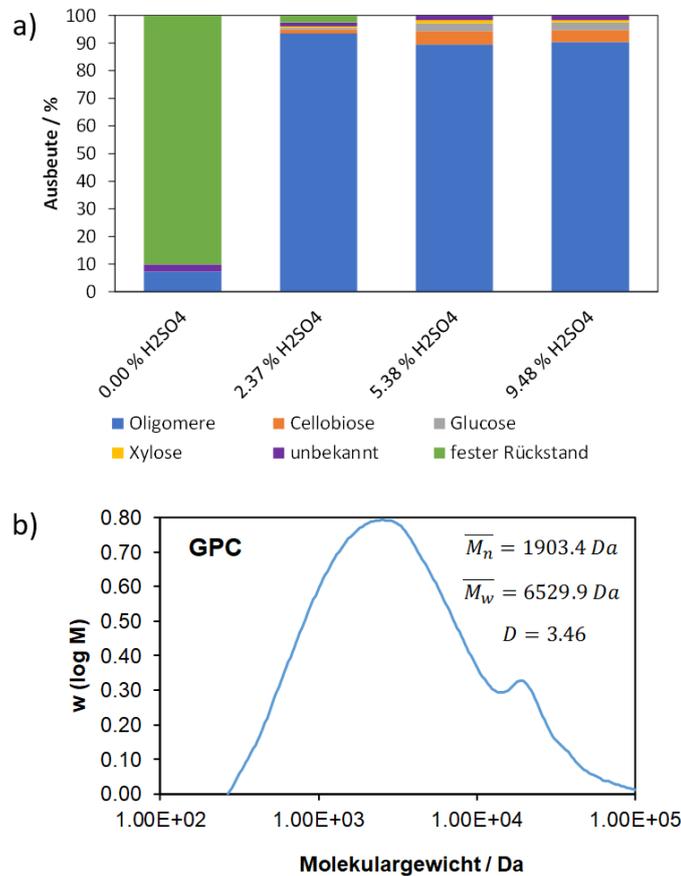


Abbildung 27: (a) Produktzusammensetzung nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation mit verschiedenen Säuregehalten; Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm, 86 min Mahldauer. (b) Molekulargewichtsverteilung des Experiments mit 2.37 % Schwefelsäure.^[98]

Die Abbildung zeigt den großen Einfluss des Säuregehalts auf die mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose. Ohne Säure als Katalysator liegt der Anteil des Zielproduktes, der Oligomere, bei kleiner 10 %. Mit 2.37 % Schwefelsäure steigt dieser auf über 90 %. Bei einer weiteren Erhöhung des Säureanteils sinkt der Oligomeranteil jedoch wieder. Grund ist der höhere Säuregehalt und die damit einhergehende höhere Reaktionsgeschwindigkeit, diese führt zu einem höheren Depolymerisationsgrad und zu mehr Einfachzuckern. Neben dem Oligomeranteil ist auch das Molekulargewicht entscheidend, das gewünschte Molekulargewicht in dieser Arbeit beträgt 1-10 kDa, was etwa einer Kettenlänge von 6-60 Glucoseeinheiten entspricht. Zur Bestimmung des Molekulargewichts wird eine GPC-Messung des Produkts nach Behandlung mit 2.37 % Schwefelsäure, dargestellt in Abbildung 27b, durchgeführt. Die GPC-Messung zeigt eine breite Molekulargewichtsverteilung im Bereich des gewünschten Molekulargewichts zwischen 1-10 kDa.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wird im Folgenden mit Säuregehalten von 3 % und 6 % gearbeitet.

4.1.6. Zeitaufgelöste mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose

Die zeitaufgelöste mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose wird bei 500 rpm und einem Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln von 20 % für 3 % und 6 % Schwefelsäureanteil durchgeführt. Der betrachtete Zeitbereich für die Versuche mit 6 % Schwefelsäure geht bis 70 min und der für die Versuche mit 3 % Schwefelsäure bis 35 min. Gemessen wird die Temperatur, die Produktzusammensetzung und das Molekulargewicht in Zeitabständen von je 5 min, was einem Mahlzyklus entspricht. Die Reaktionen werden für jeden Messpunkt neu durchgeführt, um einen Einfluss der Probennahme auszuschließen. Bestimmt werden die Produktzusammensetzung und die Temperatur als Mittelwert aus je drei Experimenten, zusätzlich werden die zugehörigen Standardabweichungen als Fehlerbalken angegeben. Durch den mit der Zeit steigenden Energieeintrag und die erhöhte Anzahl an Stößen der Mahl­kugeln wird sowohl ein Anstieg der Oligomerfraktion als auch ein Anstieg der Temperatur erwartet.

Der Temperaturverlauf während der Reaktion ist für einen Schwefelsäureanteil von 3 % und 6 % in Abbildung 28 dargestellt.

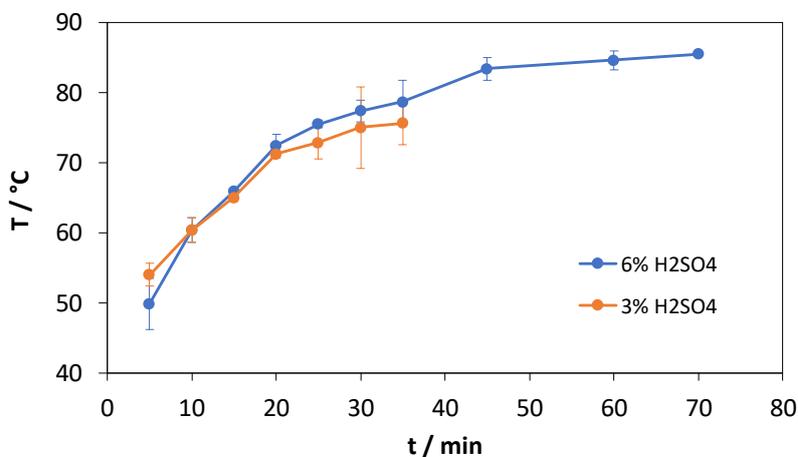


Abbildung 28: Temperaturverlauf während der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.

Wie zu erwarten, steigt die Temperatur mit zunehmender Mahldauer. Anfangs ist ein starker Temperaturanstieg zu erkennen, der mit zunehmender Mahldauer abnimmt und sich einem Grenzwert nähert. Die Säurebeladung hat dabei keinen Einfluss auf die Temperatur und die Kurven für 3 % und 6 % Schwefelsäure verlaufen im Rahmen der Standardabweichung parallel. Der Grenzwert wird ab etwa 50 min bei einer Temperatur von ca. 85 °C erreicht. Dies zeigt, dass die gewählten Intervalle des

Mahlzyklus von 5 min Mahlen und 2 min Kühlen bei den gegebenen Reaktionsbedingungen vor einer Überhitzung und Folgereaktionen schützen.

Die Ausbeute der Versuchsreihe mit 6 % Schwefelsäure ist in Abbildung 29 dargestellt. Gezeigt werden die gemittelten Ergebnisse mit den Standardabweichungen der Oligomere und des festen Rückstandes.

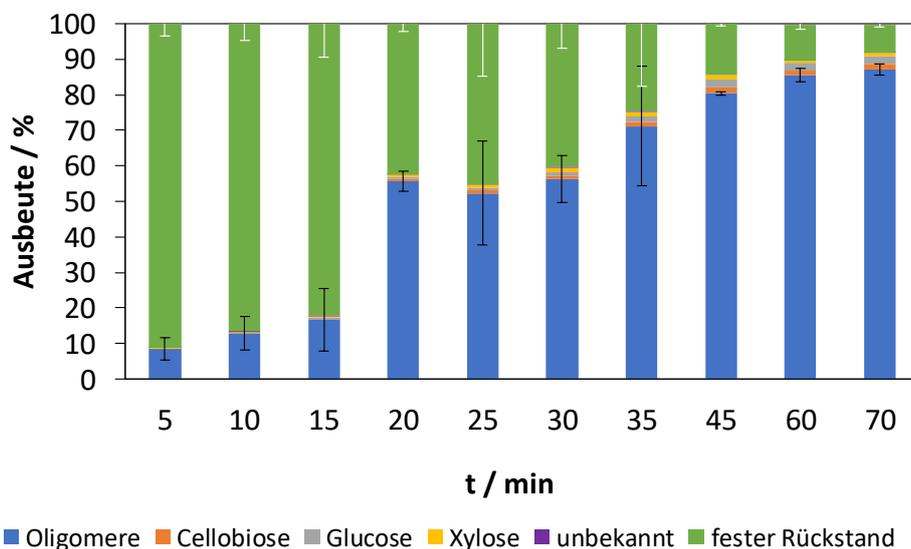


Abbildung 29: Zeitaufgelöste mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose mit 6 % Schwefelsäure. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.

Wie zu erwarten steigt der Oligomeranteil bei einer Erhöhung der Mahldauer, während der Anteil des festen Rückstands abnimmt. Eine steigende Reaktionszeit führt zu mehr Stößen der Mahl­kugeln, die zu Reaktionen führen können. Besonders auffällig ist der deutliche Anstieg des Oligomeranteils von 17 % auf 56 % zwischen 15 min und 20 min. Mögliche Ursache ist eine vollständige Amorphisierung der Proben, wodurch die Löslichkeit erhöht wird oder die Bildung von Oligomerketten, die kurz genug sind, um in Wasser gelöst zu werden. Die Amorphisierung kann anhand der Ergebnisse in Abbildung 21 ausgeschlossen werden, da bereits nach 15 min eine komplett amorphe Probe vorliegt.

Der Einfluss des Säuregehalts auf die mechanokatalytische partielle Depolymerisation wird mit einem Säureanteil von 3 % untersucht. In Abbildung 30 sind die Ausbeuten mit entsprechenden Standardabweichungen für einen Säureanteil von 3 % dargestellt.

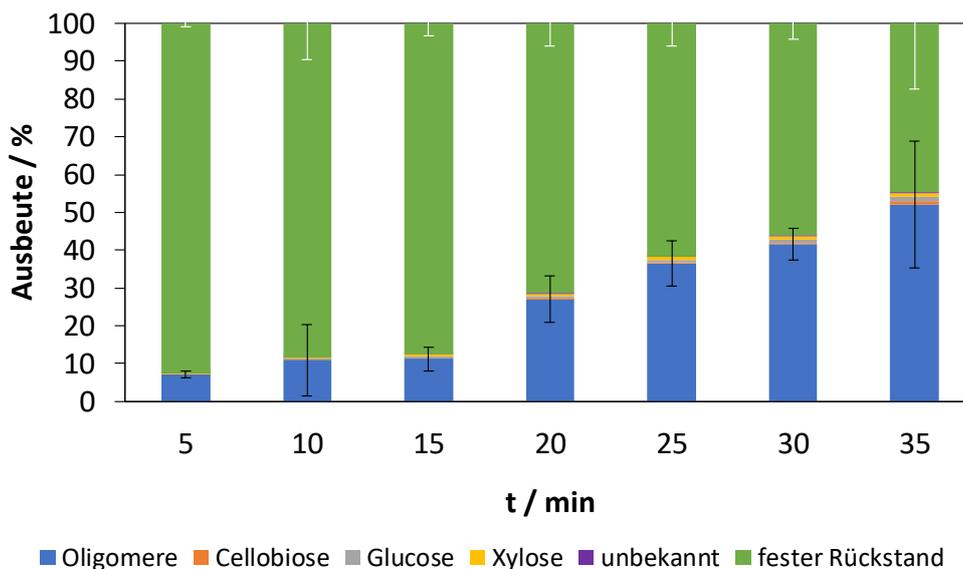


Abbildung 30: Zeitaufgelöste mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose mit 3 % Schwefelsäure. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.

Wie bei der Versuchsreihe mit 6 % Säure ist auch hier eine Zunahme der Oligomerausbeute über den betrachteten Zeitraum festzustellen. Ebenfalls ist der größte Zuwachs des Oligomeranteils zwischen 15 min und 20 min zu beobachten. In diesem Zeitraum steigt der Oligomeranteil von 11 % auf 27 %. Auffällig ist, dass der Anteil im folgenden Mahlintervall bei 25 min nochmals deutlich auf 36 % ansteigt, wobei dies im Rahmen der Standardabweichung liegt. Im Vergleich zur Versuchsreihe mit 6 % Säure ist der Oligomeranteil bei gleicher Mahldauer geringer, nach 30 min beträgt dieser bei 6 % Säure 56 %, und bei 3 % Säure 42 % beträgt. Dies ist auf die höhere Katalysatormenge zurückzuführen, welche die Reaktion beschleunigt.

Im Folgenden wird auf die Glucoseausbeute, das zahlenmittlere Molekulargewicht und das gewichtsmittlere Molekulargewicht bei steigender Reaktionszeit eingegangen.

Die Glucoseausbeute für beide Versuchsreihen ist in Abbildung 31 dargestellt.

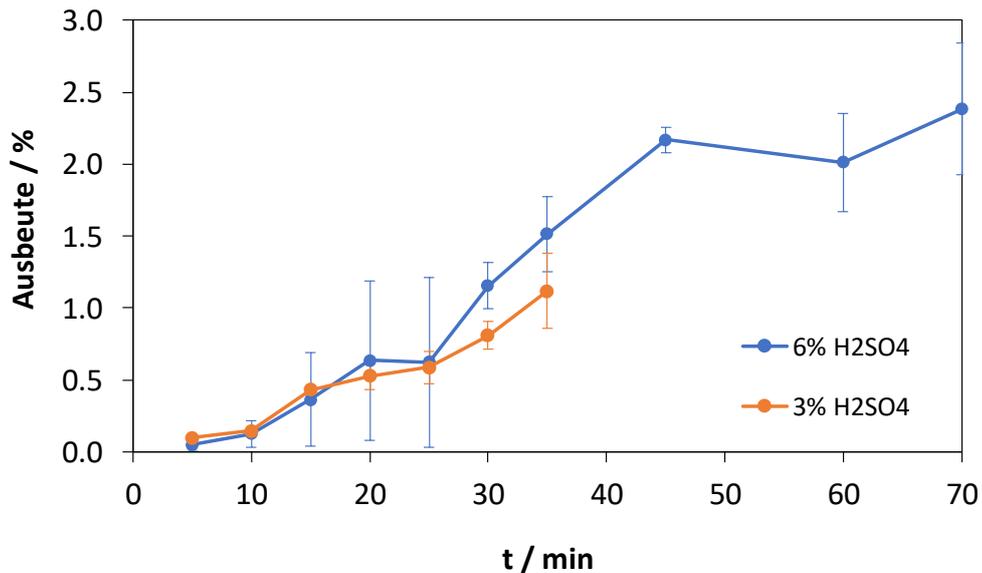


Abbildung 31: Glucoseausbeute der zeitaufgelösten mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose mit 3 % und 6 % Schwefelsäure. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.

Es ist zu beobachten, dass die Glucoseausbeute bei 6 % Säure und einer Mahldauer von bis zu 45 min zunimmt. Auffällig ist der anfangs geringe Ausbeuteanstieg, der bis zu 45 min sichtbar ansteigt. Grund hierfür ist das Vorliegen von im Mittel längeren Celluloseketten bei kürzerer Mahldauer, was sich im geringeren löslichen Anteil der Proben widerspiegelt. Steigt die Mahldauer, liegen vermehrt Celluloseketten mit einem geringeren Polymerisationsgrad vor. Dies wiederum führt statistisch zu mehr Spaltungen an den Kettenenden, welche zur Bildung von Glucose führen. Ab einer Mahldauer von 45 min ist die Glucoseausbeute mit etwa 2.2 % konstant, dies ist auf eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Depolymerisation und Polymerisation zurückzuführen. Wie in Kapitel 4.1.4. gezeigt ist Glucose in der Lage selbst zu polymerisieren. Die Glucoseausbeute bei 3 % Säure verläuft analog aber mit einem flacheren Anstieg. Es wird erwartet, dass das Gleichgewicht sich bei längeren Reaktionszeiten einstellt. Die zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewichte sowie ein Vergleich der GPC-Chromatogramme nach 35 min beider Messreihen werden in Abbildung 32 und Abbildung 33 gezeigt.

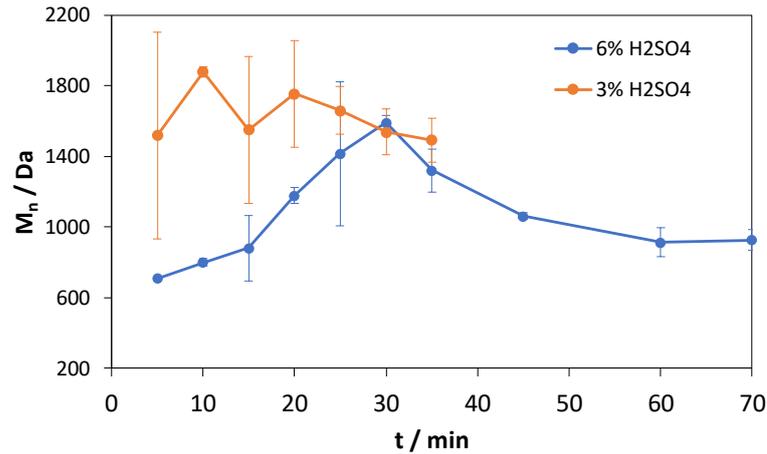


Abbildung 32: Zahlenmittleres Molekulargewicht der zeitaufgelösten mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose mit 3 % und 6 % Schwefelsäure. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Versuchsreihe mit 3 % Säure ist konstant, wobei die großen Standardabweichungen zu beachten sind. Bei 6 % Säure steigt das zahlenmittlere Molekulargewicht bis zu 30 min von etwa 700 Da auf 1500 Da an und flacht anschließend auf 1000 Da ab, wo es nach 45 min als konstant angesehen werden kann. Dieser Sachverhalt stimmt mit der Glucoseausbeute, die ab 45 min ebenfalls einen konstanten Wert annimmt überein.

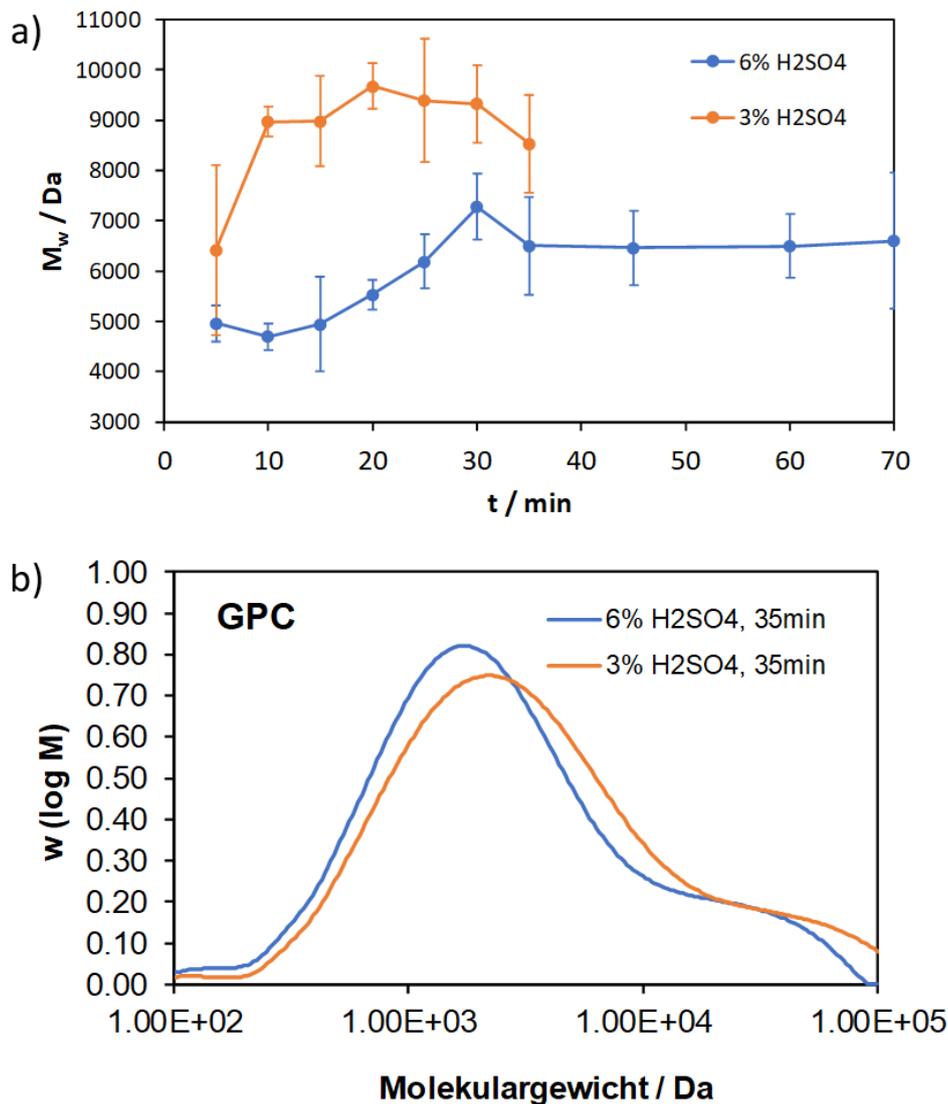


Abbildung 33: a) Gewichtsmittleres Molekulargewicht der zeitaufgelösten mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation und b) Vergleich der GPC-Chromatogramme nach 35 min von Cellulose mit 3 % und 6 % Schwefelsäure. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.

Die gewichtsmittleren Molekulargewichte der Versuchsreihe mit 3 % Säure steigen nach dem ersten Mahlzyklus an und bleiben im weiteren Verlauf im Rahmen der Standardabweichung konstant, was in Einklang mit den zahlenmittleren Molekulargewichten steht. Für 6 % Säure steigt das gewichtsmittlere Molekulargewicht von 5000 Da bei 5 min auf 7000 Da bei 30 min an und flacht im weiteren Verlauf auf etwa 6000 Da als konstanten Wert ab. Dies stimmt mit der Glucoseausbeute und dem zahlenmittleren Molekulargewicht überein. Der Vergleich der GPC-Chromatogramme nach 35 min verdeutlicht den Einfluss des größeren Säuregehalts hin zu geringeren Molekulargewichten. Auffällig ist das deutlich höhere Molekulargewicht im Vergleich mit dem zahlenmittleren Molekulargewicht, was typisch für eine breite Molekulargewichtsverteilung ist. Der daraus resultierende Polydispersitätsindex (PDI) ist in Abbildung 34 aufgetragen.

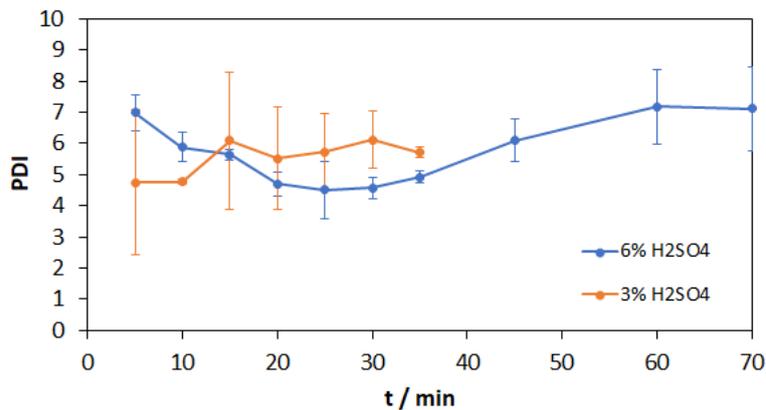


Abbildung 34: Polydispersitätsindex der zeitaufgelösten mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose mit 3 % und 6 % Schwefelsäure. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.

Wie aufgrund des im Vergleich zum zahlenmittleren Molekulargewicht deutlich höheren gewichtsmittleren Molekulargewichts ist über den gesamten Betrachtungszeitraum ein hoher PDI im Bereich von 4 bis 7 zu beobachten. Dieser resultiert aus einer breiten Molekulargewichtsverteilung. Da die Ausbeute an Oligomeren mit dem höchsten Massenanteil entscheidend ist, wird im Folgenden das gewichtsmittlere Molekulargewicht betrachtet.

4.1.7. Einfluss des Mahlkelmaterials und des Mahlkelldurchmessers

Das Mahlkelmaterial und der Mahlkelldurchmesser beeinflussen den Energieeintrag pro Stoß auf die mechanokatalytische partielle Depolymerisation. Bei steigender Mahlkelldichte und steigendem Mahlkelldurchmesser erhöht sich der Energieeintrag durch die kinetische Energie der Mahlkeln. Die Ausbeuten bei Variation des Mahlkelmaterials Zirkonoxid, Edelstahl und Wolframcarbid und die Auftragung des löslichen Anteils gegen die Mahlkelldichte sind in Abbildung 35 dargestellt.

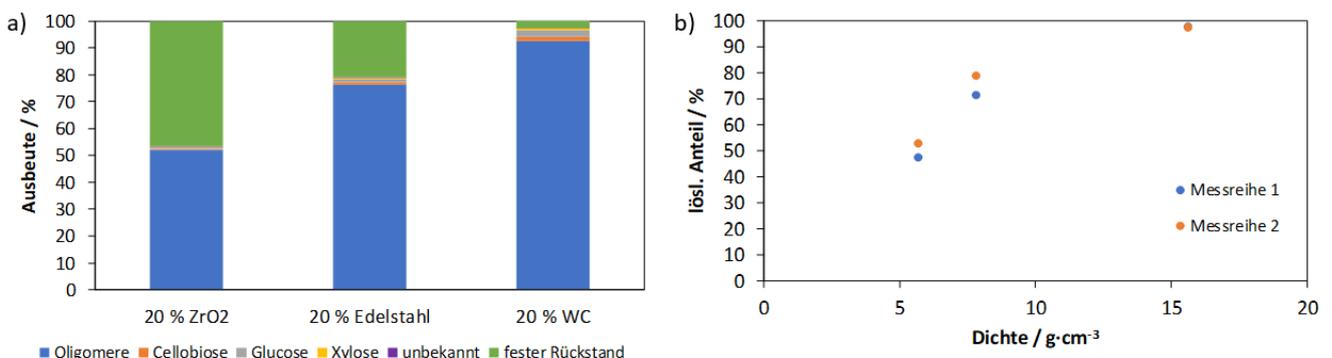


Abbildung 35: a) Produktzusammensetzung nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation mit verschiedenen Mahlkelmaterialien; Reaktionsbedingungen: 3 % Schwefelsäure, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Mahlkeln, 350 rpm, 85 min Mahldauer. (b) Auftragung des löslichen Anteils gegen die Dichte der verwendeten Mahlkeln.

Wie zu erwarten, steigt die Oligomerausbeute mit steigender Mahlkugeldichte an. Bei Verwendung von Zirkonoxid mit einer Dichte von $5.68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ beträgt die Oligomerausbeute etwa 50 % und steigt auf nahezu 100 % für Wolframcarbid mit einer Dichte von $15.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ an. Der Einfluss der Dichte und der daraus resultierenden Masse auf die kinetische Energie ist proportional und legt eine proportionale Erhöhung der Ausbeute nahe. Dies kann für den löslichen Anteil nicht bestätigt werden, jedoch ist eine deutliche Zunahme zu erkennen. Grund hierfür ist die bevorzugte Bildung von löslichen Oligomeren mit kleinerem Molekulargewicht bei höherer Mahldauer und höherer Mahlkugeldichte. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der beschriebenen Versuche ist in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Auflistung der gewichtsmittleren Molekulargewichte der Produkte bei Variation des Mahlkugelmaterials.

Mahlkugelmateriale	M_w / Da
Zirkonoxid	4452
Edelstahl	4678
Wolframcarbid	2889

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht für Wolframcarbid sinkt und liegt unter dem von Zirkonoxid und Edelstahl. Für jedes Mahlkugelmateriale sind die gewichtsmittleren Molekulargewichte im gewünschten Bereich zwischen 1 kDa und 10 kDa. Für Zirkonoxid und Edelstahl wird ein entsprechend niedrigeres Molekulargewicht bei längerer Mahldauer erwartet.

Im Zuge der Untersuchung des Mahlkugelmaterials wurde der Abrieb der einzelnen Kugelmateriale während des Mahlprozesses untersucht und mit dem Gehalt der Komponenten in unbehandelter Cellulose mittels XRF verglichen. Aufgeführt sind die jeweiligen Gehalte in Tabelle 10.

Tabelle 10: Abriebsbedingte Gehalte von Zirkon, Eisen und Wolfram im Produkt nach mechanokatalytischer Behandlung.

Mahlkugelmateriale	Gehalt unbehandelt	Gehalt nach Mechanokatalyse
Zirkonoxid	2.4 ppm Zr	11.9 ppm Zr
Edelstahl	9.5 ppm Fe	80.9 ppm Fe, 8.4 ppm Zr
Wolframcarbid	0.2 ppm W	66.7 ppm W, 23,3 ppm Zr

Es ist zu erkennen, dass bei allen Materialien ein Anstieg des jeweiligen Metalls im Produkt nach mechanokatalytischer Behandlung vorliegt. Für Zirkon fällt der Anstieg mit etwa 10 ppm am geringsten aus, wohingegen Edelstahl und Wolframcarbid Anstiege von etwa 70 ppm und 65 ppm aufweisen. Zudem wird bei Verwendung von Edelstahl- und Wolframcarbidmahlkugeln ein Anstieg des Zirkongehalts festgestellt, welcher auf den Abrieb des Mahlbeckers zurückzuführen ist. Der erhöhte Anstieg von Edelstahl kann mit der geringeren Härte des Mahlmaterials begründet werden. Bei

Wolframcarbidgebiet die Ursache in der erhöhten kinetischen Energie, welche durch die Materialdichte hervorgerufen wird. Dies führt ebenfalls zu einem erhöhten Zirkonabrieb des Mahlbeckers.

In Abbildung 36 wird der Einfluss des Mahlkugeldurchmessers auf die mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose anhand von zwei Versuchsreihen bei Rotationsgeschwindigkeiten von 350 rpm und 430 rpm gezeigt.

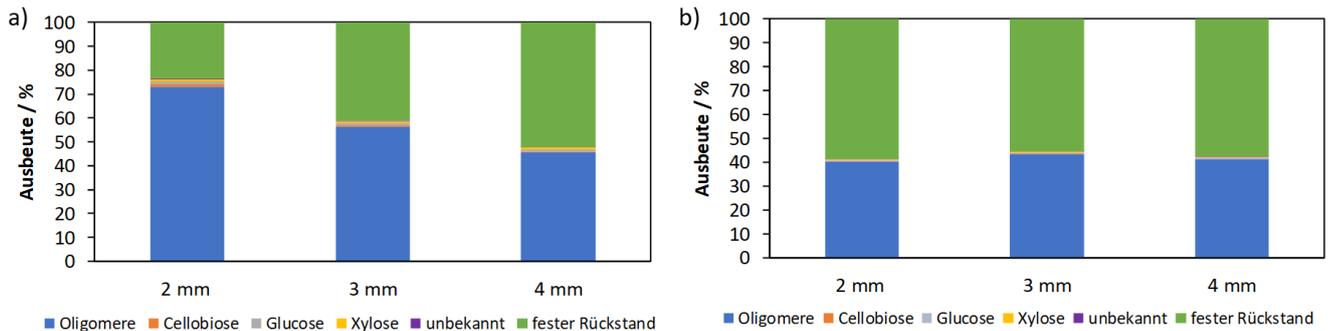


Abbildung 36: Produktzusammensetzung nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation mit verschiedenen Mahlkugeldurchmessern. Reaktionsbedingungen: a) 3 % Schwefelsäure, 20 % Füllungsgrad mit Edelmahlkugeln, 430 rpm, 40 min Mahldauer. (b) 6 % Schwefelsäure, 20 % Füllungsgrad mit Edelmahlkugeln, 350 rpm, 40 min Mahldauer

Beim Vergleich der zwei Versuchsreihen sind zwei unterschiedliche Trends festzustellen. Bei einer höheren Rotationsgeschwindigkeit von 430 rpm sinkt die Oligomerausbeute bei steigendem Mahlkugeldurchmesser von 72 % mit 2 mm Mahlkugeln auf 45 % mit 4 mm Mahlkugeln. Bei 350 rpm hingegen bleibt die Oligomerausbeute konstant bei etwa 40 %. Eine mögliche Begründung ist der Arrhenius-Ansatz (Gleichung (3)), bei dem sowohl die Stoßanzahl auch die Reaktionswahrscheinlichkeit entscheidend ist.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (3)$$

Der präexponentielle Faktor A entspricht der Stoßanzahl und der zweite Term mit der Aktivierungsenergie E_a , der idealen Gaskonstante R und der Temperatur T der Reaktionswahrscheinlichkeit bei klassischen chemischen Reaktionen. Für die folgende Diskussion wird auf die zwei Terme als Ganzes eingegangen und die Annahme getroffen, dass der präexponentielle Faktor A den mechanischen Stößen der Mahlkugeln entspricht.

Die Stoßanzahl ist bei den 2 mm Mahlkugeln aufgrund der höheren Kugelanzahl bei gleichem Füllungsgrad erhöht. Bei 430 rpm besitzen die Mahlkugeln eine höhere kinetische Energie, die für das Stattfinden einer Reaktion entscheidend ist. Das Produkt aus Stoßanzahl und Reaktionswahrscheinlichkeit ist für 2 mm Mahlkugeln am höchsten und sinkt aufgrund des starken

Unterschiedes der Stoßanzahl für größere Mahlkugeln ab. Bei 350 rpm hingegen sinkt die Reaktionswahrscheinlichkeit durch den gesunkenen Energieeintrag. Die 4 mm Mahlkugeln besitzen die höchste kinetische Energie, jedoch die geringste Stoßanzahl. Der Sachverhalt ändert sich für 2 mm und 3 mm Mahlkugeln, bei denen die Stoßanzahl steigt, die Reaktionswahrscheinlichkeit jedoch sinkt. Das Resultat ist ein annähernd gleiches Produkt aus Stoßanzahl und Reaktionswahrscheinlichkeit, welches zu vergleichbaren Oligomerausbeuten führt.

Die zugehörigen gewichtsmittleren Molekulargewichte sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Auflistung der gewichtsmittleren Molekulargewichte der Produkte bei Variation des Mahlkugeldurchmessers.

Experiment	M_w / Da
2 mm, 430 rpm, 3 %	2026
3 mm, 430 rpm, 3 %	2095
4 mm, 430 rpm, 3 %	2219
2 mm, 350 rpm, 6 %	1352
3 mm, 350 rpm, 6 %	1610
4 mm, 350 rpm, 6 %	1575

Auffällig ist das geringere gewichtsmittlere Molekulargewicht der Versuche mit 6 % Schwefelsäure bei 350 rpm. Durch den erhöhten Säureanteil steigt ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit und es kommt zu kürzerkettigen Oligomeren. Der Säuregehalt besitzt hier den größten Einfluss auf das Molekulargewicht. Zudem liegen die Molekulargewichte jeder Versuchsreihe in einem ähnlichen Bereich und für jedes Mahlkugelmateriale im gewünschten Bereich zwischen 1 kDa und 10 kDa.

4.1.8. Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit

Der Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit wird mit Wolframcarbidmahlkugeln im Bereich zwischen 180 rpm und 430 rpm bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 37 dargestellt.

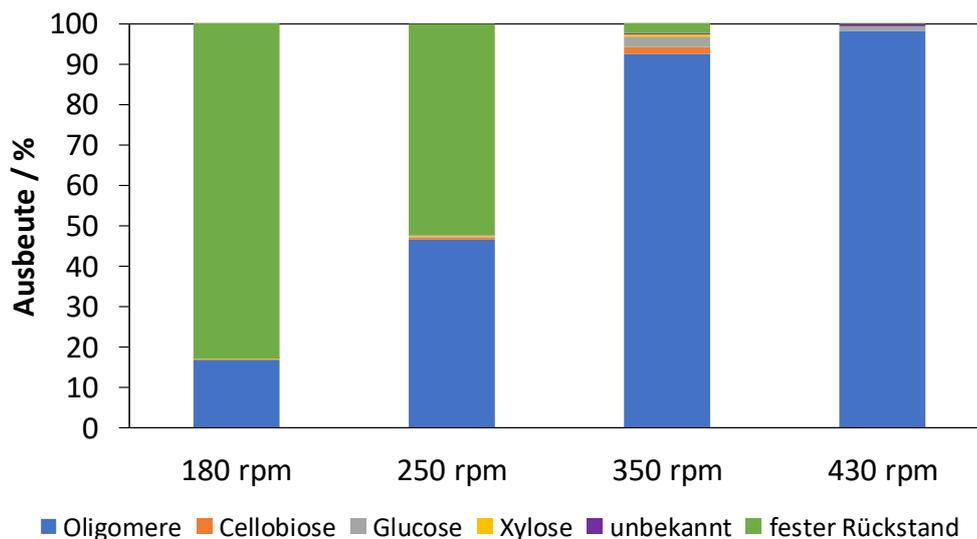


Abbildung 37: Produktzusammensetzung nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation bei Variation der Rotationsgeschwindigkeit. Reaktionsbedingungen: 3 % Schwefelsäure, 20 % Füllungsgrad mit Wolframcarbidmahlkugeln, 85 min Mahldauer.

Bei 430 rpm beträgt die Temperatur nach der mechanochemischen Behandlung 115 °C und liegt damit deutlich über den maximal erwünschten 90 °C, um Folgereaktionen auszuschließen. Dies führte zur farblichen Änderung des Produktes ins dunkelgraue, was typisch für eine beginnende Carbonisierung der Probe ist. Eine Drehzahl von 430 rpm ist daher trotz des höchsten löslichen Anteils nicht geeignet. Bei 180 rpm liegt der lösliche Anteil bei 17 % und besteht fast ausschließlich aus Oligomeren. Bei steigender Rotationsgeschwindigkeit erhöht sich der lösliche Anteil auf etwa 48 % bei 250 rpm und 97 % bei 350 rpm. Dabei wird vermehrt Glucose gebildet, wodurch die Reaktion sich dem Gleichgewicht aus Polymerisation und Depolymerisation nähert.

Die gewichtsmittleren Molekulargewichte (Tabelle 12) sinken von 4424 Da bei 180 rpm auf 2889 Da bei 350 rpm, was mit der fortschreitenden Depolymerisation hin zum Gleichgewicht aus Polymerisation und Depolymerisation übereinstimmt. Bei 430 rpm hingegen ist ein erneuter Anstieg auf 4211 Da zu beobachten. Bei diesem Versuch ist die Temperatur erhöht und liegt bei 115 °C. Dies führt zu einer beginnenden Carbonisierung und dadurch wird die Reaktion beeinträchtigt. Eine Interpretation dieses Versuchs ist daher nicht möglich.

Tabelle 12: Auflistung der gewichtsmittleren Molekulargewichte der Produkte und der Temperatur bei Variation der Rotationsgeschwindigkeit.

Rotationsgeschwindigkeit / rpm	M_w / Da	T / °C
180	4424	34
250	4939	48
350	2889	82
430	4211	115

4.1.9. Einfluss des Füllungsgrades

Der Einfluss des Füllungsgrades wird ebenfalls mit Wolframcarbidmahlkugeln untersucht. Der Füllungsgrad wird in 10 %-Schritten zwischen 10 % und 40 % variiert. Die resultierende Produktzusammensetzung der Versuche wird in Abbildung 38 gezeigt.

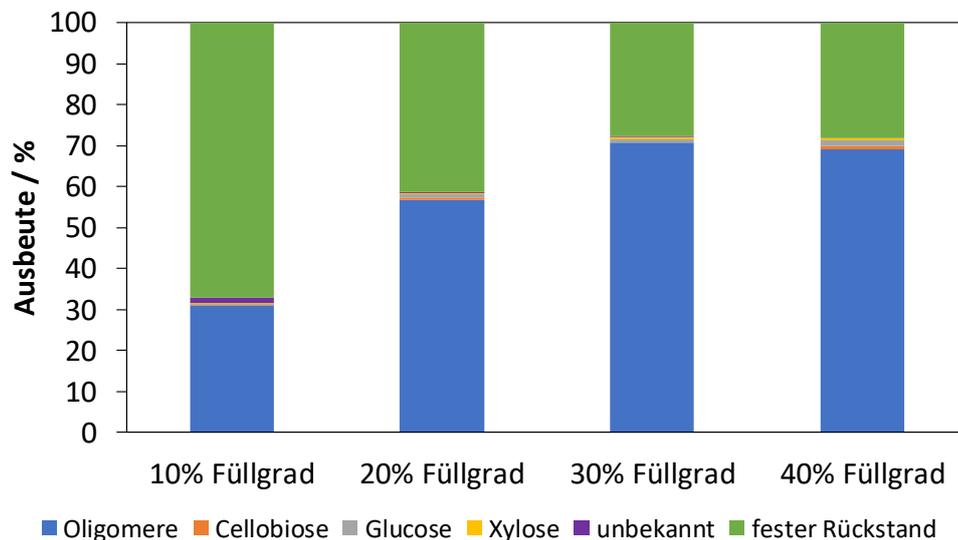


Abbildung 38: Produktzusammensetzung nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation bei Variation der Füllungsgrades mit Wolframcarbidmahlkugeln. Reaktionsbedingungen: 3 % Schwefelsäure, 250 rpm, 85 min Mahldauer.

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass der Füllungsgrad eine entscheidende Rolle bei der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation spielt. Bei einem Füllungsgrad von 10 % und den gegebenen Reaktionsbedingungen beträgt der lösliche Anteil etwa 32 % und steigt auf 59 % bei einem Füllungsgrad von 20 % bis hin zu 72 % bei 30 % Füllungsgrad an. Ein weiteres Erhöhen des Füllungsgrades auf 40 % führt zu einem etwa gleichbleibenden löslichen Anteil. Grund hierfür ist die eingeschränkte Bewegungsfreiheit bei zunehmendem Füllungsgrad, wodurch die Mahl­kugeln nicht ihre maximale Geschwindigkeit erreichen. Dies wiederum verringert die kinetische Energie und somit den Energieeintrag. Würde der Füllungsgrad weiter erhöht werden, so wäre eine Abnahme des löslichen Anteils zu erwarten. Dieser Sachverhalt stimmt mit Befunden aus der Literatur überein, in der ein zu hoher Füllungsgrad den Energieeintrag vermindert.^[86]

Die zugehörigen gewichtsmittleren Molekulargewichte sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13: Auflistung der gewichtsmittleren Molekulargewichte der Produkte bei Variation des Füllungsgrades.

Mahlkugelfüllungsgrad / %	M_w / Da
10	4289
20	4423
30	4434
40	3268

Im relevanten Bereich des Füllungsgrades zwischen 10 % und 30 % ist kein Einfluss auf das gewichtsmittlere Molekulargewicht festzustellen. Wie in den vorherigen Abschnitten wird bei hohen löslichen Anteilen in Nähe des Gleichgewichts der Einfluss zwischen Polymerisation und Depolymerisation erwartet.

Auf Basis der Ergebnisse wird im Rahmen dieser Arbeit mit einem Füllungsgrad von 20 % gearbeitet.

4.1.10. Vergleich mit der sauren Hydrolyse und dem Scholler-Verfahren

Zum Abschluss des Kapitels der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose wird diese mit der sauren Hydrolyse und dem Scholler-Verfahren verglichen. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 14 aufgeführt. Der Schwefelsäureanteil bezieht sich analog der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation auf die eingesetzte Menge an Cellulose inklusive Schwefelsäure. Der lösliche Anteil nach den Reaktionen sowie die zugehörigen Chromatogramme sind in Abbildung 39 dargestellt.

Tabelle 14: Reaktionsbedingungen der sauren Hydrolyse und dem Scholler-Verfahren in Anlehnung an die Literatur.^[27, 102]

Aufschluss	T / °C	p / bar	H ₂ SO ₄ / %	t / h
Saure Hydrolyse	130	1	4.76	1
Scholler-Verfahren	170	10	6.59	1

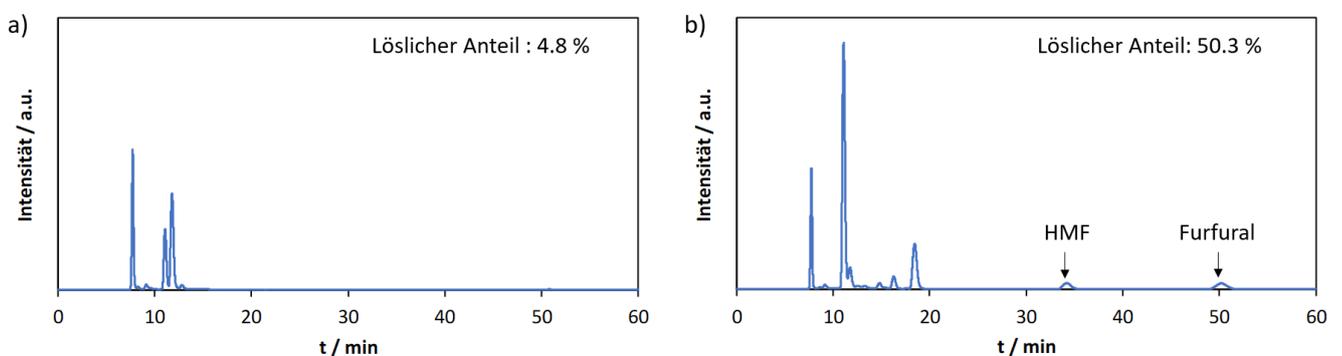


Abbildung 39: HPLC-Chromatogramme nach der a) Sauren Hydrolyse und des b) Scholler-Verfahrens mit dem zugehörigen löslichen Anteil.

Der lösliche Anteil nach der sauren Hydrolyse beträgt lediglich 4.8 % und besteht neben einem gewissen Oligomeranteil größtenteils aus Glucose und Fructose, welche durch die Keto-Enol-Tautomerie im Gleichgewicht mit Glucose liegt. Gleiche Reaktionsbedingungen für Glycane als Ausgangsmaterial resultieren in einer quantitativen Umsetzung zu Glucose.^[102] Grund hierfür ist die schlechte Löslichkeit von Cellulose in Wasser und die vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen. Der lösliche Anteil nach dem Scholler-Verfahren beträgt 50.3 %. Im HPLC-Chromatogramm treten neben den zu erwartenden Peaks der Oligomere und der Einfachzucker zusätzliche Peaks bei etwa 18 min, 34 min und 51 min auf. Der Peak bei 18 min kann nicht zugeordnet werden, der bei 34 min stammt von gebildetem HMF und der bei 51 min von Furfural. HMF und Furfural werden unter Wasserabspaltung als Folgeprodukte von Glucose und Xylose gebildet. Die Chromatogramme sowie der lösliche Anteil verdeutlichen, dass diese Verfahren für die Verzuckerung ausgelegt sind und je nach Reaktionsbedingungen nur ein geringer Anteil an Oligomeren im Produkt vorliegt. Für die gezielte Synthese von Glycanen stellt die mechanokatalytische partielle Depolymerisation daher ein besser geeignetes Verfahren dar.

4.2. Mechanokatalytische partielle Depolymerisation der lignocellulosischen Rohstoffe

In diesem Kapitel wird zunächst die Zusammensetzung der lignocellulosischen Rohstoffe aufgezeigt. Darauf werden die bei Cellulose gewonnenen Erkenntnisse auf die verwendeten Rohstoffe übertragen und der Einfluss einer Vorextraktion diskutiert. Abschließend werden die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sowie der Einfluss der Extraktion nach mechanochemischer Behandlung untersucht.

4.2.1. Zusammensetzung der lignocellulosischen Rohstoffe

Da jeder lignocellulosische Rohstoff eine eigene Zusammensetzung des Wassergehalts, der Extrakte, des Aschegehalts, der Kohlenhydrate und Lignin aufweist, ist es notwendig die Zusammensetzung der verwendeten Rohstoffe (Weizenstroh, Kakaoschalen, Rübenschnitzel und Apfeltrester) zu bestimmen. Die mittels den (*National Renewable Energy Laboratory*) NREL-Vorschriften bestimmten Zusammensetzungen sind in Abbildung 40 gezeigt.

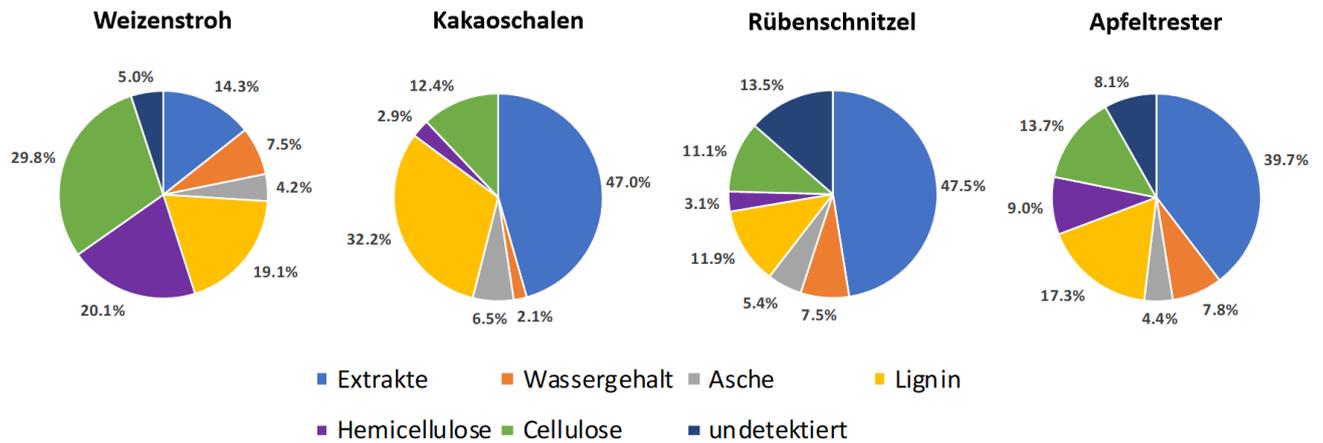


Abbildung 40: Nach den NREL-Vorschriften bestimmte Zusammensetzungen des verwendeten Weizenstrohs, der Kakaoschalen, der Rübenschnitzel und des Apfeltresters.^[98]

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die Zusammensetzung der lignocellulosischen Rohstoffe sehr heterogen ist. Mit Ausnahme von Weizenstroh stellen die Extrakte den größten Anteil der Rohstoffe dar. Zu den Extrakten zählen nicht strukturgebundene Glycane, Zucker und Carbonsäuren. Die für die Gewinnung der Glycane entscheidenden Bestandteile sind Hemicellulose und Cellulose. Diese Komponenten machen mit einem Anteil von 30 % Cellulose und 20 % Hemicellulose etwa 50 % von Weizenstroh aus. Für die weiteren Rohstoffe ist der Anteil an Cellulose und Hemicellulose geringer. Für Apfeltrester beträgt der Anteil insgesamt 23 %, für Kakaoschalen 15 % und für Rübenschnitzel 14 %. Der Ligningehalt hingegen ist mit 32 % bei Kakaoschalen am größten. Der Ligningehalt der anderen Rohstoffe liegt zwischen 12 % in Rübenschnitzeln und 19 % in Weizenstroh. Neben den Hauptbestandteilen in den Rohstoffen liegt der Aschegehalt bei 4 % - 6.5 % und Wasser bei 2 % - 8 %. Weiterhin ist für Weizenstroh, Rübenschnitzel und Apfeltrester ein undetektierbarer Anteil festzustellen. Dieser ist auf die Bestimmung der Zusammensetzung nach den NREL-Vorschriften zurückzuführen. Die Struktur der zu behandelnden Biomassen besitzt einen entscheidenden Einfluss auf die mechanokatalytische partielle Depolymerisation. Eine starke Einbindung der Polysaccharide in die Ligninmatrix des Rohstoffes erschwert die partielle Depolymerisation. Für Kakaoschalen mit einem hohen Ligningehalt und gleichzeitig geringem Gehalt an Cellulose und Hemicellulose wird daher eine erschwerte mechanokatalytische partielle Depolymerisation im Vergleich zu Weizenstroh, mit einem hohen Anteil an Cellulose und Hemicellulose, erwartet.

4.2.2. Mechanokatalytische partielle Depolymerisation der lignocellulosischen Rohstoffe

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation der lignocellulosischen Rohstoffe anders dargestellt als bei Cellulose. Da die Zusammensetzung der Rohstoffe komplex ist und innerhalb der löslichen Produkte nicht zwischen Glucan, Xylan und Ligninfragmenten unterschieden werden kann, wird zwischen festem Rückstand und löslichen Produkten differenziert. Die Anteile der löslichen Produkte in Abhängigkeit des Säuregehalts und der Mahldauer wird in Abbildung 41 für Weizenstroh, Kakaoschalen, Apfeltrester und Rübenschnitzel gezeigt.

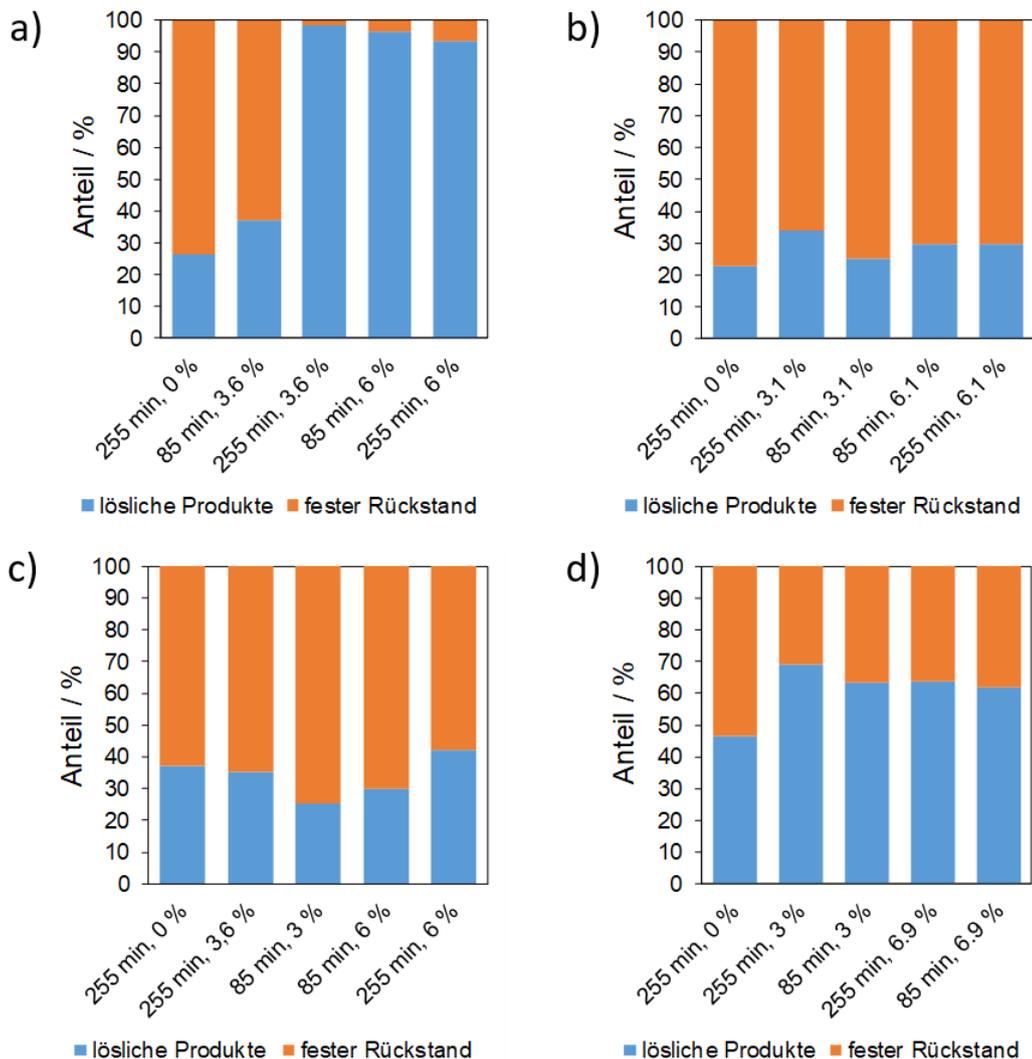


Abbildung 41: Anteil der löslichen Produkte für a) Weizenstroh, b) Kakaoschalen, c) Apfeltrester und d) Rübenschnitzel in Abhängigkeit des Säuregehalts und der Mahldauer. Reaktionsbedingungen: 500 rpm, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln.^[98]

Weizenstroh

In einem Experiment mit 3.6 % Säure und einer ähnlichen Mahlzeit wie für Cellulose wird, wie im zweiten Balken in Abbildung 41 a, mit 37 % ein geringerer löslicher Anteil als für Cellulose festgestellt.

Dies zeigt, dass die Mahldauer aufgrund der komplexeren und starrereren Struktur lignocelluloseischer Rohstoffe erhöht werden muss. Eine Erhöhung der Mahldauer auf 255 min bzw. eine Erhöhung des Säuregehalts auf 6 % führt zu einem nahezu vollständig löslichen Produkt. Der Energieeintrag reicht für die partielle Depolymerisation von Weizenstroh aus. Als Referenz dient ein Experiment ohne Säure, dargestellt im ersten Balken von Abbildung 41a. Der lösliche Anteil beträgt dabei etwa 25 %. Zu beachten ist der Extraktanteil von Weizenstroh, welcher 14,3 % ausmacht und ebenfalls in Lösung geht. Dies führt zu einem effektiven Anstieg des löslichen Anteils von etwa 10 %, was mit den Ergebnissen der Behandlung von Cellulose ohne Säure übereinstimmt.

Kakaoschalen

Die Reaktionen mit Kakaoschalen als Rohstoff werden analog zu denen mit Weizenstroh durchgeführt und sind in Abbildung 41b gezeigt. Für Kakaoschalen kann eine Zunahme des löslichen Anteils von 7 % - 8 % beobachtet werden. Die Zunahme bei geringer Mahldauer und 3,1 % Säure ist dabei am geringsten. Im Vergleich zu Weizenstroh, welches nahezu vollständig löslich ist, stellt dies einen geringen Anstieg des löslichen Anteils dar. Zurückzuführen ist dieses Ergebnis auf den Ligningehalt von 32 % und den gleichzeitig geringen Kohlenhydratanteil von 15 %, was die Struktur sehr robust macht. Die Ergebnisse stimmen mit den Erwartungen einer erschwerten partiellen Depolymerisation für diesen Rohstoff überein. Der Energieeintrag für die mechanokatalytische partielle Depolymerisation bei gegebenen Reaktionsbedingungen ist nicht ausreichend.

Apfeltrester

Wie für Weizenstroh und Kakaoschalen werden die Reaktionen mit Apfeltrester unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 41c dargestellt. Diese Versuchsreihe zeigt keinen Einfluss auf den löslichen Anteil und lediglich eine Mahldauer von 255 min und ein Säuregehalt von 6 % führen zu einer Erhöhung des löslichen Anteils von 5 % im Vergleich zum Versuch ohne Säure. Ein möglicher Grund können nicht strukturegebundene Inhibitoren im Ausgangsmaterial sein. Basische Bestandteile können den Säuregehalt reduzieren und eine robustere Struktur des Apfeltresters im Vergleich zu Weizenstroh kann den benötigten Energieeintrag zum Aufbrechen der kristallinen Strukturen erhöhen. Die Hypothese der nicht strukturegebundenen Inhibitoren stimmt mit den Ergebnissen der Rohstoffe überein, bei denen Weizenstroh mit dem geringsten Extraktgehalt den höchsten löslichen Anteil aufweist.

Rübenschnitzel

Die Reaktionen mit Rübenschnitzeln als Ausgangsmaterial werden unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die Reaktionen der vorherigen Ausgangsstoffe durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 41d dargestellt. Rübenschnitzel als Rohstoff zeigen einen Anstieg des löslichen Anteils

von 45 % ohne Säure auf 65 % bei allen Reaktionsbedingungen. Weder der Säuregehalt noch die Mahldauer haben hier einen Einfluss auf den löslichen Anteil. Der auffällig hohe lösliche Anteil ohne Säure kann mit dem hohen Extraktgehalt der Rübenschnitzel in Wasser begründet werden, welcher nach der Reaktion ebenfalls in Lösung geht.

4.2.3. Einfluss der Vorextraktion

Wie im vorherigen Kapitel dargestellt, zeigen Kakaoschalen und Rübenschnitzel als Rohstoffe nur eine geringe Erhöhung des löslichen Anteils nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation, Apfeltrester weist keine Erhöhung bei Variation der Mahldauer und des Säuregehalts auf. Beim Vergleich des Extraktgehalts aller lignocellulosischen Rohstoffe besitzt Weizenstroh 14.3 % Extrakte während Kakaoschalen, Apfeltrester und Rübenschnitzel 39 % - 47 % Extrakte besitzen. Da Weizenstroh gleichzeitig den höchsten löslichen Anteil nach mechanokatalytischer Behandlung aufweist, wird in diesem Kapitel der Einfluss der Extrakte bzw. der Vorextraktion auf die Reaktion untersucht. Hierbei wird auf die Hypothese von Inhibitoren in den Extrakten der Rohstoffe eingegangen. Als Rohstoffe dienen Apfeltrester und Rübenschnitzel. Diese werden nach den NREL-Vorschriften extrahiert und anschließend mit 6 % Schwefelsäure imprägniert. Der lösliche Anteil sowie der feste Rückstand nach 170 min Mahldauer ist in Abbildung 42 vergleichend mit den Ergebnissen ohne vorherige Extraktion dargestellt.

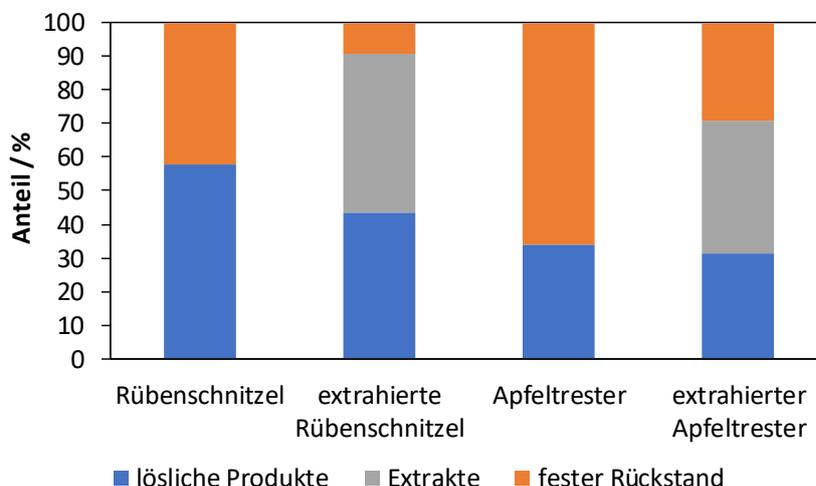


Abbildung 42: Anteil der löslichen Produkte und des festen Rückstands mit und ohne Vorextraktion von Rübenschnitzeln und Apfeltrester. Reaktionsbedingungen: 170 min, 500 rpm, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 6 % Schwefelsäure.^[98]

Der Vergleich zwischen vorextrahiertem und nicht vorextrahiertem Ausgangsmaterial erfolgt durch den gesamtlöslichen Anteil des Produkts. Für die vorextrahierten Rohstoffe werden die Extrakte und die löslichen Produkte addiert. Für beide Rohstoffe führt dies zu einem deutlichen Anstieg des löslichen Anteils nach vorheriger Extraktion. Der Anteil löslicher Produkte, in dem die Glycane vorliegen, wird

nach vorheriger Extraktion bis zu 40 % erhöht. Weiterhin fällt auf, dass der feste Rückstand bei Rübenschnitzeln mit 9 % deutlich geringer ist als bei Apfeltrester mit 29 %. Dies ist wahrscheinlich auf den höheren Ligningehalt von Apfeltrester zurückzuführen, der die Struktur stabiler macht.

Neben einem hohen löslichen Anteil ist ein Molekulargewicht zwischen 1 kDa und 10 kDa für die geplante Anwendung dieser Arbeit entscheidend. Die Molekulargewichtsverteilung der Glycanhaltigen löslichen Produkte der Versuche mit Apfeltrester ist in Abbildung 43 gezeigt.

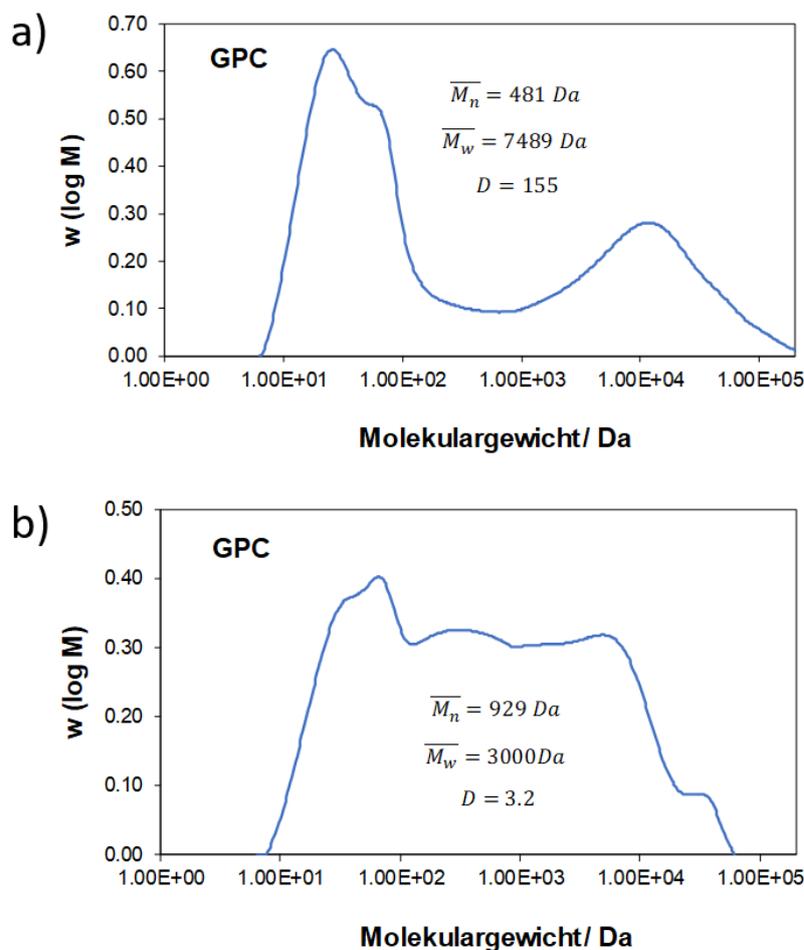


Abbildung 43: Molekulargewichtsverteilung der Versuche mit a) nicht extrahiertem Apfeltrester und b) vorextrahiertem Apfeltrester. Reaktionsbedingungen: 500 rpm, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 6 % Schwefelsäure.^[98]

Nicht extrahierter Apfeltrester zeigt eine bimodale Molekulargewichtsverteilung in Bereichen kleiner 1 kDa und größer 10 kDa. Dies stützt die Hypothese, dass nicht strukturegebundene Substanzen die Reaktion behindern und bevorzugt depolymerisiert werden, während langkettige strukturegebundene Bestandteile später oder nicht depolymerisieren. Der vorextrahierte Apfeltrester hingegen zeigt eine breite Molekulargewichtsverteilung im gewünschten Bereich zwischen 1 kDa und 10 kDa. Dies kann auf die Vorextraktion zurückgeführt werden, bei der nicht strukturegebundene Bestandteile wie Zucker und kurzkettige Glycane bereits extrahiert werden. Die partielle Depolymerisation langkettiger Bestandteile

ist dadurch weniger gehindert. Die breite Molekulargewichtsverteilung, bedingt durch eine statistisch zufällige Depolymerisation entlang der Polymerketten, stimmt mit den breiten Molekulargewichtsverteilungen von Cellulose als Modellsubstanz überein.

4.2.4. Reproduzierbarkeit der Experimente

Die Reproduzierbarkeit der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation wird mit vorextrahiertem Apfeltrester untersucht. Es werden drei Experimente mit einer Mahldauer von 170 min und 6 % Schwefelsäure durchgeführt. Die resultierenden HPLC-Chromatogramme sowie die löslichen Anteile nach der Reaktion werden in Abbildung 44 gezeigt.

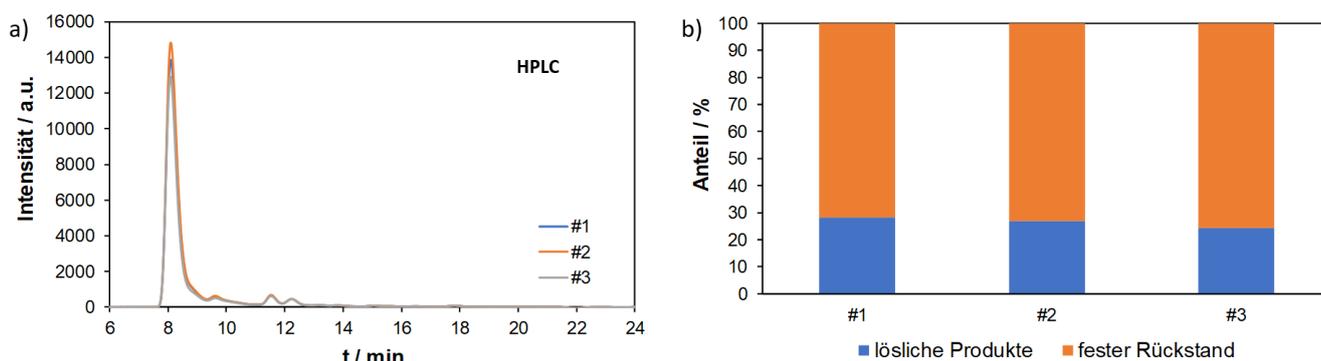


Abbildung 44: a) HPLC-Chromatogramme und b) lösliche Anteile der drei Experimente mit vorextrahiertem Apfeltrester. Reaktionsbedingungen: 170 min, 500 rpm, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 6 % Schwefelsäure.^[98]

Die überlagerten HPLC-Chromatogramme der Versuche sind nahezu identisch und auch der lösliche Anteil nach den Reaktionen stimmt gut miteinander überein. Der lösliche Anteil nach der Reaktion beträgt $26,5 \pm 1,9$ %. Die Versuche belegen die gute Reproduzierbarkeit der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation.

4.2.5. Vergleich der Extraktionsbedingungen nach der Reaktion

Im Zuge dieses Kapitels wird der Einfluss der Extraktionsbedingungen auf das Produkt nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation untersucht. Verglichen wird die Laborextraktion einer 1 %igen Lösung bei Raumtemperatur bei einer Dauer von einer Stunde mit einer Extraktion bei 145 °C und 5 bar für 90 min, welche in Anlehnung an die von Wolf *et al.* am Fraunhofer IWKS bekannte Extraktion von Apfeltrester durchgeführt wird.^[12] Die Ausbeuten beider Extraktionen sind in Abbildung 45 dargestellt.

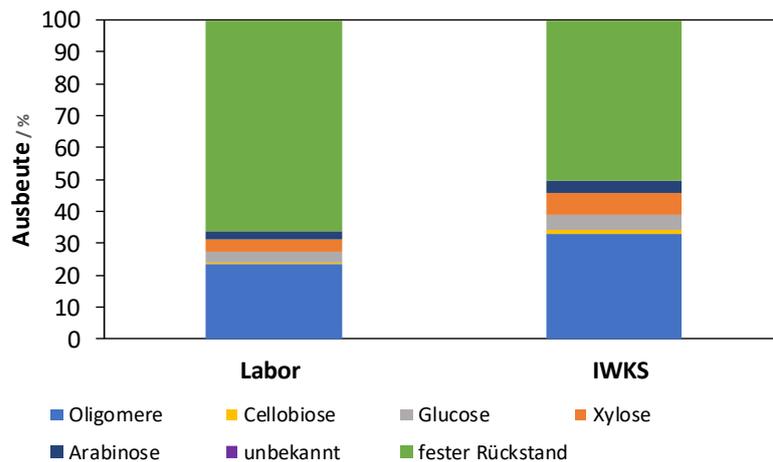


Abbildung 45: Ausbeute nach verschiedenen Extraktionen des Produkts der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Apfeltrester. Reaktionsbedingungen: 170 min, 500 rpm, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 6 % Schwefelsäure.

Die harschen Bedingungen der Extraktion in Anlehnung an eine Vorschrift vom Fraunhofer IWKS führen zu einem höheren löslichen Anteil aller Komponenten. Insgesamt liegt nach der Laborextraktion 34 % des Produkts in Lösung vor und nach der Extraktion in Anlehnung an die Bedingungen vom Fraunhofer IWKS 50 %. Durch die Temperatur von 145 °C kommt es jedoch zur Hydrolyse bereits gelöster Glycane zu Einfachzuckern und gleichzeitig zu einem höheren Anteil an Oligomeren, was mit der Literatur übereinstimmt.^[12] In einer neuen Studie, in Kooperation mit dem Fraunhofer IWKS, konnte gezeigt werden, dass eine Extraktion bei Raumtemperatur Glycane höherer Reinheit liefert. Dies ist optisch durch ein bräunliches Produkt zu erkennen und kann qualitativ durch eine Reinheitsanalyse mittels einem Phenol-Schwefelsäure-Assay nachgewiesen werden.^[98, 166]

4.3. Mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Chitin

Neben Cellulose als Modellsubstanz und den lignocellulosischen Rohstoffen wird als drittes Ausgangsmaterial Chitin als stickstoffhaltiges Makromolekül untersucht. Der Vorteil von Chitin ist der bereits vorhandene acetylgeschützte Stickstoff innerhalb des Makromoleküls, welcher mittels Verseifung zum freien Amin umgesetzt und anschließend zu Wertprodukten weiterverarbeitet werden kann.

Die mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Chitin wird analog zu Cellulose systematisch untersucht. Im ersten Schritt wird der Einfluss des Säuregehalts im Bereich zwischen 0 % und 11.1 % Schwefelsäure untersucht. Die Produktzusammensetzungen nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation sind in Abbildung 46 gezeigt.

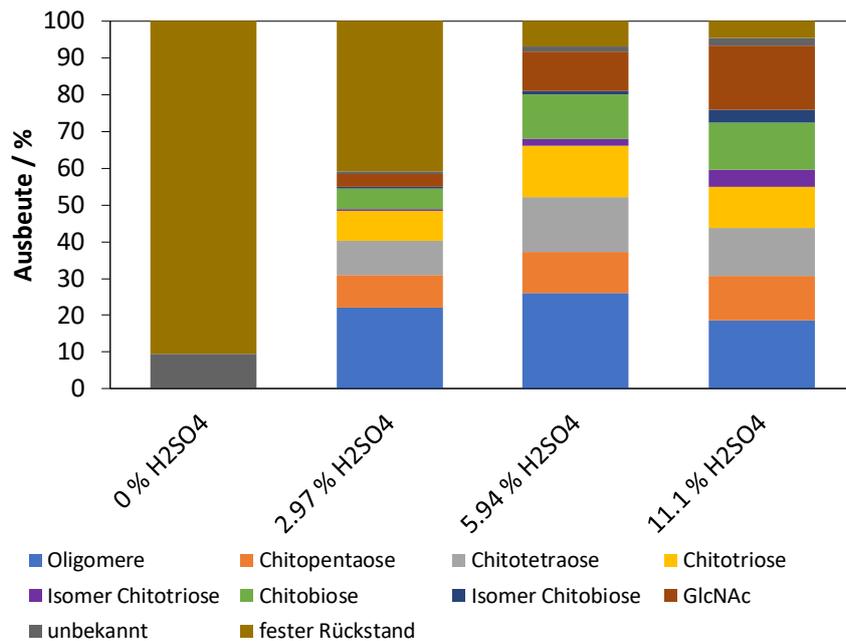


Abbildung 46: Produktzusammensetzungen nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation von Chitin mit Schwefelsäuregehalten zwischen 0 % und 11.1 %. Reaktionsbedingungen: 86 min, 500 rpm, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln.

Wie auch bei Cellulose ist für Chitin ein großer Einfluss des Säuregehalts auf die mechanokatalytische partielle Depolymerisation festzustellen. Ohne Säure als Katalysator werden keine Oligomere gebildet und der lösliche Anteil liegt bei kleiner 10 %. Mit 3 % Schwefelsäure steigt der lösliche Anteil auf etwa 60 %. Zu beachten ist die bessere Auftrennung der HPLC bis hin zu Chitopentaose wohingegen bei Cellulose als Substrat lediglich eine Auftrennung bis zu Cellobiose möglich ist. Für Cellulose liegt der lösliche Anteil unter gleichen Reaktionsbedingungen bei 90 %, zurückzuführen ist dies auf die schlechtere Löslichkeit von Chitin aufgrund der Acetylgruppe. Eine weitere Erhöhung des Säuregehalts führt zu einer Zunahme des löslichen Anteils auf über 90 % bei 6 % und 11.1 % Schwefelsäure, wobei der Oligomeranteil bei 11 % Schwefelsäure sinkt. Analog zu Cellulose führt der hohe Säuregehalt zu einer schnelleren Reaktion, einem höheren Depolymerisationsgrad und der Bildung von mehr niedermolekularen Oligomeren.

Die weiteren Experimente mit Chitin werden, sofern nicht anders beschrieben, mit Wolframcarbidsmahlkugeln durchgeführt. Neben des Säuregehalts wird der Einfluss des Mahlkegelmaterials, der Mahldauer, des Füllungsgrades und verschiedener Rotationsgeschwindigkeiten untersucht. Aufgrund des aus den Celluloseversuchen bekannten starken Temperaturanstiegs bei 430 rpm wird bei dieser Rotationsgeschwindigkeit kein Versuch durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in Abbildung 47 dargestellt.

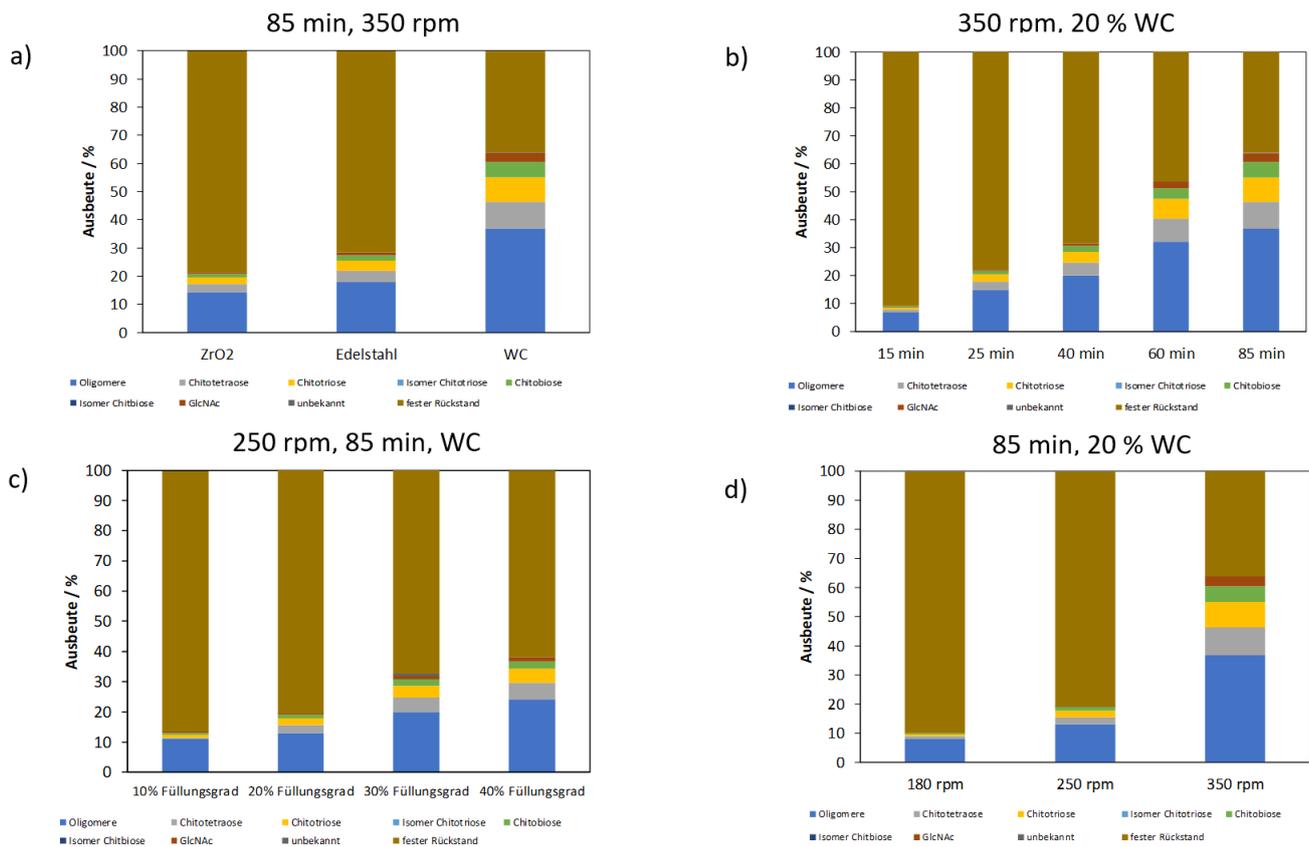


Abbildung 47: Produktzusammensetzungen nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation von Chitin a) mit verschiedenen Mahlkugelmateriale, b) bei verschiedenen Mahldauern, c) bei verschiebenen Füllungsgraden mit Wolframcarbidsmahlkugeln und d) bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten. Reaktionsbedingungen: 3 % Schwefelsäure.

Bei Variation des Mahlkugelmateriale mit Zirkonoxid, Edelstahl und Wolframcarbids, dargestellt in Abbildung 47a, steigt der lösliche Anteil, die Anteile an niedermolekularen Oligomeren und die Oligomerausbeute mit zunehmender Dichte des Materials an. Auffällig ist dabei der starke Anstieg bei Edelmahlkugeln mit einer Dichte von $7.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ von 28 % auf 64 % löslicher Anteile bei Wolframcarbids mit einer Dichte von $15.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Begründet wird dieser Anstieg mit der Bildung von Oligomeren mit einem Molekulargewicht, welches kleiner ist als das kritische Molekulargewicht für die Löslichkeit. Dieser Sachverhalt wurde ebenfalls bei der zeitaufgelösten partiellen Depolymerisation von Cellulose beobachtet. Dort stieg der lösliche Anteil nach einem definierten Mahlintervall deutlich an. Wird, wie in Abbildung 47b gezeigt, die Mahldauer variiert, ist auch dort eine Zunahme des löslichen Anteils und des Oligomeranteils zu erkennen. Beim Vergleich mit Cellulose als Substrat fällt auf, dass die Reaktion bei gegebenen Bedingungen nach 85 min noch nicht vollständig abgelaufen ist. Dies ist am steigenden löslichen Anteil und dem steigenden Glucosaminanteil bis zu diesem Zeitpunkt zu erkennen. Bei längerer Mahldauer wird, analog zu Cellulose, eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Polymerisation und Depolymerisation erwartet.

In Abbildung 47c sind Produktzusammensetzungen nach Reaktionen bei 250 rpm, 85 min und Füllungsgraden von 10 %, 20 %, 30 % und 40 % gezeigt. Wird der Füllungsgrad erhöht steigt ebenfalls der lösliche Anteil nach der Reaktion. Der Anstieg bei einem Füllungsgrad von 30 % auf 40 % fällt hierbei am geringsten aus und kann mit der zunehmenden Bewegungseinschränkung der Mahlkugeln begründet werden. Dadurch wird die maximale kinetische Energie nicht mehr erreicht und eine Depolymerisation wird unwahrscheinlicher. Würde der Füllungsgrad weiter erhöht werden, so ist ab einem bestimmten Zeitpunkt eine Abnahme des löslichen Anteils aufgrund des geringeren Energieeintrags pro Stoß zu erwarten. Wie bei Cellulose ist die Kombination aus Stoßanzahl und Reaktionswahrscheinlichkeit durch geeigneten Energieeintrag pro Stoß entscheidend. Aufgrund der nur geringen Produktzunahme bei 40 % ist ein optimaler Füllungsgrad im Bereich von 30 % zu erwarten.

In einer letzten Versuchsreihe wird die Rotationsgeschwindigkeit im Bereich von 180 rpm bis 350 rpm variiert. Die zugehörigen Produktzusammensetzungen sind in Abbildung 47d dargestellt. Wie zu erwarten, steigt der lösliche Anteil mit der Rotationsgeschwindigkeit und führt zu einem löslichen Anteil von 64 % bei 350 rpm, wohingegen dieser lediglich 10 % bei 180 rpm beträgt. Die Reaktionswahrscheinlichkeit durch den höheren Energieeintrag wie auch die höhere Stoßanzahl bei steigender Rotationsgeschwindigkeit führen zu einem Anstieg des löslichen Produkts. Die Rotationsgeschwindigkeit kann für kürzere Reaktionszeiten jedoch aufgrund der Temperaturerhöhung und den damit einhergehenden Folgereaktionen nicht beliebig weit erhöht werden.

4.4. Aminierung der Glycane

In diesem Kapitel wird die Aminierung der Glycane sowie deren Anwendung in einem Epoxidharz behandelt. Hierzu wird zunächst, in Anlehnung an die Vorarbeiten innerhalb der Arbeitsgruppe Rose^[141], die heterogen-katalysierte Aminierung von Cellobiose als Modellsubstanz untersucht. Daraufhin wird eine, aus der Cellulose-Chemie bekannte, zweistufige Aminierung der Glycane untersucht. Abschließend werden ausgewählte aminierte Glycane als Härter in einem Epoxidharz getestet.

Für alle in diesem Kapitel durchgeführten zweistufigen Synthesen werden Glycane aus Apfeltrester (Fraunhofer IWKS, Atc-He-2) mit einem Molekulargewicht von 24.5 kDa und einer Reinheit von 86 % verwendet.

4.4.1. Heterogen-katalysierte Aminierung von Cellobiose

Die Reaktion der heterogen-katalysierten Aminierung von Cellobiose ist in Abbildung 48 dargestellt.

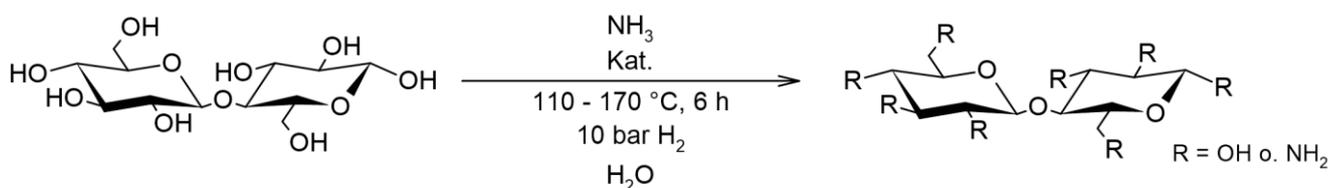


Abbildung 48: Heterogen-katalysierte Aminierung von Cellobiose.

Die Analyse des TMS-geschützten Produktgemischs mittels GC weist dabei kein Edukt mehr auf, was einen Vollumsatz von Cellobiose zeigt. Der Bereich des GC-Chromatogramms, der alle Peaks enthält, ist anhand des Versuchs bei 170 °C in Abbildung 49 dargestellt und die detektierten Peaks des GC-Chromatogramms sind in Tabelle 15 den Substanzen zugeordnet.

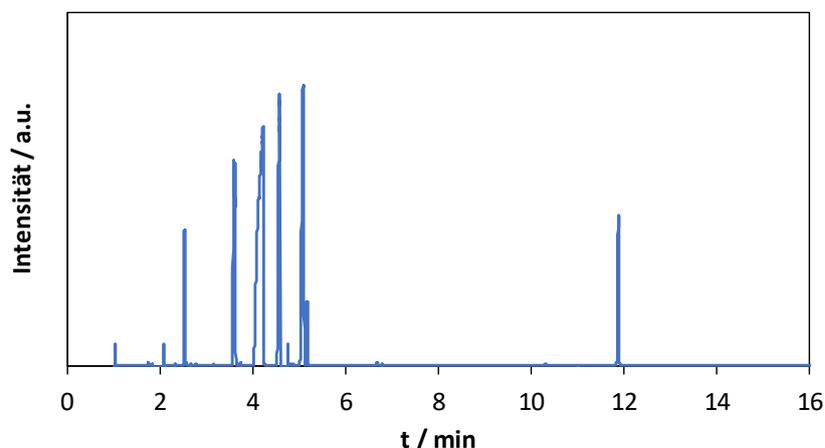


Abbildung 49: GC-Chromatogramm der heterogen-katalysierten Aminierung von Cellobiose bei 170 °C.

Tabelle 15: Zuordnung der Peaks des GC-Chromatogramms.

t / min	Substanz
2.5	Chlortrimethylsilan
3.6	TMS geschütztes Ethylenglykol
4.2	N-Methyl-trifluoracetamid
4.6	Pyridine
5.0	TMS geschütztes N-Methyl-trifluoracetamid
5.2	Silanamin
11.9	Dodecan

Die Peaks bei 2.5 min, 3.6 min, 4.2 min, 4.6 min und 11.9 min sind den Chemikalien und Reaktionsprodukten der Silylierung zuzuordnen. Silanamin wird durch die Silylierung von Ammoniak erhalten und zeigt an, dass nach einer Stunde Verdampfen noch Reste an Ammoniak im Reaktionsgemisch vorhanden sind. TMS geschütztes Ethylenglykol entsteht durch die Silylierung von Ethylenglykol, dieses wiederum wird durch den in Abbildung 50 dargestellten Reaktionspfad erhalten.

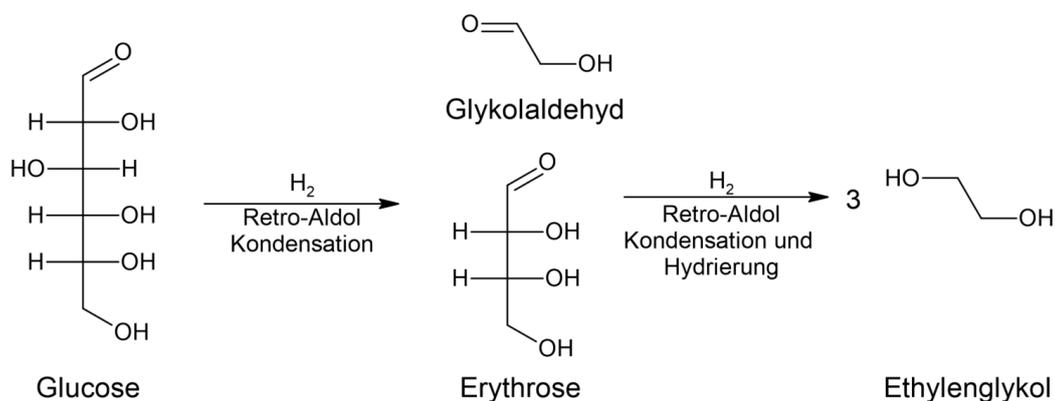


Abbildung 50: Reaktionspfad zu Ethylenglykol ausgehend von Glucose.

Den ersten Schritt zur Bildung von Ethylenglykol stellt die Hydrolyse von Cellobiose zu Glucose dar. Die gebildete Glucose wird anschließend durch eine Retro-Aldol Kondensation in Glykolaldehyd und Erythrose gespalten, aus Erythrose wiederum werden zwei Moleküle Glykolaldehyd gebildet. Durch die Hydrierung von Glykolaldehyd entstehen abschließend drei Moleküle Ethylenglykol.^[167]

Auffällig ist, dass keine aminierte Glucose oder Cellobiose gebildet wird, was auf viele Konkurrenzreaktionen zurückzuführen ist. Neben der Bildung von Ethylenglykol stellt die Bildung von wasserunlöslichen Polymeren wie Huminen, die durch Polykondensation von HMF und Furfural entstehen, ebenfalls eine Konkurrenzreaktion dar.^[168-170]

Aufgrund der ausbleibenden Produktbildung wird im Folgenden die zweistufige Aminierung von Glycanen untersucht.

4.4.2. Tosylierung der Glycane

Den ersten Schritt der zweistufigen Syntheseroute stellt die Tosylierung der Glycane dar. Die Tosylierung erfolgt nach einer Synthesevorschrift von Heinze *et al.*^[152], welche in Abbildung 51 gezeigt wird.

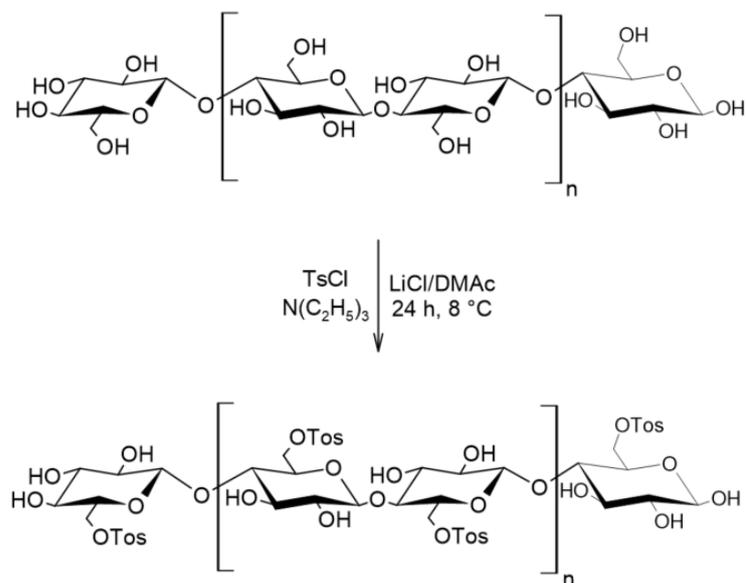


Abbildung 51: Tosylierung der Glycane.

Die Tosylierung der Glycane erfolgt bevorzugt an der primären Hydroxylgruppe, wobei ab einem Substitutionsgrad größer 0.8 geringfügig andere Hydroxylgruppen substituiert werden.^[151, 152]

Das Produkt wird mittels IR, NMR, Elementaranalyse und XRF analysiert. Aus der Elementaranalyse und dem XRF wird anschließend der Substitutionsgrad DS berechnet. Ein IR-Spektrum der tosylierten Glycane wird in Abbildung 52 gezeigt und die Zuordnung der IR-Banden anhand der Literatur^[152, 171, 172] ist in Tabelle 16 aufgeführt.

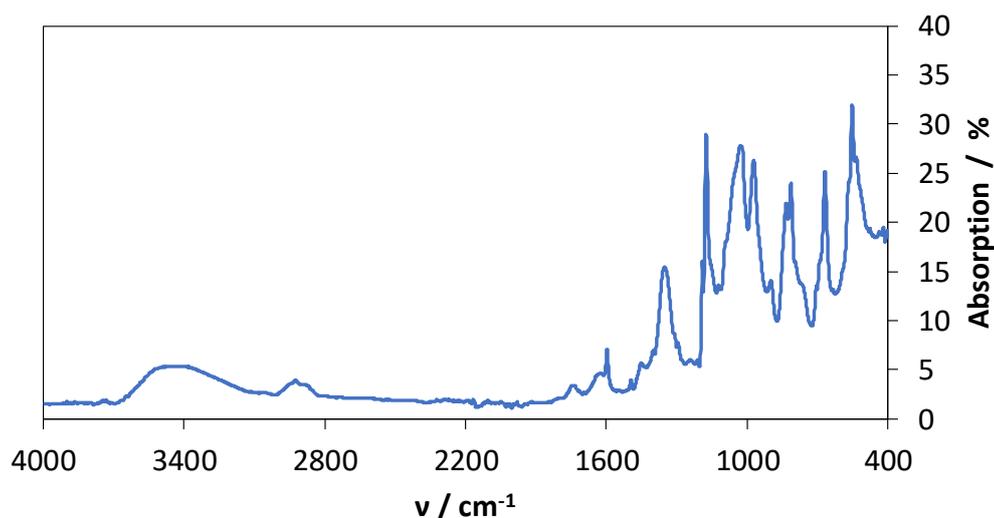


Abbildung 52: IR-Spektrum der tosylierten Glycane.

Tabelle 16: Zuordnung der IR-Banden der tosylierten Glycane.

Schwingung	$\nu_{\text{Lit.}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{Tos.}} / \text{cm}^{-1}$
ν_{OH}	3421	3421
ν_{CH}	2887	2923
$\nu_{\text{CH, arom.}}$	1650-2000	1739
$\nu_{\text{asym. COC}}$	1619	1634
$\nu_{\text{CH, arom}}$	1594	1595
$\nu_{\text{asym. SO}_2}$	1358	1349
$\nu_{\text{CH, arom}}$	1358	1349
$\nu_{\text{sym. SO}_2}$	1172	1170
$\delta_{\text{CH, 1,4 disubst. Aromat}}$	790-830	817, 834

In Übereinstimmung mit der Literatur weist das tosylierte Glycan die asymmetrische und symmetrische Valenzschwingung der SO_2 -Gruppe bei 1358 cm^{-1} und 1172 cm^{-1} auf. Weiterhin sind zwei Banden bei 817 cm^{-1} und 834 cm^{-1} vorhanden, welche typisch für 1,4 disubstituierte Aromaten sind. Das IR-Spektrum bestätigt durch die Anwesenheit dieser Banden eine erfolgreiche Tosylierung der Glycane.

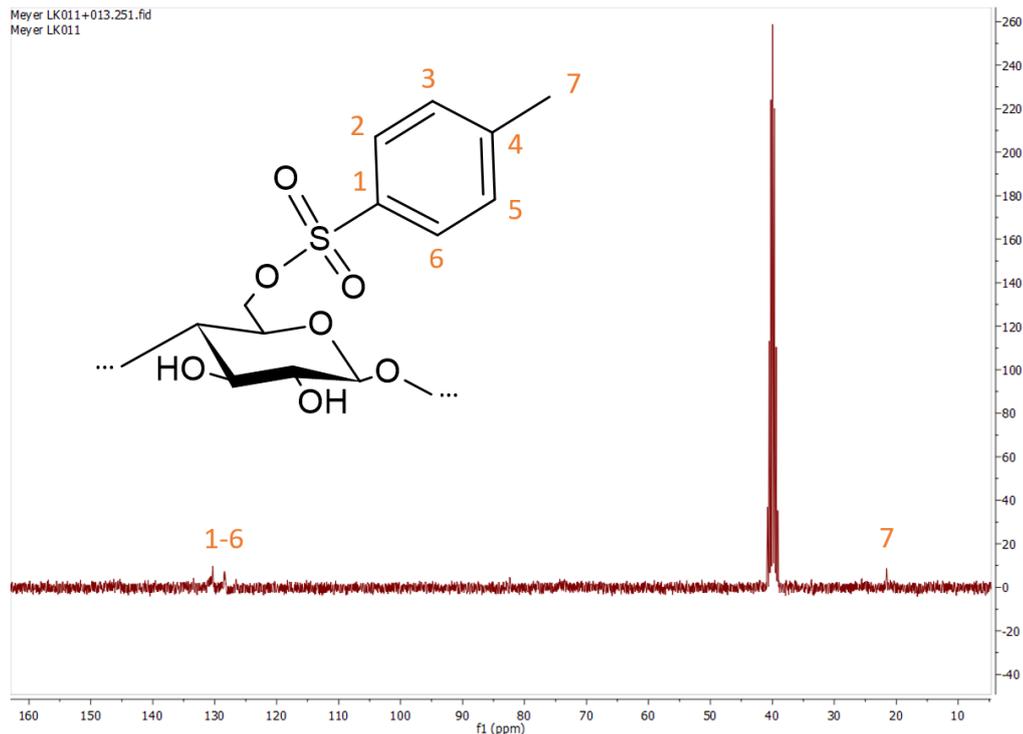


Abbildung 53: NMR-Spektrum der tosylierten Glycane.

Auch im NMR-Spektrum (Abbildung 53) sind in Übereinstimmung mit der Literatur die aromatischen Signale der Tosylgruppe bei 128 ppm zu finden. Ebenfalls wird die Methylgruppe der Tosylgruppe bei 21 ppm detektiert. Die Signale des Glycangerüsts sind aufgrund der geringen Intensität nicht zu erkennen. Für den substituierten Kohlenstoff ist hier ein Signal bei 68 ppm zu erwarten, für den nicht substituierten eines bei 59 ppm. Bedingt durch die geringe Intensität der Signale kann mittels NMR-Spektroskopie eine erfolgreiche Substitution nachgewiesen werden.

Mittels Elementaranalyse wird der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Probe bestimmt und mit der XRF-Analyse der Schwefel- und Chlorgehalt der Probe. Aus den Verhältnissen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Chlor wird unter der Annahme, dass ausschließlich das tosylierte Produkt und ein chloriertes Nebenprodukt entsteht, der Substitutionsgrad DS ermittelt. Hierfür werden aus den Massenverhältnissen zunächst die Atomverhältnisse für 100 g berechnet (Gleichung 4).

$$N_i = \frac{100 \text{ g} \cdot \text{wt}\%}{M_i} \quad (4)$$

Beim Wert der Kohlenstoffatome muss die Tosylgruppe mit den eigenen 7 Kohlenstoffatomen berücksichtigt werden. Die Kohlenstoffatome der Monomereinheit berechnen sich aus den Kohlenstoffatomen abzüglich denen der Tosylgruppe, welche dem Siebenfachen des Schwefels entsprechen.

$$N_{C,Mon} = N_C - 7 \cdot N_S \quad (5)$$

Abschließend wird der Substitutionsgrad der Tosylgruppe unter Berücksichtigung der Atomanzahl pro Monomereinheit aus der Kohlenstoffanzahl der nicht substituierten Monomereinheit und Schwefel berechnet. Der Substitutionsgrad für Chlorid wird analog mit dem Wert von Chlor berechnet.

$$DS_{Tos} = \frac{N_S}{\frac{1}{6} \cdot N_{C,Mon}} \quad (6)$$

Die Gehalte der jeweiligen Elemente und die daraus berechneten Substitutionsgrade sind in der folgenden Tabelle für zwei Synthesen, vergleichend mit der Literatur, zusammengefasst.

Tabelle 17: Zusammenfassung der Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Chlor sowie die daraus berechneten Substitutionsgrade.

Versuch	C / %	H / %	S / %	Cl / %	DS _{Tos}	DS _{Cl}
TOS1	49.93	4.80	8.32	0.39	0.66	0.03
TOS2	49.84	4.79	8.51	0.35	0.70	0.03
Literatur ^[152]	49.58	4.93	11.27	0.93	0.93-1.26	0.09

Die Anwesenheit von Schwefel zeigt, in Übereinstimmung mit dem IR, den Eintrag von Tosylgruppen in die Glycane. Die Substitutionsgrade der tosylierten Glycane liegen mit 0.66 und 0.70 etwas unter denen der Literatur.^[152] Weiterhin ist ein gewisser Teil Chlor im Produkt vorzufinden, welcher durch eine Substitution der Hydroxygruppen durch Chlor begründet werden kann. Der Substitutionsgrad von Chlor liegt mit 0.03 ebenfalls unter dem der Literatur von 0.09. Die Ergebnisse zeigen eine erfolgreiche Tosylierung der Glycane, die Substitutionsgrade liegen dabei im gleichen Größenbereich von der literaturbekannten Tosylierung von Cellulose.

Die tosylierten Glycane werden im nächsten Schritt unter verschiedenen Bedingungen auf eine mögliche Aminierung untersucht.

4.4.3. Aminierung der Glycane mit Ethylendiamin

Als erste Variante wird die Aminierung der tosylierten Glycane mit Ethylendiamin untersucht. Das dabei entstehende Produkt weist neben einer primären Amingruppe eine sekundäre Amingruppe auf, welche im Verhältnis 1:1 vorliegen. Hierfür wird eine Aminierung in Reinsubstanz und eine Aminierung mit DMSO als Lösungsmittel getestet. Dargestellt ist die Reaktion für beide Reaktionsbedingungen in Abbildung 54.

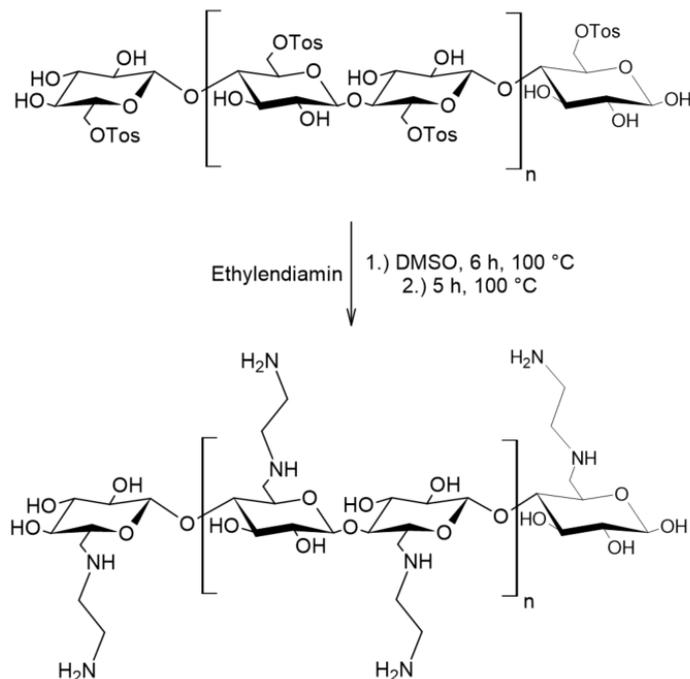


Abbildung 54: Aminierung der Glycane mit Ethylenediamin.

Die Analytik erfolgt hierbei mittels IR, Elementaranalyse und XRF. Aussagekräftige NMR-Spektren konnten aufgrund der sehr geringen Löslichkeit der Produkte nicht erhalten werden. Ein IR-Spektrum der aminierten Glycane über beide Syntheserouten ist in Abbildung 55 vergleichend mit dem der tosylierten Glycane dargestellt.

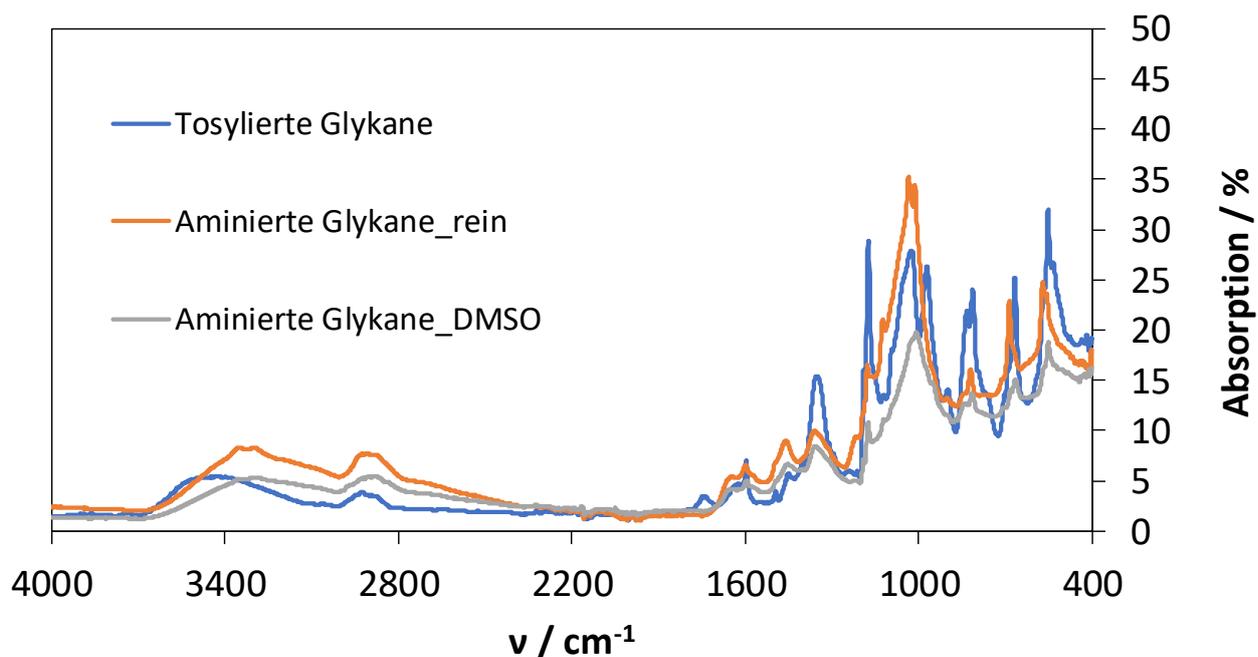


Abbildung 55: Vergleich der IR-Spektren der tosylierten Glycane und der mit Ethylenediamin aminierten Glycane.

Die IR-Spektren der aminierten Glycane stimmen miteinander überein, wobei lediglich die Intensität der in Reinsubstanz aminierten Glycane erhöht ist. Anhand der IR-Spektren ist kein Unterschied zwischen den Syntheserouten zu erkennen. Beim Vergleich der IR-Spektren mit dem der tosylierten Glycane ist zu erkennen, dass SO₂-Banden bei 1358 cm⁻¹ und 1172 cm⁻¹ und die aromatischen CH-Banden im Bereich von 820 cm⁻¹ fast vollständig verschwinden. Die schwache Anwesenheit dieser Banden deutet auf eine nicht vollständige Substitution hin. Die breite Bande im Bereich von 3300 cm⁻¹ kann einer NH-Valenzschwingung zugeordnet werden, was auf die Anwesenheit und somit erfolgreiche Synthese von aminierten Glycanen hinweist.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse und der XRF-Messung sind mit den daraus berechneten Substitutionsgraden der Tosylgruppe und der Amingruppe in Tabelle 18 aufgelistet und werden mit den Werten für Cellulose aus der Literatur verglichen. Die Berechnung des Substitutionsgrades mit Amingruppen erfolgt analog dem vorherigen Kapitel über den Stickstoffgehalt der Probe.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Chlor sowie die daraus berechneten Substitutionsgrade der Tosyl- und Amingruppen.

Versuch	C / %	S / %	N / %	Cl / %	DS _{Tos}	DS _{Amin}
AM_rein	43.86	1.43	9.53	0.16	0.10	0.86
AM_DMSO	44.42	2.64	7.57	0.08	0.19	0.61
Literatur ^[152]	45.59	0.76	12.43	-	0.05	0.93

Beim Vergleich beider Syntheserouten sind geringe Unterschiede zu erkennen. Der Schwefelgehalt der Proben sinkt von 8.3 % im Ausgangsmaterial auf 1.43 % für das Produkt nach Reaktion in reinem Ethylendiamin und 2.64 % mit DMSO als zusätzlichem Lösungsmittel. Dies und der eingebrachte Stickstoff bestätigen eine erfolgreiche Substitution der Tosylgruppen durch Amingruppen. Die Syntheseroute in Reinsubstanz erzielt einen Substitutionsgrad mit Amingruppen von 0.86 wohingegen dieser 0.61 mit DMSO als Lösungsmittel beträgt. Der höhere Substitutionsgrad stimmt mit dem geringeren Substitutionsgrad der Tosylgruppe überein, welche idealerweise nicht mehr vorzufinden ist. Mit Cellulose als Substrat konnte in der Literatur ein höherer Substitutionsgrad von 0.93 bei gleichzeitig sehr geringem Anteil an Tosylgruppen erreicht werden. In Übereinstimmung mit den IR-Spektren wird damit das erfolgreiche Einbringen von Amingruppen in das Glycan belegt. Die Reaktionsbedingungen müssen für eine vollständige Substitution jedoch weiter optimiert werden.

Basierend auf den Ergebnissen ist die sehr geringe Löslichkeit der hochmolekularen aminierten Glycane in deuteriertem Wasser und deuteriertem DMSO auf die Anwesenheit von sowohl freien Amingruppen als auch restlichen Tosylgruppen zurückzuführen. Die Amingruppen verhindern dabei ein Lösen in deuteriertem DMSO und die Tosylgruppen ein Lösen in deuteriertem Wasser.

4.4.4. Aminierung der Glycane mit Ammoniak

Die Aminierung der tosylierten Glycane mit Ammoniak als Aminierungsmittel wird in Abbildung 56 gezeigt. Das Produkt besitzt dabei ausschließlich primäre Amingruppen.

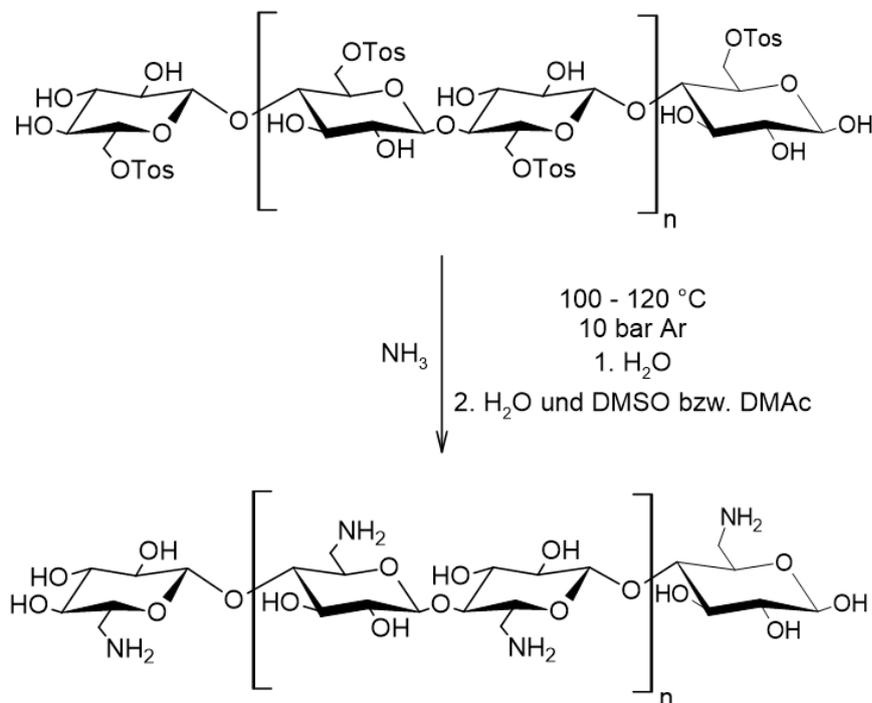


Abbildung 56: Aminierung der Glycane mit Ammoniak.

Die Analytik erfolgt analog den Versuchen mit Ethylendiamin als Aminierungsmittel mittels IR, Elementaranalyse und XRF. Aussagekräftige NMR-Spektren konnten aufgrund der sehr geringen Löslichkeit der Produkte nicht erhalten werden. In Abbildung 57 sind die IR-Spektren der durchgeführten Aminierungen bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ vergleichend dargestellt.

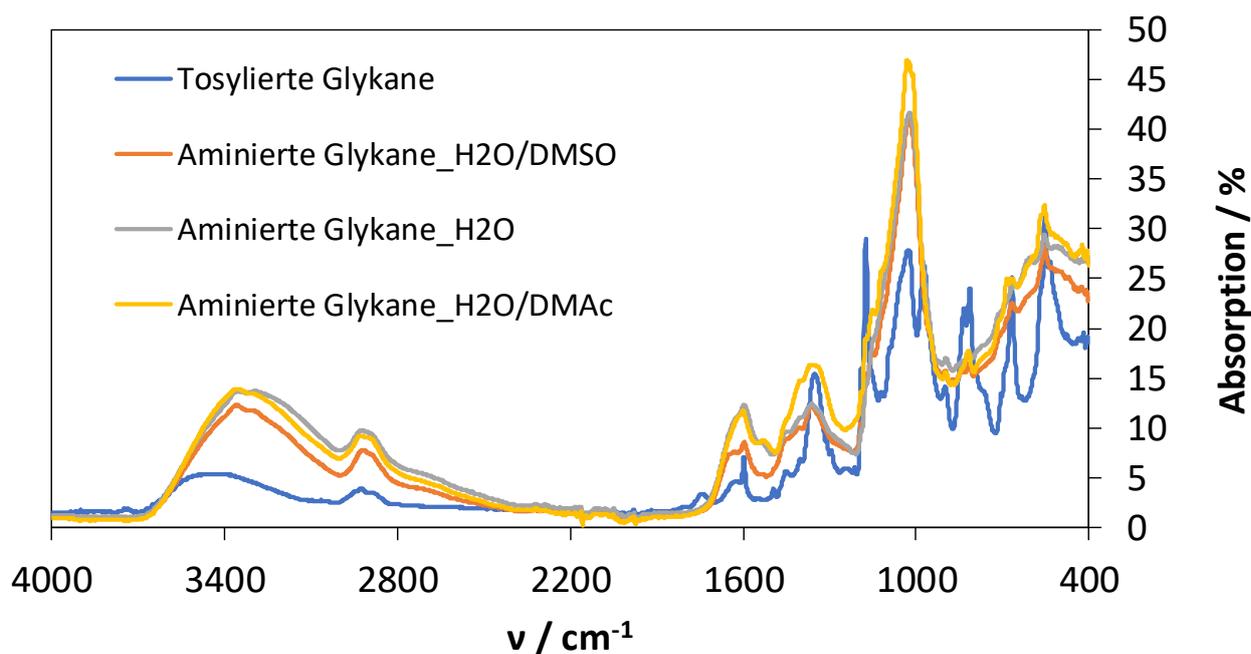


Abbildung 57: Vergleich der IR-Spektren der tosylierten Glykane und der mit Ammoniak aminierten Glykane.

Die IR-Spektren der aminierten Glykane mit Wasser, Wasser/DMSO und Wasser/DMAc als Lösungsmittelsysteme stimmen miteinander überein und es ist kein Unterschied zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln zu erkennen. Beim Vergleich der IR-Spektren mit dem der tosylierten Glykane sinkt die Intensität der SO₂-Banden bei 1358 cm^{-1} und 1172 cm^{-1} und die aromatischen CH-Banden im Bereich von 820 cm^{-1} stark ab. Die Anwesenheit dieser Banden deutet, wie bei den Versuchen mit Ethylendiamin, auf eine nicht vollständige Substitution hin. Die breite Bande im Bereich von 3300 cm^{-1} kann einer NH-Valenzschwingung zugeordnet werden, was auf die Anwesenheit und die somit erfolgreiche Synthese von primär-amierten Glykanen hinweist. Die Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen für Cellulose aus der Literatur überein.^[151]

Über eine Elementaranalyse und XRF-Messungen der Proben wird der Stickstoffgehalt und der damit einhergehende Substitutionsgrad mit Amingruppen berechnet. Der Anteil an Tosylgruppen wird wie zuvor aus dem Schwefelgehalt der Elementaranalyse ermittelt. Eine Zusammenfassung für die durchgeführten Versuche wird in Tabelle 19 gezeigt.

Tabelle 19: Zusammenfassung der Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Chlor sowie die daraus berechneten Substitutionsgrade der Tosyl- und Amingruppen.

Versuch	T / °C	C / %	S / %	N / %	Cl / %	DS _{Tos}	DS _{Amin}
AM_H ₂ O	125	36.09	0.42	8.55	0.47	0.03	1.26
AM_H ₂ O	100	45.03	2.01	5.66	0.46	0.11	0.73
AM_H ₂ O/DMAc	100	43.53	1.60	5.09	0.58	0.09	0.67
AM_H ₂ O/DMSO	100	40.40	1.72	5.35	0.03	0.11	0.77

Auffällig ist der geringe Kohlenstoff- und der gleichzeitig hohe Stickstoffgehalt der Aminierung bei 125 °C. Dies ist auf Folge- und Nebenreaktionen zurückzuführen, wobei eine genauere Analyse aufgrund der Unlöslichkeit nicht möglich ist. Die bei 100 °C durchgeführten Versuche weisen Substitutionsgrade der Amingruppen von 0.67-0.77 auf. Auch der Restsubstitutionsgrad mit Tosylgruppen liegt mit 0.09-0.11 nah beieinander. Im Produkt sind, in Übereinstimmung mit den IR-Spektren, sowohl restliche Tosylgruppen vorhanden als auch größtenteils Amingruppen eingebracht worden.

Die nicht vollständige Substitution der Tosylgruppen durch Amingruppen führt dabei zu einer schlechten Löslichkeit der hochmolekularen Glycane. Analog zu den Versuchen mit Ethylendiamin verhindern die Amingruppen dabei ein Lösen in DMSO und die Tosylgruppen ein Lösen in deuteriertem Wasser, wodurch kein NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte.

Abschließend wird für die aminierte Glycane in Wasser/DMAc ein Nachweis primärer Amingruppen durchgeführt. Hierfür wird das aminierte Glycan mit 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonsäure (TNBS) umgesetzt und die Produktbildung über einen Zeitraum von 2 Stunden mittels UV-Vis-Spektroskopie bei 335 nm nachgewiesen. Die Reaktion des Nachweises primärer Amingruppen mittels TNBS wird in Abbildung 58 gezeigt.

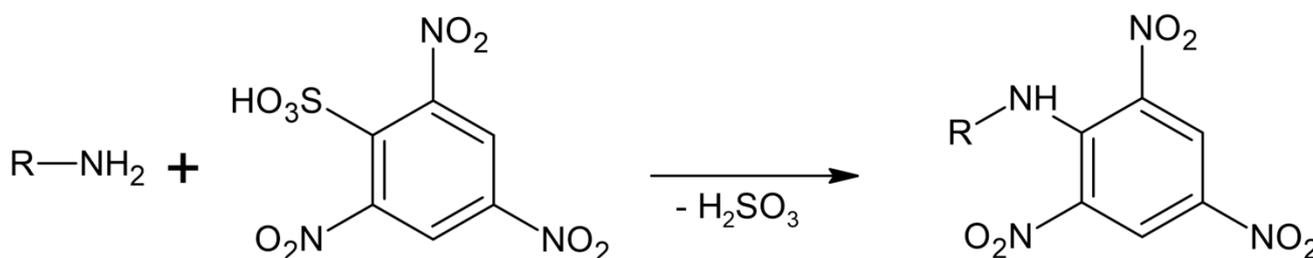


Abbildung 58: Nachweis primärer Amingruppen mittels TNBS.

Die zeitaufgelösten UV-Vis-Spektren der Produktbildung sind in Abbildung 59 gezeigt. Mit einer Negativkontrolle soll gezeigt werden, dass die nicht aminierte Glycane keine Reaktion hervorrufen.

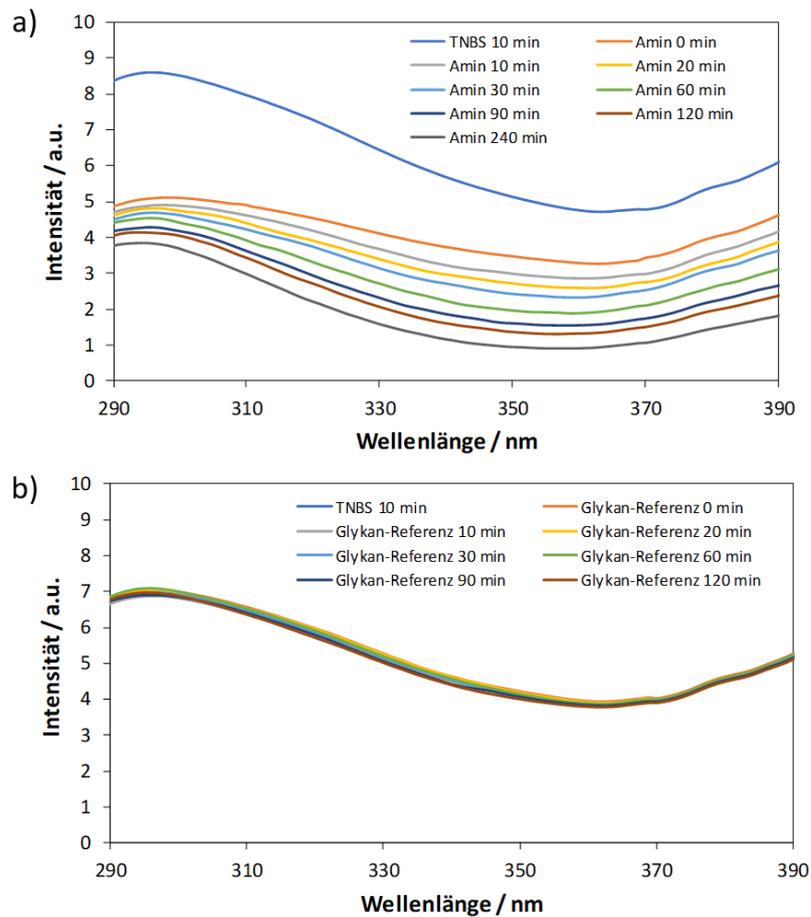


Abbildung 59: Zeitliche Veränderung der UV-Vis Absorbanz durch die Produktbildung der Reaktion von primären Aminen mit TNBS. a) Aminnachweis der aminierten Glycane (H₂O/DMAc) und b) Negativkontrolle ohne Zugabe des Amins.

Durch die Zugabe des Amins nimmt die Intensität des UV-Vis-Spektrums sprunghaft ab. Über den Zeitraum von 2 Stunden nimmt die Intensität des detektierten Signals weiter ab, was die Produktbildung der Reaktion des Amins mit TNBS belegt. Die Negativkontrolle mit nicht aminierten Glycanen zeigt keine Änderung der Intensität über den betrachteten Zeitraum. Dadurch kann eine Reaktion und somit die Anwesenheit von freien Amingruppen in den nicht funktionalisierten Glycanen ausgeschlossen werden. Der Nachweis bestätigt, dass erfolgreich primäre Amingruppen in das Glycan eingebracht wurden.

4.4.5. Test der aminierten Glycane als Epoxidhärter

Ein Test der aminierten Glycane als Epoxidhärter erfolgt mit einem Epoxidharz der Firma *Presto*, dessen Hauptkomponenten in Abbildung 60 gezeigt werden.

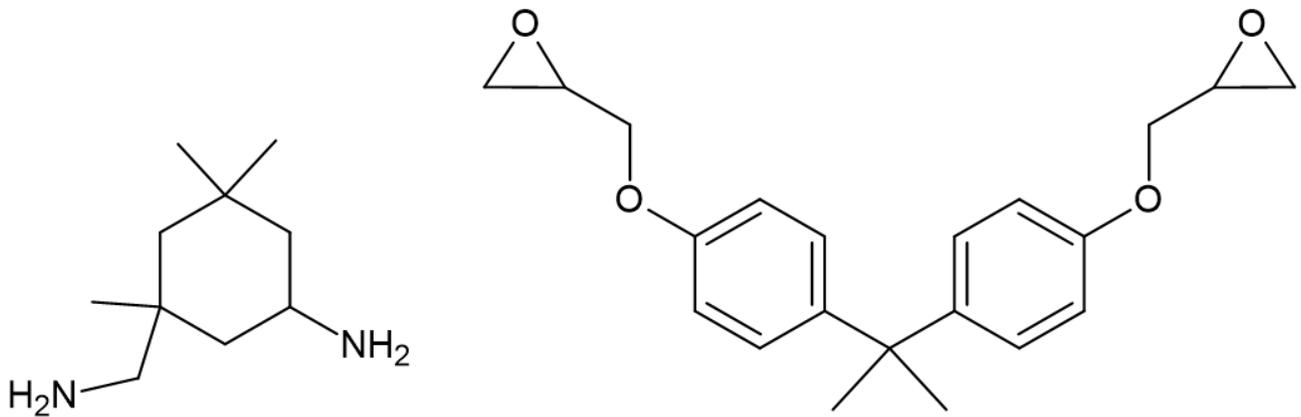


Abbildung 60: Der Härter Isophorondiamin (links) und das Epoxid Bisphenol-A-diglycidylether (rechts) des kommerziellen Epoxidharzes von *Presto*.

Für den Test werden die Produkte der Aminierungen mit Ammoniak in Wasser/DMAc und Wasser/DMSO bei 100 °C verwendet und anstelle des kommerziellen Härters eingesetzt. Die verwendeten Produkte besitzen beide eine leicht bräunliche Färbung. Als Referenz dient das kommerzielle Epoxidharz. Entscheidend für die Härtung ist dabei der Stickstoffgehalt des Härters. Dieser beträgt im kommerziellen Härter 16.7 % und in den aminierten Glycanen 5.09 % bzw. 5.35 %, wodurch der Einsatz der aminierten Glycane für den gleichen Stickstoffgehalt innerhalb des Gemischs um den Faktor 2.8 erhöht wird. Eine Zusammenfassung der Einwaagen und Beobachtungen ist in Tabelle 20 aufgelistet.

Tabelle 20: Einwaagen und Beobachtungen für den Test der aminierten Glycane als Härter in einem Epoxidharz.

Substrat	Härter / g	Epoxid / g	Beobachtung
Aminierte Glycane (H ₂ O/DMAc)	0.102	0.648	Flüssig nach 24 h bei RT Fest nach 24 h bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank
Aminierte Glycane (H ₂ O/DMSO)	0.100	0.581	Flüssig
Kommerzieller Härter	0.105	0.177	Fest nach 24 h bei RT

Wie zu erwarten, ist das kommerzielle Epoxidharz nach 24 h bei Raumtemperatur ausgehärtet, wohingegen bei der Verwendung der aminierten Glycane beide Proben flüssig bleiben. Nach weiteren 24 Stunden bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank wurde die Probe der aminierten Glycane (H₂O/DMAc) ebenfalls fest, die Probe der aminierten Glycane (H₂O/DMSO) hingegen blieb flüssig. Ein Grund für die Aushärtung bei höheren Temperaturen kann die schlechtere Durchmischung der Probe sein, da das aminierte Glycan fest und der kommerzielle Härter flüssig ist. Mit dem kommerziellen Härter kann dadurch eine homogenere Mischung erzeugt werden. Die ausgehärteten Epoxidharze sind in Abbildung 61 dargestellt.

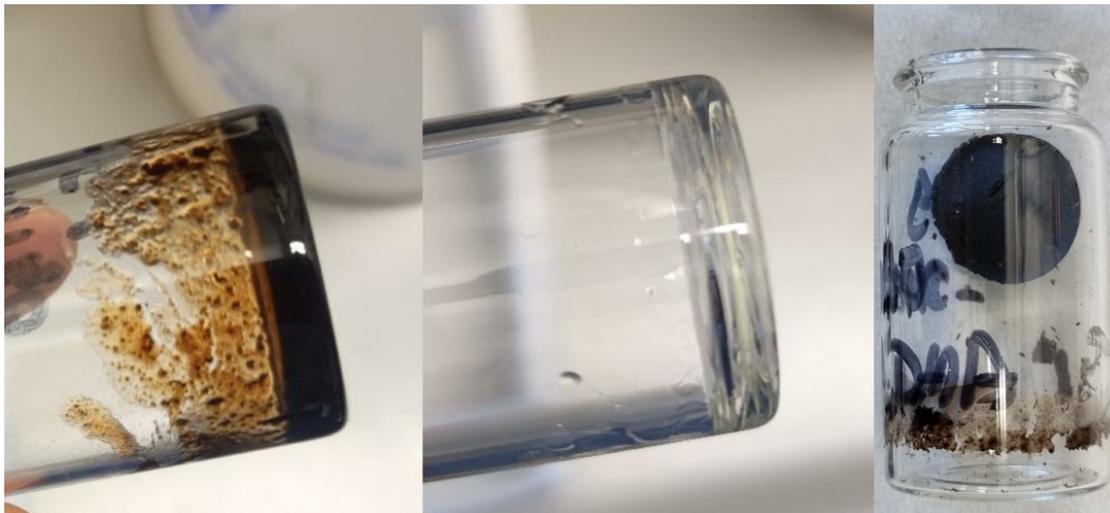


Abbildung 61: Vergleich des ausgehärteten Epoxidharzes mit den aminierten Glycanen (H₂O/DMAc) (links und rechts) und dem kommerziellen Härter (mitte).

Das kommerzielle Epoxidharz ist transparent, während das ausgehärtete Epoxidharz mit den zuvor schon braunen, aminierten Glycanen braun ist. Dieser Versuch zeigt, dass die aminierten Glycane als Härter in Epoxidharzen eingesetzt werden können und damit eine Alternative basierend auf nachwachsenden Rohstoffen darstellen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die jährlich weltweit, in großen Mengen produzierten lignocellulosischen Rohstoffe aus der Natur und der Landwirtschaft besitzen das Potenzial, fossile Rohstoffe zu ersetzen. Die Herausforderung besteht dabei im Aufschluss dieser Rohstoffe, um sie anschließend weiterzuverarbeiten. Hierbei hat sich in den letzten Jahren die mechanokatalytische partielle Depolymerisation als vielversprechend erwiesen.^[10, 102, 116] Mit Hilfe dieser Aufschlussmethode werden wasserlösliche Glycane als Wertprodukte gewonnen, welche weiter funktionalisiert werden können. Ziel dieser Arbeit war die systematische Optimierung der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose, Chitin und lignocellulosischen Rohstoffen hin zu wasserlöslichen Glycanen mit einem Molekulargewicht von 1-10 kDa. Die Glycane sollten daraufhin mittels Aminierung funktionalisiert werden, um sie als Härter für biobasierte Epoxidharze einzusetzen.

Für die mechanokatalytische partielle Depolymerisation der verwendeten Rohstoffe wurde eine Säure als Katalysator verwendet. Getestet wurden zu Beginn dieser Arbeit die anorganischen Säuren Schwefelsäure und Phosphorsäure, sowie die organischen Säuren Oxalsäure und Essigsäure. Unter gleichen Reaktionsbedingungen erwies sich Schwefelsäure als geeignet und wurde im weiteren Verlauf verwendet. Der lösliche Anteil des Glycan-haltigen Produkts betrug dabei für Schwefelsäure bis zu 100 %, gefolgt von Phosphorsäure mit einem löslichen Anteil von 12 %. Weiterhin wurde zu Beginn der Einfluss des Vermahlens auf imprägnierte Cellulose untersucht. Dabei wurde mittels XRD eine Amorphisierung der zuvor teilkristallinen Cellulose durch das Vermahlen festgestellt, die für eine verbesserte Zugänglichkeit des Makromoleküls notwendig ist. Weiterhin wurde über eine TGA-Messung eine Gewichtsabnahme ab 100 °C festgestellt, was auf eine Veränderung der Probe zurückzuführen ist. Durch diese Erkenntnis und die aus der Literatur bekannten Folgereaktionen ab 90 °C wurden die Mahlzyklen so gewählt, dass eine Temperatur von 90 °C nicht überschritten wird.^[111, 112] Ausgehend von Glucose als Substrat konnte mittels HSQC-NMR eine Polymerisationsreaktion nachgewiesen werden, die sowohl zu β -1,4-glykosidischen als auch zu β -1,6-glykosidischen Bindungen im Produkt führt und die Bildung von Einfachzuckern weitestgehend unterbindet. Als weiterer Parameter wurde der Säuregehalt variiert. Für Cellulose ist ein Säuregehalt von 3 % geeignet, um die maximale Ausbeute bei gleichzeitig geringer Einfachzuckerbildung zu erzielen, es wurde dabei auch das angestrebte Molekulargewicht von 1-10 kDa erhalten. Bei Variation der Mahldauer bei 500 rpm und einem Füllungsgrad von 20 % Zirkonoxidmahlkugeln konnte für Säuregehalte von 3 % und 6 % ein sprunghafter Anstieg des Oligomeranteils nach 15 min beobachtet werden. Dieser ist auf die bevorzugte Bildung von löslichen Oligomeren zurückzuführen, welche durch ihr hohes Molekulargewicht zuvor nicht löslich waren. Für die Menge an Glucose wurde nach 45 min ein konstanter Wert von etwa 2.5 % beobachtet, was für das Einstellen des Gleichgewichts von Polymerisation und Depolymerisation spricht. Auch das Molekulargewicht der löslichen Oligomere bleibt ab diesem Zeitpunkt konstant im angestrebten Bereich

von 1-10 kDa. Durch den Vergleich verschiedener Mahlkugel-materialien (Zirkonoxid, Edelstahl, Wolframcarbid) wurde bestätigt, dass eine höhere Dichte der Mahlkugeln zu einem höheren löslichen Anteil unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen führt. Zu beachten war hierbei die stärkere Wärmeentwicklung beim Einsatz von Mahlkugeln höherer Dichte. Bei Variation des Mahlkugeldurchmessers zwischen 2 mm und 4 mm konnte ein Zusammenspiel aus Stoßanzahl und Reaktionswahrscheinlichkeit festgestellt werden. Größere Mahlkugeln besitzen dabei eine geringere Stoßanzahl bei gleichem Füllungsgrad, deren Reaktionswahrscheinlichkeit jedoch aufgrund ihrer größeren Masse höher ist. Bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 430 rpm führt dies zu einer höheren Produktausbeute für die verwendeten 2 mm Mahlkugeln, wohingegen die Produktausbeute bei 350 rpm für sowohl 2 mm als auch 4 mm gleich ist. Die Variation der Rotationsgeschwindigkeit zeigte, wie zu erwarten, dass eine erhöhte Rotationsgeschwindigkeit zu höheren Produktausbeuten führt. Diese ist jedoch durch die Wärmeentwicklung des Mahlprozesses limitiert. Zum Abschluss der systematischen Untersuchungen wurde der Einfluss des Füllungsgrades erforscht. Dieser weist ein Optimum zwischen 20 % und 30 % auf. Die Ergebnisse wurden anschließend auf die lignocellulosischen Rohstoffe übertragen.

Die heterogene Zusammensetzung der verwendeten Rohstoffe wurde nach den NREL-Vorschriften bestimmt. Durch die heterogene Zusammensetzung und den starren Aufbau der Biomassen muss die Mahlzeit von 85 min für Cellulose auf 170 -255 min erhöht werden. Dabei wurden jedoch Glycane im Bereich kleiner 1 kDa und größer 10 kDa erhalten, was auf eine bevorzugte Depolymerisation einfach zugänglicher, nicht strukturgebundener Bestandteile zurückzuführen ist. Durch geeignete Vorbehandlung mittels Extraktion wurden in weiteren Experimenten erfolgreich die gewünschten Glycane erhalten und gleichzeitig deren Ausbeute erhöht. Abschließend wurde die Reproduzierbarkeit der Experimente durch drei identische Versuche belegt. Die Untersuchungen mit Chitin als stickstoffhaltiges Makromolekül bestätigen die Ergebnisse der systematischen Untersuchung und Optimierung basierend auf Cellulose.

Für die Aminierung der Glycane wurde eine einstufige heterogen-katalysierte und eine zweistufige Syntheseroute untersucht. Die heterogen-katalysierte Aminierung zeigte für Cellobiose als Modellsubstanz keine Umsetzung zu aminierter Cellobiose unter allen Reaktionsbedingungen. Getestet wurde Ru/C als Katalysator im Temperaturbereich von 110 °C bis 170 °C. Infolgedessen wurde eine zweistufige Syntheseroute in Anlehnung an Aminierungen von Cellulose aus der Literatur^[151, 152, 159] durchgeführt. Der erste Schritt der Tosylierung war dabei für alle Syntheserouten identisch und es konnten tosylierte Glycane mit einem Substitutionsgrad DS von etwa 0.7 gewonnen werden. Nachfolgend wurde eine Aminierung mit Ethylendiamin als Aminierungsreagenz bei 100 °C durchgeführt. Diese verlief sowohl für eine Reaktion in Ethylendiamin als Reinsubstanz als auch für eine Reaktion mit DMSO als zusätzliches Lösungsmittel erfolgreich und es konnten aminierte Glycane gewonnen werden. Die Substitution der Tosylgruppen durch Ethylendiamin war jedoch unvollständig

und wies einen Substitutionsgrad der Glycane mit Tosylgruppen von 0.10 in Reinsubstanz und 0.19 mit DMSO als Lösungsmittel auf. Der Substitutionsgrad mit Ethylendiamin betrug dabei 0.86 und 0.61. Eine Substitution der Tosylgruppen mit Ammoniak wurde in wässriger ammoniakalischer Lösung durchgeführt. Eine Versuchsreihe ohne zusätzliches Lösungsmittel, mit DMSO als Lösungsmittel und DMAc als Lösungsmittel zeigten eine fast vollständige Substitution der Tosylgruppe. Der Substitutionsgrad der verbliebenen Tosylgruppen betrug 0.09-0.11, wohingegen die gebildeten Amingruppen einen Substitutionsgrad von 0.67-0.77 aufwiesen. Die Substitution wurde dabei anhand von IR-Messungen, Elementaranalyse und XRF-Messungen analysiert. Ein abschließender Nachweis freier Amingruppen mit TNBS verlief positiv, wodurch die Anwesenheit primärer Amine bestätigt wurde. Abschließend wurden die hergestellten aminierten Glycane mit Ammoniak als Aminierungsreagenz in einem kommerziellen Epoxidharz getestet und mit dem kommerziellen Härter verglichen. Nach 24 Stunden bei RT war dabei lediglich beim kommerziellen Härter ein ausgehärtetes Harz zu beobachten. Nach weiteren 24 Stunden bei 60 °C wies das aminierte Glycan, hergestellt in Wasser und DMAc als Lösungsmittel, ein erfolgreiches Aushärten des Harzes auf.

Insgesamt betrachtet, konnte das Ziel der Arbeit durch eine mechanokatalytische partielle Depolymerisation ausgehend von lignocellulosischen Rohstoffen und die anschließende Aminierung von Glycanen mit Ammoniak als Aminierungsreagenz erreicht werden. Der Einsatz in einem kommerziellen Epoxidharz zeigt zudem, dass die aminierten Glycane als Härter verwendet werden können und damit eine Alternative basierend auf nachwachsenden Rohstoffen darstellen. In folgenden Arbeiten sollte der Schwerpunkt auf einer Optimierung der Aminierung liegen, um eine vollständige Substitution ohne farbliche Veränderung zu erreichen. Des Weiteren ist im Zuge der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von lignocellulosischen Rohstoffen ein Scale-Up zu untersuchen. Wichtig ist hier vor allem der Energieeintrag und die Frage, ob dieser beispielsweise in einer Zementmühle hoch genug ist.

6. Literaturverzeichnis

- [1] S. Alfano, F. Berruti, N. Denis, A. Santagostino, *Sustainability & Resource Productivity* **2016**, 1-5.
- [2] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411-2502.
- [3] <https://www.statista.com/statistics/271823/daily-global-crude-oil-demand-since-2006/>, **13.04.2023**.
- [4] B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm, *Biorefineries-industrial processes and products, Vol. 2*, Wiley-VCH Weinheim, **2006**.
- [5] A. Pinkert, K. N. Marsh, S. Pang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 11121-11130.
- [6] K. Buzafa, P. Przybysz, J. Rosicka-Kaczmarek, H. Kalinowska, *Cellulose* **2015**, *22*, 663-674.
- [7] G. Li, W. Liu, C. Ye, X. Li, C.-L. Si, *Int. J. Polym. Sci.* **2018**, *2018*.
- [8] A. M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2564-2601.
- [9] F. Gomollón-Bel, *Chem. Int.* **2019**, *41*, 12-17.
- [10] M. Källdström, N. Meine, C. Farès, R. Rinaldi, F. Schüth, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2454-2462.
- [11] M. Källdström, N. Meine, C. Farès, F. Schüth, R. Rinaldi, *Green Chem.* **2014**, *16*, 3528-3538.
- [12] M. Wolf, F. Berger, S. Hanstein, A. Weidenkaff, H.-U. Endreß, A. M. Oestreich, M. Ebrahimi, P. Czermak, *ACS Omega* **2022**, *7*, 13436-13447.
- [13] Z. Zhang, J. Song, B. Han, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6834-6880.
- [14] H. Röper, *Starch-Stärke* **2002**, *54*, 89-99.
- [15] https://uploads-ssl.webflow.com/5b6c9d193d9b84072f6f9cd0/5c6d26f66039e8bc70acc85f_trester.pdf, **01.05.2023**.
- [16] https://www.zuckerverbaende.de/wp-content/uploads/2022/06/WVZ_VdZ_Jahresbericht_2021-2022.pdf, Vol. *01.05.2023*, **01.05.2023**.
- [17] <https://www.bioregio-stern.de/de/presse/aus-abfallprodukten-wertvolle-rohstoffe-gewinnen>, **01.05.2023**.
- [18] <https://www.agrarheute.com/markt/strohpreis-rechner-richtig-kalkulieren-555149>, Vol. *01.05.2023*, **01.05.2023**.
- [19] J. B. Sluiter, R. O. Ruiz, C. J. Scarlata, A. D. Sluiter, D. W. Templeton, *J. Agric. Food. Chem.* **2010**, *58*, 9043-9053.
- [20] https://www.mpg.de/6698004/jb_20122, **28.04.2023**.
- [21] B. C. Saha, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2003**, *30*, 279-291.
- [22] A. Bengtsson, J. Bengtsson, M. Sedin, E. Sjöholm, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 8440-8448.

-
- [23] R. Rinaldi, R. Jastrzebski, M. T. Clough, J. Ralph, M. Kennema, P. C. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8296-8354.
- [24] J. T. Oberlerchner, T. Rosenau, A. Potthast, *Molecules* **2015**, *20*, 10313-10341.
- [25] W. R. Grous, A. O. Converse, H. E. Grethlein, *Enzyme Microb. Technol.* **1986**, *8*, 274-280.
- [26] R. Rinaldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8559-8560.
- [27] H. Lüers, *Holz als Roh-und Werkstoff* **1937**, *1*, 35-40.
- [28] J. L. Jones, K. T. Semrau, *Biomass* **1984**, *5*, 109-135.
- [29] N. Jacquet, G. Maniet, C. Vanderghem, F. Delvigne, A. Richel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 2593-2598.
- [30] P. Morjanoff, *Biotechnol. Bioeng.* **1987**, *29*, 558-564.
- [31] K. Przybysz Buzala, P. Przybysz, H. Kalinowska, K. Przybysz, M. Kucner, M. Dubowik, *Cellulose* **2016**, *23*, 649-659.
- [32] A.-K. Zainab, R. Pradhan, N. Thevathasan, P. Arku, A. Gordon, A. Dutta, *Aims Energy* **2018**, *6*, 880-907.
- [33] E. Gruber, *Vorlesungsskriptum zum Lehrgang" Papier-technik"*, *Duale Hochschule Karlsruhe* **2011**.
- [34] J. Gong, München, Techn. Univ., Diss., 2003 **2003**.
- [35] J. M. Gould, *Biotechnol. Bioeng.* **1984**, *26*, 46-52.
- [36] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301-312.
- [37] I. IUPAC, *the "Gold Book."* *Blackwell Scientific Publications Oxford* **1997**.
- [38] R. L. Whistler, in *Adv. Carbohydr. Chem., Vol. 5*, Elsevier, **1950**, pp. 269-290.
- [39] S. S. Zade, N. Zamoshchik, M. Bendikov, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 14-24.
- [40] M. Delbianco, B. G. Davis, P. H. Seeberger, *Essentials of Glycobiology [Internet]. 4th edition* **2022**.
- [41] N. M. Koropatkin, E. A. Cameron, E. C. Martens, *Nat. Rev. Microbiol.* **2012**, *10*, 323-335.
- [42] F. Pfrenge, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2017**, *40*, 145-151.
- [43] A. Varki, *Glycobiology* **2017**, *27*, 3-49.
- [44] R. A. Dwek, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 683-720.
- [45] B. Adamczyk, T. Tharmalingam, P. M. Rudd, *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.* **2012**, *1820*, 1347-1353.
- [46] A. K. A. Silva, E. L. da Silva, E. E. Oliveira, T. Nagashima Jr, L. A. L. Soares, A. C. Medeiros, J. H. Araújo, I. B. Araújo, A. S. Carriço, E. S. T. Egito, *Int. J. Pharm.* **2007**, *334*, 42-47.
- [47] N. M. Hansen, D. Plackett, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1493-1505.
- [48] A. Rubinstein, *Drug Dev. Res.* **2000**, *50*, 435-439.
- [49] Y. Zhu Ryberg, U. Edlund, A.-C. Albertsson, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 7748-7757.
- [50] G.-B. Xu, W.-Q. Kong, C.-F. Liu, R.-C. Sun, J.-L. Ren, *Materials* **2017**, *10*, 971.

-
- [51] R. Toczyłowska-Mamińska, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, *78*, 764-772.
- [52] M. A. Hubbe, *BioResources* **2014**, *9*.
- [53] J.-L. Do, T. Friščić, *ACS central science* **2017**, *3*, 13-19.
- [54] L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7649-7659.
- [55] R. N. Baig, R. S. Varma, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1559-1584.
- [56] R. Klueh, J. Shingledecker, R. Swindeman, D. Hoelzer, *J. Nucl. Mater.* **2005**, *341*, 103-114.
- [57] S. Ni, M. Hribersek, S. K. Baddigam, F. J. Ingner, A. Orthaber, P. J. Gates, L. T. Pilarski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6660-6666.
- [58] G. H. Vogel, *Verfahrensentwicklung: Von der ersten Idee zur chemischen Produktionsanlage*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [59] P. Ying, J. Yu, W. Su, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 1246-1271.
- [60] W. Reschetilowski, *Handbuch Chemische Reaktoren: Chemische Reaktionstechnik: Theoretische und Praktische Grundlagen, Chemische Reaktionsapparate in Theorie und Praxis*, Springer, **2020**.
- [61] A. W. Tricker, G. Samaras, K. L. Hebisch, M. J. Realff, C. Sievers, *Chem. Eng. J.* **2020**, *382*, 122954.
- [62] H. Kulla, S. Haferkamp, I. Akhmetova, M. Röllig, C. Maierhofer, K. Rademann, F. Emmerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5930-5933.
- [63] P. Thiessen, *Zeitschrift für Chemie* **1965**, *5*, 162-171.
- [64] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. Harris, G. Hyett, W. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413-447.
- [65] M. J. Munoz-Batista, D. Rodriguez-Padron, A. R. Puente-Santiago, R. Luque, ACS Publications, **2018**.
- [66] T. Friščić, J.-L. Do, *Synlett* **2017**, *28*, 2066-2092.
- [67] B. P. Hutchings, D. E. Crawford, L. Gao, P. Hu, S. L. James, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15252-15256.
- [68] D. Tan, T. Friščić, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 18-33.
- [69] X. Ma, W. Yuan, S. E. Bell, S. L. James, *Chem. Commun. (Camb.)* **2014**, *50*, 1585-1587.
- [70] R. Chen, M. K. Gokus, S. Pagola, *Crystals* **2020**, *10*, 482.
- [71] V. V. Rybkin, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 5758-5762.
- [72] G. S. Kochhar, A. Bailey, N. J. Mosey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7452-7455.
- [73] T. Stauch, A. Dreuw, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14137-14180.
- [74] Z. Lou, L. Song, W. Liu, S. Wu, F. He, J. Yu, *Chem. Eng. J.* **2022**, *431*, 134090.
- [75] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46*, 1-184.
- [76] R. Rydin, D. Maurice, T. Courtney, *Metall. Trans. A* **1993**, *24*, 175-185.
- [77] R. Nied, *Handbook of powder technology* **2007**, *12*, 229-249.

-
- [78] M. I. Mahadi, S. Palaniandy, *Int. J. Miner. Process.* **2010**, *94*, 172-179.
- [79] G. Moad, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 218-237.
- [80] E. V. Prut, A. N. Zelenetskii, *Russ. Chem. Rev.* **2001**, *70*, 65-79.
- [81] L. P. Janssen, *Reactive extrusion systems*, CRC Press, **2004**.
- [82] A. Chamayou, J. A. Dodds, *Handbook of powder technology* **2007**, *12*, 421-435.
- [83] J. L. Howard, Y. Sagatov, L. Repusseau, C. Schotten, D. L. Browne, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2798-2802.
- [84] D. Hasa, G. Schneider Rauber, D. Voinovich, W. Jones, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7479-7483.
- [85] T. Friščić, D. G. Reid, I. Halasz, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 712-715.
- [86] C. F. Burmeister, A. Kwade, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7660-7667.
- [87] S. Rosenkranz, S. Breitung-Faes, A. Kwade, *Powder Technol.* **2011**, *212*, 224-230.
- [88] R. A. Haley, A. R. Zellner, J. A. Krause, H. Guan, J. Mack, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2464-2469.
- [89] R. GmbH, **2021**.
- [90] S. Hwang, S. Grätz, L. Borchardt, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 1661-1671.
- [91] Q. Liu, J. Tan, C. Cai, L. Ma, T. Wang, *BioResources* **2016**, *11*, 1843-1854.
- [92] W. Pickhardt, S. Grätz, L. Borchardt, *Eur. J. Chem.* **2020**, *26*, 12903-12911.
- [93] C. Schumacher, D. E. Crawford, B. Raguž, R. Glaum, S. L. James, C. Bolm, J. G. Hernández, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8355-8358.
- [94] N. Ohn, J. Shin, S. S. Kim, J. G. Kim, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 3529-3533.
- [95] S. Grätz, B. Wolfrum, L. Borchardt, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2973-2979.
- [96] Q. Zhang, F. Jerome, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 2042-2044.
- [97] N. Meine, R. Rinaldi, F. Schüth, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1449-1454.
- [98] G. Meyer, M. Wolf, S. Hanstein, M. Rose, *Sustain. Energy Fuels* **2023**, 1870-1877.
- [99] P. Chen, A. Shrotri, A. Fukuoka, *Appl. Catal. A: Gen.* **2021**, *621*, 118177.
- [100] P. T. Anastas, J. B. Zimmerman, ACS Publications, **2003**.
- [101] T. Kleine, J. Buendia, C. Bolm, *Green Chem.* **2013**, *15*, 160-166.
- [102] R. Carrasquillo-Flores, M. Käldestrom, F. Schüth, J. A. Dumesic, R. Rinaldi, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 993-997.
- [103] Y. Chen, J. Shan, Y. Cao, X. Shen, C. Tang, M. Li, W. Zhuang, C. Zhu, H. Ying, *Ind. Crops Prod.* **2022**, *180*, 114704.
- [104] L. Schneider, J. Haverinen, M. Jaakkola, U. Lassi, *Chem. Eng. J.* **2017**, *327*, 898-905.
- [105] K. S. Guiao, C. Tzoganakis, T. H. Mekonnen, *Chemosphere* **2022**, *293*, 133647.

-
- [106] K. Thielemans, Y. De Bondt, S. Van den Bosch, A. Bautil, C. Roye, A. Deneyer, C. M. Courtin, B. F. Sels, *Carbohydr. Polym.* **2022**, 119764.
- [107] J. F. S. Cantor, K. D. O. Vigier, G. Labat, D. D. S. Perez, F. Jerome, *RSC Sustain.* **2023**.
- [108] A. Karam, P. N. Amaniampong, J. M. Garcia Fernandez, C. Oldani, S. Marinkovic, B. Estrine, K. De Oliveira Vigier, F. Jérôme, *Front. Chem.* **2018**, 6, 74.
- [109] P. Dornath, H. J. Cho, A. Paulsen, P. Dauenhauer, W. Fan, *Green Chem.* **2015**, 17, 769-775.
- [110] S. I. Martins, W. M. Jongen, M. A. Van Boekel, *Trends Food Sci. Technol.* **2000**, 11, 364-373.
- [111] S. M. Hick, C. Griebel, D. T. Restrepo, J. H. Truitt, E. J. Buker, C. Bylda, R. G. Blair, *Green Chem.* **2010**, 12, 468-474.
- [112] M. G. Davidson, S. Elgie, S. Parsons, T. J. Young, *Green Chem.* **2021**, 23, 3154-3171.
- [113] D.-Y. Kim, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga, *Cellulose* **2001**, 8, 29-33.
- [114] S. Julien, E. Chornet, R. Overend, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1993**, 27, 25-43.
- [115] J. Delaux, C. Ortiz Mellet, C. Canaff, E. Fourre, C. Gaillard, A. Barakat, J. M. Garcia Fernandez, J. M. Tatibouët, F. Jerome, *Eur. J. Chem.* **2016**, 22, 16522-16530.
- [116] M. D. Kaufman Rechulski, M. Källdström, U. Richter, F. Schüth, R. Rinaldi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 4581-4592.
- [117] F. Jérôme, G. Chatel, K. De Oliveira Vigier, *Green Chem.* **2016**, 18, 3903-3913.
- [118] *vdz* **2020**.
- [119] X. Chen, H. Yang, Z. Zhong, N. Yan, *Green Chem.* **2017**, 19, 2783-2792.
- [120] G. A. Morris, J. Castile, A. Smith, G. G. Adams, S. E. Harding, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94, 1344-1348.
- [121] G. G. Allan, M. Peyron, *Carbohydr. Res.* **1995**, 277, 257-272.
- [122] M. Kaisler, Wageningen University and Research **2019**.
- [123] H. Kobayashi, Y. Suzuki, T. Sagawa, M. Saito, A. Fukuoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202214229.
- [124] G. Margoutidis, Memorial University of Newfoundland **2019**.
- [125] M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 603-632.
- [126] F. C. MacLaughlin, R. J. Mumper, J. Wang, J. M. Tagliaferri, I. Gill, M. Hinchcliffe, A. P. Rolland, *J. Controlled Release* **1998**, 56, 259-272.
- [127] K. Varum, M. Ottoy, O. Smidsrod, *Carbohydr. Polym.* **1994**.
- [128] M. Ioelovich, *J. Chem* **2014**, 3, 7-14.
- [129] M. Yabushita, H. Kobayashi, K. Kuroki, S. Ito, A. Fukuoka, *ChemSusChem* **2015**, 8, 3760-3763.
- [130] X. Ma, G. Gözaydın, H. Yang, W. Ning, X. Han, N. Y. Poon, H. Liang, N. Yan, K. Zhou, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2020**, 117, 7719-7728.
- [131] N. K. Gupta, P. Reif, P. Palenicek, M. Rose, *ACS Catal.* **2022**, 12, 10400-10440.

-
- [132] Y. Lee, K.-Y. A. Lin, E. E. Kwon, J. Lee, *J. Clean. Prod.* **2019**, *227*, 624-633.
- [133] R. Pfütztenreuter, M. Rose, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 251-255.
- [134] M. H. S. Hamid, P. A. Slatford, J. M. Williams, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1555-1575.
- [135] A. Peeters, L. Claes, I. Geukens, I. Stassen, D. De Vos, *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, *469*, 191-197.
- [136] R. V. Engel, C. Bolm, R. Palkovits, Fachgruppe Chemie, **2016**.
- [137] N. K. Gupta, P. Palenicek, L. Nortmeyer, G. M. Meyer, T. Schäfer, T. Hellmann, J. P. Hofmann, M. Rose, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 14560-14567.
- [138] X. Chen, Y. Liu, J. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 17008-17025.
- [139] Y. Kita, M. Kuwabara, S. Yamadera, K. Kamata, M. Hara, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 9884-9890.
- [140] Y. Li, H. Cheng, C. Zhang, B. Zhang, T. Liu, Q. Wu, X. Su, W. Lin, F. Zhao, *Sci. China Chem.* **2017**, *60*, 920-926.
- [141] J. Niemeier, R. V. Engel, M. Rose, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2839-2845.
- [142] S. Thiyagarajan, L. Gootjes, W. Vogelzang, J. van Haveren, M. Lutz, D. S. van Es, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1823-1829.
- [143] J. Heng, WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE **2020**.
- [144] D. Klemm, *Polysaccharides Ii, Vol. 205*, Springer, **2006**.
- [145] T. Heinze, T. Liebert, B. Heublein, S. Hornig, *Polysaccharides Ii* **2006**, 199-291.
- [146] J. N. BeMiller, K. C. Huber, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* **2000**.
- [147] K. Heise, G. Delepierre, A. W. King, M. A. Kostianen, J. Zoppe, C. Weder, E. Kontturi, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 66-88.
- [148] K. Villadsen, M. C. Martos-Maldonado, K. J. Jensen, M. B. Thygesen, *ChemBioChem* **2017**, *18*, 574-612.
- [149] H. Jing, Z. Liu, H.-y. Li, G.-h. Wang, J.-w. Pu, *Forestry Studies in China* **2007**, *9*, 217-220.
- [150] A. Nouri, M. Jelkmann, S. Khoee, A. Bernkop-Schnürch, *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 999-1008.
- [151] C. Liu, H. Baumann, *Carbohydr. Res.* **2002**, *337*, 1297-1307.
- [152] T. Heinze, A. Pfeifer, A. Koschella, J. Schaller, F. Meister, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*.
- [153] B. H. A. Sluiter, D. Hyman, C. Payne, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, and J. Wolfe, in *NREL*, Colorado, **2008**.
- [154] B. H. A. Sluiter, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter and D. Templeton, in *NREL*, Colorado, **2008**.
- [155] R. R. A. Sluiter, C. Scarlata, J. Sluiter and D. Templeton, Colorado, **2008**.
- [156] B. H. A. Sluiter, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, and D. Crocker, Colorado, **2008**.
- [157] A. A. Joseph, V. P. Verma, X. Y. Liu, C. H. Wu, V. M. Dhurandhare, C. C. Wang, Wiley Online Library, **2012**.
- [158] D. Leblanc, A. Ball, *Anal. Biochem.* **1978**, *84*, 574-578.

-
- [159] S. Schmidt, T. Liebert, T. Heinze, *Green Chem.* **2014**, *16*, 1941-1946.
- [160] H. Zhao, J. H. Kwak, Z. C. Zhang, H. M. Brown, B. W. Arey, J. E. Holladay, *Carbohydr. Polym.* **2007**, *68*, 235-241.
- [161] *A Geno Technology* **2012**, 1-4.
- [162] <https://www.gr.ch/DE/institutionen/verwaltung/ekud/ahb/bks/ausbildung/fachschaften/chemie/Schuelermaerial/pks-tabelle.pdf>, **05.04.2023**.
- [163] <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/oxalsaeure/6613>, **05.04.2023**.
- [164] D. W. Lowman, L. J. West, D. W. Bearden, M. F. Wempe, T. D. Power, H. E. Ensley, K. Haynes, D. L. Williams, M. D. Kruppa, *PLoS One* **2011**, *6*, e27614.
- [165] T. Koso, D. Rico del Cerro, S. Heikkinen, T. Nypelö, J. Buffiere, J. E. Perea-Buceta, A. Potthast, T. Rosenau, H. Heikkinen, H. Maaheimo, *Cellulose* **2020**, *27*, 7929-7953.
- [166] S. S. Nielsen, S. S. Nielsen, *Food analysis laboratory manual* **2017**, 137-141.
- [167] K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2804-2815.
- [168] D. Knezevic, W. P. M. van Swaaij, S. R. Kersten, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 4731-4743.
- [169] M. Sajid, Y. Bai, D. Liu, X. Zhao, *Waste Biomass Valorization* **2021**, *12*, 3271-3286.
- [170] I. Van Zandvoort, Y. Wang, C. B. Rasrendra, E. R. van Eck, P. C. Bruijninx, H. J. Heeres, B. M. Weckhuysen, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1745-1758.
- [171] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **2005**.
- [172] F. Nazir, M. Iqbal, *Polymers* **2020**, *12*, 2634.

7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Struktur von Lignocellulose. ^[20]	3
Abbildung 2: Darstellung der Monomereinheiten von Cellulose, Hemicellulose und Lignin.	4
Abbildung 3: Übersicht der Verfahren zum Aufschluss lignocellulosischer Rohstoffe.....	5
Abbildung 4: Reaktionsschema der Bildung von HMF und Furfural aus Glucose und Xylose.	6
Abbildung 5: Struktur eines Glucans bestehend aus Glucose-Einheiten (links) und eines Xylans bestehend aus Xylose-Einheiten (rechts).....	8
Abbildung 6: Entstehung eines Hot-Spots. ^[61]	11
Abbildung 7: Übersicht der mechanochemischen Reaktoren.....	13
Abbildung 8: Darstellung einer Strahlmühle. ^[82]	15
Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Planetenkugelmühle mit eingezeichneten Rotationsrichtungen. Mahlgefäßhöhe h , Mahlgefäßdurchmesser d_p , Drehradius R . ^[86]	16
Abbildung 10: Reaktionsschema einer Sonogashira-Reaktion.	18
Abbildung 11: Mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose zu oligomeren Glycanen ohne die Bildung von Einfachzuckern. ^[98]	19
Abbildung 12: Schritte der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Lignocellulose.	20
Abbildung 13: Energiebedarf bei zunehmender Ansatzgröße der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation. Die Datenpunkte sind der Literatur entnommen. ^[116, 118]	22
Abbildung 14: Darstellung der Monomereinheiten von Chitin (links) und Chitosan (rechts).....	23
Abbildung 15: Darstellung des „Hydrogen-Borrowing“ Mechanismus.	25
Abbildung 16: Synthese von Dideoxy-Isohexiddiamin.....	26
Abbildung 17: Darstellung des Gleichgewichts zwischen Halbacetal und offenkettigem Aldehyd des reduzierenden Endes von Cellulose.	27
Abbildung 18: Tosylierung von Cellulose mit anschließender Aminierung durch Substitution mit Ethylendiamin.....	28
Abbildung 19: Aminierung der tosylierten Cellulose mit Ammoniak.	29
Abbildung 20: Beispielhaftes HPLC-Chromatogramm des löslichen Produktes nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation von Cellulose.	39
Abbildung 21: Röntgendiffraktogramm der kommerziellen Cellulose mit Referenzdiffraktogrammen nach 15 min, 20 min und 86 min Mahlen in der Planetenkugelmühle bei 500 rpm.....	44
Abbildung 22: Verlauf der thermogravimetrischen Analyse von Cellulose und imprägnierter Cellulose.	45
Abbildung 23: Vergleich der HPLC-Chromatogramme der anorganischen Säuren (links) und der organischen Säuren (rechts).....	46

Abbildung 24: Produktzusammensetzung nach mechanischer Behandlung von Glucose in der Planetenkugelmühle mit und ohne Säure.	47
Abbildung 25: Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen in Cellulose. ^[165] Die obere Zahl ist ^1H und die untere Zahl ^{13}C zuzuordnen.	48
Abbildung 26: HSQC-Spektrum der partiellen mechanokatalytischen Depolymerisation von Cellulose. Reaktionsbedingungen: 6% Schwefelsäure, Mahlkugelfüllungsgrad von 20 % mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln bei 500 rpm und einer Mahldauer von 60 min.	49
Abbildung 27: (a) Produktzusammensetzung nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation mit verschiedenen Säuregehalten; Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm, 86 min Mahldauer. (b) Molekulargewichtsverteilung des Experiments mit 2.37 % Schwefelsäure. ^[98]	50
Abbildung 28: Temperaturverlauf während der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.	51
Abbildung 29: Zeitaufgelöste mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose mit 6 % Schwefelsäure. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.	52
Abbildung 30: Zeitaufgelöste mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose mit 3 % Schwefelsäure. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.	53
Abbildung 31: Glucoseausbeute der zeitaufgelösten mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose mit 3 % und 6 % Schwefelsäure. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.	54
Abbildung 32: Zahlenmittleres Molekulargewicht der zeitaufgelösten mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose mit 3 % und 6 % Schwefelsäure. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.	55
Abbildung 33: a) Gewichtsmittleres Molekulargewicht der zeitaufgelösten mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation und b) Vergleich der GPC-Chromatogramme nach 35 min von Cellulose mit 3 % und 6 % Schwefelsäure. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.	56
Abbildung 34: Polydispersitätsindex der zeitaufgelösten mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose mit 3 % und 6 % Schwefelsäure. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.	57
Abbildung 35: a) Produktzusammensetzung nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation mit verschiedenen Mahlkugelmaterien; Reaktionsbedingungen: 3 % Schwefelsäure, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Mahlkugeln, 350 rpm, 85 min Mahldauer. (b) Auftragung des löslichen Anteils gegen die Dichte der verwendeten Mahlkugeln.	57

Abbildung 36: Produktzusammensetzung nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation mit verschiedenen Mahlkugeldurchmessern. Reaktionsbedingungen: a) 3 % Schwefelsäure, 20 % Füllungsgrad mit Edelmahlkugeln, 430 rpm, 40 min Mahldauer. (b) 6 % Schwefelsäure, 20 % Füllungsgrad mit Edelmahlkugeln, 350 rpm, 40 min Mahldauer	59
Abbildung 37: Produktzusammensetzung nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation bei Variation der Rotationsgeschwindigkeit. Reaktionsbedingungen: 3 % Schwefelsäure, 20 % Füllungsgrad mit Wolframcarbidmahlkugeln, 85 min Mahldauer.	61
Abbildung 38: Produktzusammensetzung nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation bei Variation der Füllungsgrades mit Wolframcarbidmahlkugeln. Reaktionsbedingungen: 3 % Schwefelsäure, 250 rpm, 85 min Mahldauer.....	62
Abbildung 39: HPLC-Chromatogramme nach der a) Sauren Hydrolyse und des b) Scholler-Verfahrens mit dem zugehörigen löslichen Anteil.....	63
Abbildung 40: Nach den NREL-Vorschriften bestimmte Zusammensetzungen des verwendeten Weizenstrohs, der Kakaoschalen, der Rübenschnitzel und des Apfeltresters. ^[98]	65
Abbildung 41: Anteil der löslichen Produkte für a) Weizenstroh, b) Kakaoschalen, c) Apfeltrester und d) Rübenschnitzel in Abhängigkeit des Säuregehalts und der Mahldauer. Reaktionsbedingungen: 500 rpm, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln. ^[98]	66
Abbildung 42: Anteil der löslichen Produkte und des festen Rückstands mit und ohne Vorextraktion von Rübenschnitzeln und Apfeltrester. Reaktionsbedingungen: 170 min, 500 rpm, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 6 % Schwefelsäure. ^[98]	68
Abbildung 43: Molekulargewichtsverteilung der Versuche mit a) nicht extrahiertem Apfeltrester und b) vorextrahiertem Apfeltrester. Reaktionsbedingungen: 500 rpm, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 6 % Schwefelsäure. ^[98]	69
Abbildung 44: a) HPLC-Chromatogramme und b) lösliche Anteile der drei Experimente mit vorextrahiertem Apfeltrester. Reaktionsbedingungen: 170 min, 500 rpm, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 6 % Schwefelsäure. ^[98]	70
Abbildung 45: Ausbeute nach verschiedenen Extraktionen des Produkts der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Apfeltrester. Reaktionsbedingungen: 170 min, 500 rpm, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 6 % Schwefelsäure.	71
Abbildung 46: Produktzusammensetzungen nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation von Chitin mit Schwefelsäuregehalten zwischen 0 % und 11.1 %. Reaktionsbedingungen: 86 min, 500 rpm, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln.	72
Abbildung 47: Produktzusammensetzungen nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation von Chitin a) mit verschiedenen Mahlkugelmaterialien, b) bei verschiedenen Mahldauern, c) bei verschiebenen Füllungsgraden mit Wolframcarbidmahlkugeln und d) bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten. Reaktionsbedingungen: 3 % Schwefelsäure.....	73

Abbildung 48: Heterogen-katalysierte Aminierung von Cellobiose.....	75
Abbildung 49: GC-Chromatogramm der heterogen-katalysierten Aminierung von Cellobiose bei 170 °C.....	75
Abbildung 50: Reaktionspfad zu Ethylenglykol ausgehend von Glucose.....	76
Abbildung 51: Tosylierung der Glycane.....	77
Abbildung 52: IR-Spektrum der tosylierten Glycane.	78
Abbildung 53: NMR-Spektrum der tosylierten Glycane.....	79
Abbildung 54: Aminierung der Glycane mit Ethylendiamin.	81
Abbildung 55: Vergleich der IR-Spektren der tosylierten Glycane und der mit Ethylendiamin aminierten Glycane.	81
Abbildung 56: Aminierung der Glycane mit Ammoniak.....	83
Abbildung 57: Vergleich der IR-Spektren der tosylierten Glycane und der mit Ammoniak aminierten Glycane.	84
Abbildung 58: Nachweis primärer Amingruppen mittels TNBS.....	85
Abbildung 59: Zeitliche Veränderung der UV-Vis Absorbanz durch die Produktbildung der Reaktion von primären Aminen mit TNBS. a) Aminnachweis der aminierten Glycane (H ₂ O/DMAc) und b) Negativkontrolle ohne Zugabe des Amins.....	86
Abbildung 60: Der Härter Isophorondiamin (links) und das Epoxid Bisphenol-A-diglycidylether (rechts) des kommerziellen Epoxidharzes von <i>Presto</i>	87
Abbildung 61: Vergleich des ausgehärteten Epoxidharzes mit den aminierten Glycanen (H ₂ O/DMAc) (links und rechts) und dem kommerziellen Härter (mitte).....	88

8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der dargestellten Aminierungen.....	26
Tabelle 2: Auflistung der verwendeten Chemikalien und Biomassen.....	30
Tabelle 3: Auflistung der verwendeten Mahlkugeln.....	34
Tabelle 4: Zusammenfassung der Retentionszeiten und der Kalibriergerade für die <i>UFLC</i> von Shimadzu.....	39
Tabelle 5: Zusammenfassung der Retentionszeiten und der Kalibriergerade für die <i>Agilent 1260 Infinity</i>	40
Tabelle 6: Daten der verwendeten GC-Methode.....	41
Tabelle 7: Auflistung der pK_s -Werte der verwendeten Säuren und des löslichen Anteils nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation.....	46
Tabelle 8: Auflistung der chemischen Verschiebungen der β -1-4- und β -1-6-glykosidischen Bindungen in Cellulose.....	49
Tabelle 9: Auflistung der gewichtsmittleren Molekulargewichte der Produkte bei Variation des Mahlkugelmaterials.....	58
Tabelle 10: Abriebsbedingte Gehalte von Zirkon, Eisen und Wolfram im Produkt nach mechanokatalytischer Behandlung.....	58
Tabelle 11: Auflistung der gewichtsmittleren Molekulargewichte der Produkte bei Variation des Mahlkugeldurchmessers.....	60
Tabelle 12: Auflistung der gewichtsmittleren Molekulargewichte der Produkte und der Temperatur bei Variation der Rotationsgeschwindigkeit.....	61
Tabelle 13: Auflistung der gewichtsmittleren Molekulargewichte der Produkte bei Variation des Füllungsgrades.....	63
Tabelle 14: Reaktionsbedingungen der sauren Hydrolyse und dem Scholler-Verfahren in Anlehnung an die Literatur. ^[27, 102]	63
Tabelle 15: Zuordnung der Peaks des GC-Chromatogramms.....	76
Tabelle 16: Zuordnung der IR-Banden der tosylierten Glycane.....	78
Tabelle 17: Zusammenfassung der Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Chlor sowie die daraus berechneten Substitutionsgrade.....	80
Tabelle 18: Zusammenfassung der Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Chlor sowie die daraus berechneten Substitutionsgrade der Tosyl- und Amingruppen.....	82
Tabelle 19: Zusammenfassung der Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Chlor sowie die daraus berechneten Substitutionsgrade der Tosyl- und Amingruppen.....	84
Tabelle 20: Einwaagen und Beobachtungen für den Test der aminierten Glycane als Härter in einem Epoxidharz.....	87