

Funktionalisierung von Polystyren-Divinylbenzen-Harzen zur selektiven Festphasenextraktion von Aromastoffen

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Maik Gehrke

geboren am 07. Mai 1969 in Walsrode

Referent:	Prof. Dr. R. G. Berger
Korreferent:	PD Dr. A. Seubert
Tag der Promotion:	04. Februar 2000
Datum der Veröffentlichung:	April 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1996 bis August 1999 am Institut für Lebensmittelchemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. R. G. Berger angefertigt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. R. G. Berger für die Bereitstellung des Themas und die Betreuung dieser Arbeit. Der große gewährte Freiraum bei der Bearbeitung der Aufgaben und die zahlreichen anregenden Diskussionen sowie die hervorragenden Arbeitsbedingungen am Institut waren das Fundament dieser Dissertation.

Herrn Privatdozent Dr. habil. A. Seubert danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Ulrich Krings danke ich für viele fruchtbare Diskussionen rund um die Adsorption im Rahmen des EU-Projekts Bio4-CT95-0049 und die konstruktive Kritik beim Schreiben dieser Arbeit.

Herrn Dr. Jens Onken danke ich für zahlreiche praktische Hilfestellungen im Umgang mit Gaschromatographen.

Frau Christine Bartetzko vom Institut für Organische Chemie danke ich für die Aufnahme unzähliger Elementaranalysen.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern am Institut für Lebensmittelchemie, insbesondere meiner Labornachbarin Frau Manuela Fischer, danke ich für das gute und freundschaftliche Verhältnis, den stets hilfsbereiten Umgang sowie die anregenden Diskussionen.

Zusammenfassung

Im Hinblick auf eine selektive Abtrennung biotechnologisch erzeugter monoterpenoider Aromastoffe von ihren Kohlenwasserstoff-Precursoren wurden auf kommerziell erhältlichen Adsorbentien auf Polystyren-Divinylbenzen-Basis zwanzig verschiedene Funktionalitäten implementiert. Auf unterschiedlichen Synthesewegen konnten in Abhängigkeit von der Raumerfüllung des jeweiligen Substituenten Funktionalisierungsgrade von bis zu 0,81 erreicht werden. Die Eigenschaften der funktionalisierten Polystyren-Divinylbenzen-Harze wurden anhand der Adsorption verschiedener äquimolarer binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen evaluiert.

Während mit nicht-funktionalisierten PS-DVB-Adsorbentien das jeweilige Terpen aufgrund der geringeren Wasserlöslichkeit bevorzugt adsorbiert wurde, konnte einzig mit sulfonierten Harzen bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon die gewünschte Selektivitätsumkehr zugunsten einer bevorzugten Terpenoid-Adsorption erreicht werden. Die Selektivität verbesserte sich mit steigendem Funktionalisierungsgrad, wobei durch kompetitive Lösungsmittel-Adsorption die Gesamtbeladung drastisch verringert wurde. Kinetische Untersuchungen zeigten, dass das Terpenoid jedoch nur das thermodynamisch begünstigte Adsorptiv war und damit das sulfonierete Harz für eine praktische Anwendung in einem kontinuierlichen Prozess aus Wasser ausschloß.

Im unpolaren Medium (*n*-Hexan) konnte aufgrund polarer Wechselwirkungen zwischen sulfoniertem Adsorbens und oxyfunktionalisiertem Terpen eine selektive Adsorption des jeweiligen Terpenoids erreicht werden. In adsorptionsdynamischen Versuchen zeigte sich die Überlegenheit des sulfonierten Harzes gegenüber Silikagel und starken Kationenaustauschern. Aufgrund einer konstanten Beladung in Versuchen zur Wiederverwendung scheint eine praktische Anwendung dieses Adsorbens in einer zweistufigen Festphasenextraktion zur kontinuierlichen *in situ* Produktgewinnung möglich. Die zunehmend beschriebenen Fermentationen in Gegenwart unpolarer organischer Lösungsmittel eröffnen weitere Perspektiven für einen Einsatz dieses Materials.

Anhand der Betrachtung des *elektrischen Dipolmoments* als Maß für die dipolaren Eigenschaften der implementierten Funktionalitäten, der Adsorptive und Lösungsmittel konnten die aufgetretenen Selektivitätsunterschiede gedeutet werden. Mit Hilfe dieser physikalischer Grundgröße erscheint eine Voraussage der Selektivität in Gemischadsorptionen in einem bestimmten Lösungsmittel möglich.

Die Ergebnisse von Adsorptionsversuchen einer Aromastoff-Modellmischung aus Wasser und Dichlormethan an einzelne polystyren-gebundene Aminosäuren wurden zur Diskussion der bei der olfaktorischen Wahrnehmung auf molekularer Ebene auftretenden Wechselwirkungen herangezogen. Aus beiden Lösungsmitteln wurden hohe, aber abgestufte Adsorptionsraten carbonylhaltiger Aromastoffe an Aminofunktionen festgestellt, die sich auch in früheren Untersuchungen über die Affinität von Aromastoffen an verschiedene Proteine aus der Gasphase gezeigt hatten. Die dabei auftretenden hohen Wechselwirkungsenergien äußerten sich in geringen Desorptionsraten dieser Adsorptive.

Schlagworte: *funktionalisierte Polystyrene, Festphasenextraktion, Aromastoffe, Selektivität, elektrisches Dipolmoment*

Summary

Twenty different functionalities were introduced on commercially available polystyrene-divinylbenzene adsorbents with regard to separate monoterpenoidic aroma compounds from their hydrocarbon precursors in biotechnological processes selectively. On different synthetic pathways degrees of functionalization up to 0.81 were achieved depending on steric requirements of the respective functionality. Characteristics of the functionalized polystyrene-divinylbenzene resins were evaluated by adsorption of equimolar binary terpene terpenoid model solutions.

Using non-functionalized adsorbents the respective terpenes were adsorbed preferably on account of their lower water solubility. A reversal in adsorption selectivity towards a preferred terpenoid adsorption was obtained using the binary system limonene-carvone with sulfonated resins only. The selectivity increased with the degree of functionalization, but competitive solvent adsorption reduced the total adsorption capacity dramatically. Adsorption kinetics demonstrated, that preferred terpenoid adsorption was gained under equilibrium conditions only. Therefore the sulfonated resin was excluded from a practical application in continuous aqueous processes.

In an apolar medium (*n*-hexane) additional polar interactions between sulfonated resins and oxyfunctionalized terpenes led to a preferred adsorption of the respective terpenoid. In dynamic adsorption experiments sulfonated resin was superior to silica gel and strong cationic acid exchangers. Because of constant adsorption rates in reusability studies a practical application of this adsorbent in a two-step solid phase extraction for a continuous *in situ* product recovery is possible. The growing importance of fermentations in presence of organic solvents offers additional prospects for this material.

The electric dipole moment was used as a measure to determine the dipolar characteristics of the functionalities introduced, adsorptives and solvents and to explain differences in adsorption selectivities observed. With the help of this physical base unit a prediction of the selectivity in coadsorption processes in a certain solvent seems possible.

The results of adsorption experiments of an aroma compound model solution on individual polystyrene bounded amino acids from water and dichloromethane were used to discuss in olfactometry perception occurring interactions on molecular level. From both solvents high, but graduated adsorption rates of aroma compounds with carboxylic functionalities were observed. This was in agreement with former determinations about the affinity of aroma compounds to different proteins from the gaseous phase. The high interaction energies found expression in small desorption rates of these adsorptives.

Keywords: *functionalized polystyrene, solid phase extraction, aroma compounds, selectivity, electric dipole moment*

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	XI
Abkürzungsverzeichnis	XVI
1 Einleitung und Problemstellung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Problemstellung	3
2 Ergebnisse	4
2.1 Funktionalisierung von PS-DVB-Harzen	4
2.1.1 Vorbemerkungen	4
2.1.2 Regioselektive Bromierung als Modellreaktion	8
2.1.3 Lithiierung von Adsorbentien auf PS-DVB-Basis	9
2.1.3.1 Umsetzung mit Elektrophilen	10
2.1.3.2 Implementierung eines potentiellen Adsorptivs	13
2.1.4 Chlormethylierung und Umsetzung mit Aminen	15
2.1.5 Elektrophile aromatische Substitutionen	16
2.1.5.1 Einfluss der Reaktionsparameter auf den Funktionalisierungsgrad	19
2.1.6 Implementierung von Spacern	20
2.1.7 Implementierung von Aminosäuren	22
2.1.7.1 Strategie	22
2.1.7.2 Synthesen	24
2.1.8 Teilzusammenfassung	26
2.2 Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Gemische	27
2.2.1. Adsorption aus wässriger Phase	27
2.2.1.1 Beladung und Selektivität	28
2.2.1.2 Adsorption an PS-DVB-Adsorbentien	29

2.2.1.2.1	Aussalzeffekt	30
2.2.1.2.2	Vergleich mit Polymethylmethacrylaten	33
2.2.1.3	Adsorption an PS-DVB-Copolymere	35
2.2.1.4	Screening funktionalisierter PS-DVB-Harze	37
2.2.1.4.1	Einsatz von Derivaten mit implementiertem Adsorptiv	45
2.2.1.4.2	Adsorption an funktionalisierte PS-DVB-Copolymere	47
2.2.1.5	Adsorption an sulfonierte PS-DVB-Adsorbentien	50
2.2.1.5.1	Einfluss des Funktionalisierungsgrades auf Selektivität und Beladung	52
2.2.1.5.2	Einfluss des pH-Wertes auf die Wiederfindung	53
2.2.1.5.3	Lösungsmittelleffekte	55
2.2.1.5.4	Aussalzeffekte	56
2.2.1.5.5	Kinetik des sulfonierten XAD 16	59
2.2.1.6	Teilzusammenfassung	60
2.2.2	Adsorption aus organischer Phase	62
2.2.2.1	Batch-Versuche	62
2.2.2.1.1	Einfluss des Lösungsmittels	62
2.2.2.1.2	Ausgewählte Derivate im Screening	64
2.2.2.1.3	Einsatz verschiedener Kieselgele	66
2.2.2.1.4	Isothermen in organischer Lösung	69
2.2.2.1.5	Teilzusammenfassung	71
2.2.2.2	Untersuchungen zur Adsorptionsdynamik	72
2.2.2.2.1	Bestimmung des Säulendurchbruchs	73
2.2.2.2.2	Durchbruchverhalten des Kieselgels 100	73
2.2.2.2.3	Durchbruchverhalten des starken Kationenaustauschers Amberlite 200	75
2.2.2.2.4	Durchbruchverhalten des sulfonierten XAD 16	77
2.2.2.2.5	Wiederverwendung von Adsorbentien	77
2.2.2.2.6	Teilzusammenfassung	80
2.3. Adsorption einer Aromastoffmischung		81
2.3.1	Adsorption aus wässriger Phase	82
2.3.2	Adsorption aus organischer Phase	85
2.3.3	Teilzusammenfassung	88
3	Diskussion	90
3.1	Biotechnologische Erzeugung monoterpenoider Aromastoffe	90

3.1.1	Vorkommen und Gewinnung von Monoterpenen	90
3.1.2	Darstellung monoterpenoider Aromastoffe	91
3.2	<i>In situ</i> Produktgewinnung flüchtiger Aromastoffe	92
3.3	Funktionalisierte PS-DVB-Harze in der Festphasenextraktion	94
3.3.1	Anwendungsbereiche sulfonierter Adsorberpolymere	95
3.4	Darstellung funktionalisierter PS-DVB-Harze	96
3.4.1	Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades vom Porenvolumen	96
3.4.2	Implementierung sterisch anspruchsvoller Reste	98
3.4.3	Maximaler Funktionalisierungsgrad	101
3.4.4	Mechanismus der Sulfonierung	103
3.4.5	Vergleich der Funktionalisierung geringvernetzter Copolymere mit hochvernetzten Adsorbentien	104
3.5	Mechanismus der Festphasenextraktion	107
3.5.1	Gemischadsorption	108
3.5.2	Charakterisierung funktionalisierter Adsorberpolymere	109
3.5.2.1	Umkehrphasenanteil	109
3.5.2.2	Dipolare Eigenschaften	111
3.5.3	Dipolare Eigenschaften von Terpenen und Terpenoiden	114
3.5.4	Adsorption an nichtfunktionalisierte PS-DVB-Harze	115
3.5.4.1	Adsorption an Polymethylmethacrylate	116
3.5.5	Adsorption an funktionalisierte PS-DVB-Harze	117
3.5.5.1	Adsorption an starke Kationenaustauscher	119
3.5.5.2	Adsorption an PS-DVB-Harze mit implementiertem Adsorptiv	120
3.5.5.3	Adsorption an ein spacer-funktionalisiertes PS-DVB-Copolymer	121
3.5.6	Adsorption aus organischer Lösung	122
3.5.6.1	Variation des Methanolgehalts	122
3.5.6.2	Übergang zum unpolaren Lösungsmittel	123
3.5.6.3	Einsatz funktionalisierter PS-DVB-Harze	123
3.5.6.4	Einsatz von Kieselgelen	124
3.5.7	Auswirkungen der Funktionalisierung auf die Beladung	124
3.5.8	Aussalzeffekt	126
3.5.9	Kinetik	127
3.6	Anwendung sulfonierter Adsorberpolymere zur kontinuierlichen <i>in situ</i> Produktgewinnung in der Biotechnologie	129
3.6.1	Einsatz in zweiphasigen Fermentationsprozessen	130
3.7	Olfaktorische Wahrnehmung	131

3.7.1	Anatomie	131
3.7.2	Erkennung auf molekularer Ebene	132
3.7.3	Wechselwirkung von Aromastoffen mit einzelnen Aminosäuren	136
3.7.3.1	Eigenschaften polystyren-gebundener Aminosäuren	136
3.7.3.2	(2 <i>E</i>)-Hexenal	137
3.7.3.3	Vanillin	139
3.7.3.4	Furaneol [®]	140
3.7.3.5	1-Octen-3-ol und 2-Isobutylthiazol	141
3.7.3.6	Umsetzungsprodukte reaktiver Adsorptionen	141
3.7.3.7	Übertragbarkeit auf die olfaktorische Wahrnehmung	142
3.8	Ausblick	142
4	Material und Methoden	145
4.1	Material	145
4.1.1	Adsorbentien	145
4.1.2	PS-DVB-Copolymere	146
4.1.3	Starke Kationenaustauscher	146
4.1.4	Chemikalien	147
4.1.5	Lösungsmittel	149
4.1.6	Gase	150
4.1.7	Geräte	151
4.2	Methoden	152
4.2.1	Funktionalisierung von PS-DVB-Harzen	152
4.2.1.1	Vorbehandlung von PS-DVB-Harzen [15, 16, 17]	152
4.2.1.2	Bestimmung der molaren Menge an implementierter funktioneller Gruppe und des Funktionalisierungsgrades	152
4.2.1.3	Bromierung von PS-DVB-Harzen [17]	154
4.2.1.4	Lithiierung von PS-DVB-Harzen [17]	155
4.2.1.5	Umsetzung lithierter PS-DVB-Harze mit Elektrophilen	155
4.2.1.5.1	Darstellung des -SCH ₃ -Derivates [17]	155
4.2.1.5.2	Darstellung des -SH-Derivates [17]	155
4.2.1.5.3	Darstellung des -COOH-Derivates [17]	156
4.2.1.5.4	Darstellung des -B(OH) ₂ -Derivates [17]	157
4.2.1.5.5	Darstellung des -CONHC ₆ H ₅ -Derivates	157
4.2.1.5.6	Darstellung des -CONHC ₆ H ₁₁ -Derivates [17]	158
4.2.1.5.7	Darstellung des -CHO-Derivates [17]	158

4.2.1.5.8	Darstellung des -C ₁₀ H ₁₆ OH-Derivates	159
4.2.1.5.9	Darstellung des -CH ₂ CH ₂ Br-Derivates [17]	160
4.2.1.5.10	Darstellung des -(CH ₂) ₂ C ₁₀ H ₁₆ OH-Derivates	160
4.2.1.6	Chlormethylierung [32]	161
4.2.1.6.1	Umsetzung chlormethylierter Polystyrene mit Aminen [31]	161
4.2.1.7	Einstufensynthesen	162
4.2.1.7.1	Nitrierung von PS-DVB-Harzen [36]	162
4.2.1.7.2	Benzoylierung von PS-DVB-Harzen [20]	162
4.2.1.7.3	2-Chlorbenzoylierung von PS-DVB-Harzen [38]	163
4.2.1.7.4	2-(1-Methyl)hydroxyethylierung von PS-DVB-Harzen [39]	163
4.2.1.7.5	1,1-Dimethylethylierung von PS-DVB-Harzen [37]	164
4.2.1.7.6	Formylierung von PS-DVB-Harzen [31]	164
4.2.1.7.7	Sulfonierung von PS-DVB-Harzen [23]	165
4.2.1.8	Spacersynthesen	166
4.2.1.8.1	Darstellung des -CO(CH ₂) ₄ COOCH ₃ -Derivates [46]	166
4.2.1.8.2	Darstellung des -C(NNH-SO ₂ -C ₆ H ₄ -o-CH ₃)-(CH ₂) ₄ COOCH ₃ - Derivates [46]	167
4.2.1.8.3	Darstellung des -(CH ₂) ₆ CH ₂ OH-Derivates [46]	167
4.2.1.9	Darstellung polystyren-gebundener Aminosäuren	168
4.2.1.9.1	Allgemeine Vorgehensweise	168
4.2.1.9.2	Darstellung von polystyren-gebundener L-Asparaginsäure	169
4.2.1.9.3	Darstellung von polystyren-gebundenem L-Histidin	171
4.2.1.9.4	Darstellung von polystyren-gebundenem L-Isoleucin	173
4.2.1.9.5	Darstellung von polystyren-gebundenem L-Threonin	174
4.2.2	Adsorptionsversuche	175
4.2.2.1	Batch-Versuche aus wässriger Lösung	175
4.2.2.1.1	Herstellung von Standardlösungen	175
4.2.2.1.2	Bestimmung der Adsorptions- und Desorptionsraten	175
4.2.2.1.3	Bestimmung der Adsorptionsisothermen	177
4.2.2.1.4	Aussalz- und Lösungsmittelleffekte	177
4.2.2.1.5	Bestimmung der Adsorptionskinetik	177
4.2.2.2	Batch-Versuche aus organischer Lösung	178
4.2.2.2.1	Herstellung von Standardlösungen	178
4.2.2.2.2	Bestimmung der Adsorptions- und Desorptionsrate	178
4.2.2.2.3	Bestimmung der Adsorptionsisothermen	179
4.2.2.3	Dynamische Versuche mit Festbettschüttungen	179

4.2.2.3.1	Konditionierung des Säulenmaterials	179
4.2.2.3.2	Schwellverhalten des Säulenmaterials	180
4.2.2.3.3	Durchführung der Säulenversuche	180
4.2.3	Analytik	181
4.2.3.1	Kapillar-Gaschromatographie	181
4.2.3.1.1	Analyse der Terpen-Terpenoid- Modellmischungen	181
4.2.3.1.2	Analyse der Aroma-Modellmischung	181
4.2.3.2	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)	182
4.2.3.3	Elementaranalysen	182
4.2.4	Entsorgungshinweise	182
5	Anhang	183
5.1	Reinigung von PS-DVB-Harzen	183
5.2	Bromierung von PS-DVB-Harzen	184
5.3	Aminierung chlormethylierter PS-DVB-Harze	185
5.4	Sulfonierung von PS-DVB-Harzen	187
5.5	Darstellung polystyren-gebundener Aminosäuren	189
5.6	Adsorption von Aromastoffen	190
5.6.1	Adsorption aus wässriger Lösung	190
5.6.2	Adsorption aus Dichlormethan	192
6	Literatur	194

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Regioselektive Bromierung von Adsorbentien auf PS-DVB-Basis	8
Abb. 2-2: Allgemeines Reaktionsschema der Lithierung bromierter Adsorbentien auf PS-DVB-Basis und Umsetzung des Intermediats mit Elektrophilen	9
Abb. 2-3: Umsetzung von Elektrophilen mit lithiierten Adsorbentien auf PS-DVB-Basis	11
Abb. 2-4: Synthesewege zur Implementierung eines potentiellen Adsorptivs	13
Abb. 2-5: Darstellung chlormethylierter PS-DVB-Harze und Umsetzung mit Aminen	15
Abb. 2-6: Elektrophile aromatische Substitutionen an Adsorbentien auf PS-DVB-Basis	17
Abb. 2-7: Syntheseweg der Implementierung spacer-gebundener Funktionalitäten	20
Abb. 2-8: Syntheseweg der Implementierung verschiedener Aminosäuren	23
Abb. 2-9: Untersuchte Biotransformationspaare	27
Abb. 2-10: Gemischadsorptionsisotherme von Limonen und Carvon an Amberlite XAD 16	30
Abb. 2-11: Aussalzeffekt bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon an XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)	31
Abb. 2-12: Aussalzeffekt bei Gemischadsorption von Limonen und Borneol an XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)	31
Abb. 2-13: Aussalzeffekt binärer Terpen-Terpenoid-Gemische bei Adsorption an XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)	32
Abb. 2-14: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an Amberlite XAD 16 und Amberchrom 71M (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)	34
Abb. 2-15: Gemischadsorption von Limonen und Borneol an Amberlite XAD 16 und Amberchrom 71M (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)	34
Abb. 2-16: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an PS-DVB-Copolymere unterschiedlichen Vernetzungsgrades (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,1$)	36
Abb. 2-17: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an gel-type PS-DVB-Copolymere unterschiedlichen Vernetzungsgrades (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,1$)	36

Abb. 2-18: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 1,0$)	39
Abb. 2-19: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)	40
Abb. 2-20: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisiertes Lewatit OC 1062 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 1,0$)	41
Abb. 2-21: Gemischadsorption von Limonen und Borneol an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 1,0$)	42
Abb. 2-22: Gemischadsorption von Limonen und Borneol an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)	43
Abb. 2-23: Gemischadsorption von Limonen und Borneol bei Adsorption an funktionalisiertes Lewatit OC 1062 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 1,0$)	44
Abb. 2-24: Gemischadsorption von Limonen und Borneol an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)	46
Abb. 2-25: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)	46
Abb. 2-26: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an chlormethylierte PS-DVB-Copolymere mit unterschiedlichen FG (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,5$)	48
Abb. 2-27: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisierte PS-DVB-Copolymere (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,5$)	48
Abb. 2-28: Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Gemische an ein spacer-funktionalisiertes PS-DVB-Copolymer (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,5$)	50
Abb. 2-29: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an sulfoniertes XAD 16 und starke Kationenaustauscher (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,25$)	51
Abb. 2-30: Gemischadsorptionsisotherme von Limonen und Carvon an sulfoniertes XAD 16 unterschiedlichen Funktionalisierungsgrades	52
Abb. 2-31: Einfluss des pH-Wertes auf die Gemischadsorption von Limonen und Carvon an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75, Gegenion H^+)	54
Abb. 2-32: Einfluss des pH-Wertes auf die Gemischadsorption von Limonen und Carvon an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75, Gegenion Na^+)	54
Abb. 2-33: Lösungsmittelleffekt bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75; Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,25$)	55
Abb. 2-34: Lösungsmittelleffekt bei Gemischadsorption von Limonen und Borneol an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75; Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,25$)	56

Abb. 2-35: Aussalzeffekt bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75)	57
Abb. 2-36: Aussalzeffekt bei Gemischadsorption von Limonen und Borneol an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75)	57
Abb. 2-37: Gemischadsorptionsisothermen von Limonen und Carvon an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75) ohne und mit 300 g NaCl-Zusatz	58
Abb. 2-38: Kinetik der Gemischadsorption von Limonen und Carvon an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75) mit und ohne NaCl-Zusatz	59
Abb. 2-39: Gemischadsorption von α -Pinen und Borneol an Kieselgel 60 aus verschiedenen Lösungsmitteln (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,0625$)	63
Abb. 2-40: Gemischadsorption von α -Pinen und Borneol an verschiedenen Adsorbentien aus <i>n</i> -Hexan (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,125$)	64
Abb. 2-41: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an verschiedenen Adsorbentien aus <i>n</i> -Hexan (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,5$)	65
Abb. 2-42: Gemischadsorption von α -Pinen und Borneol an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75) und Kieselgel 60 unterschiedlicher Aktivierung aus <i>n</i> -Hexan (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,25$)	66
Abb. 2-43: Gemischadsorption von α -Pinen und Borneol an Kieselgele mit verschiedenen Porengrößen aus <i>n</i> -Hexan (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,5$)	67
Abb. 2-44: Desorptionsverhalten von Borneol bei Adsorption an Kieselgel 40	68
Abb. 2-45: Gemischadsorptionsisotherme von α -Pinen und Borneol an Amberlite XAD 16 und XAD 7 aus <i>n</i> -Hexan	69
Abb. 2-46: Gemischadsorptionsisotherme von Limonen und Carvon an Amberlite XAD 16 und XAD 7 aus <i>n</i> -Hexan	70
Abb. 2-47: Durchbruchverhalten der Modellmischung α -Pinen-Borneol bei Gemischadsorption an Kieselgel 100 der Aktivität I aus <i>n</i> -Hexan (Flussrate 327 mL h ⁻¹)	74
Abb. 2-48: Durchbruchverhalten der Modellmischung Limonen-Carvon bei Gemischadsorption an Kieselgel 100 der Aktivität I aus <i>n</i> -Hexan (Flussrate 303 mL h ⁻¹)	74
Abb. 2-49: Durchbruchverhalten der Modellmischung Limonen-Carvon bei Gemischadsorption an Amberlite 200 aus <i>n</i> -Hexan (Flussrate 282 mL h ⁻¹)	76

Abb. 2-50: Durchbruchverhalten der Modellmischung α -Pinen-Borneol bei Adsorption an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75) aus <i>n</i> -Hexan (Flussrate 360 mL h ⁻¹)	77
Abb. 2-51: Durchbruchverhalten des Borneols bei Gemischadsorption an aktiviertes Kieselgel 100 aus <i>n</i> -Hexan (2 Adsorptions-Desorptions-Zyklen)	78
Abb. 2-52: Durchbruchverhalten des Borneols bei Gemischadsorption an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75) aus <i>n</i> -Hexan (4 Adsorptions-Desorptions-Zyklen)	79
Abb. 3-1: Bindungslängen <i>l</i> [nm] [123] und Kovalenz- und Ionenradien <i>r</i> [nm] [121] im Acylium-Komplex der 2-Chlorbenzoylierung von Lewatit OC 1062	100
Abb. 3-2: Bindungslängen <i>l</i> [nm] [123] und Kovalenzradien <i>r</i> [nm] [121] in der Sulfonsäuregruppierung	104
Abb. 3-3: Retention durch gemischte Mechanismen [130]	108
Abb. 3-4: Wechselwirkungen im binären Adsorptionssystem Terpen-Terpenoid (A = Adsorbens, O = Terpenoid, T = Terpen, LM = Lösungsmittel)	109
Abb. 3-5: Schema einer zweistufigen Festphasen-Extraktion zur <i>in situ</i> Produkt-Abtrennung während des Fermentationsprozesses	129
Abb. 3-6: Schematische Darstellung der lateralen Nasenhöhlenwand [50]	131
Abb. 3-7: Komponenten des olfaktorischen Nervensystems [50]	132
Abb. 3-8: Modell einer Riechmembran mit Ablauf der Signalübertragung [50]	133
Abb. 3-9: Schematische Darstellung des olfaktorischen Rezeptors OR 5 mit postulierter aromabindender Tasche [51]	134
Abb. 3-10: Wechselwirkung verschiedener <i>Determinanten</i> mit einem dualen Histidinrest im TM 4 in Abhängigkeit vom Dipolmoment μ [51]	135
Abb. 3-11: Elektrische Dipolmomente ausgewählter substituierter Benzene [136]	142
Abb. 3-12: Elektrische Dipolmomente ausgewählter Aminosäuren [136]	143
Abb. 5-1: Allgemeine Struktur polystyren-gebundener Aminosäuren	189

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: Physikalische Kenngrößen der verwendeten Adsorbentien auf PS-DVB-Basis (lt. Herstellerangaben)	5
Tab. 2-2: Regioselektive Bromierung von Adsorbentien auf PS-DVB-Basis	8
Tab. 2-3: Lithierung bromierter Adsorbentien auf PS-DVB-Basis und Umsetzung der Intermediate mit Elektrophilen	12
Tab. 2-4: Implementierung eines potentiellen Adsorptivs	14
Tab. 2-5: Umsetzung chlormethylierter PS-DVB-Harze mit Aminen	16
Tab. 2-6: Elektrophile aromatische Substitutionen an Adsorbentien auf PS-DVB-Basis	18
Tab. 2-7: Einfluss der Reaktionsparameter auf die Sulfonierung von Amberlite XAD 16 und Lewatit OC 1062	19
Tab. 2-8: Implementierung spacer-gebundener Funktionalitäten	21
Tab. 2-9: Implementierung von Aminosäuren	25
Tab. 2-10: Löslichkeitsdaten der eingesetzten Terpene und Terpenoide bei 25 °C	28
Tab. 2-11: Beladung und Selektivität bei Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Gemische an Amberlite XAD 16 unter Aussalzbedingungen	32
Tab. 2-12: Beladung und Selektivität binärer Terpen-Terpenoid-Gemische bei Adsorption an Amberlite XAD 16 und Amberchrom 71M	35
Tab. 2-13: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption von Limonen – Carvon an PS-DVB-Copolymere unterschiedlichen Vernetzungsgrades	37
Tab. 2-14: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 1,0$)	39
Tab. 2-15: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)	40
Tab. 2-16: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisiertes Lewatit OC 1062 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 1,0$)	41

Tab. 2-17: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption von Limonen und Borneol an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 1,0$)	42
Tab. 2-18: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption von Limonen und Borneol an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)	43
Tab. 2-19: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption von Limonen und Borneol an funktionalisiertes Lewatit OC 1062 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 1,0$)	44
Tab. 2-20: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption binärer Terpen-Terpenoid-Gemische an funktionalisiertes XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)	47
Tab. 2-21: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisierte PS-DVB-Copolymere (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,5$)	49
Tab. 2-22: Physikalische Eigenschaften der verwendeten starken Kationenaustauscher (Hp: hochporös, Mp: makroporös, Mr: makroretikulär), Partikelgröße: 16-50 mesh	51
Tab. 2-23: Beladung und Selektivität bei Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Gemische an sulfoniertes Amberlite XAD 16 (FG = 0,75) unter Aussalzbedingungen	58
Tab. 2-24: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen an Amberlite XAD 16 und XAD 7 ($c_0 = 13,33 \text{ mmol L}^{-1}$)	70
Tab. 2-25: Schwellverhalten starker Kationenaustauscher bei Lösungsmittelwechsel im Adsorptions - Desorptions-Zyklus (Mr: makroretikulär; G: gel-type)	76
Tab. 2-26: Vergleich der Beladungen verschiedener Adsorbentien bei (mehrmaliger) Adsorption von Terpen-Terpenoid-Modellmischungen	79
Tab. 2-27: Bestandteile der Aromastoff-Modellmischung	81
Tab. 2-28: Gemischadsorption von Aromastoffen an polystyren-gebundene Aminosäuren und Vergleichsmaterialien (500 mg Adsorbens; 25 mL Wasser; 0,1 mmol je Aromastoff)	83
Tab. 2-29: Gemischadsorption von Aromastoffen an polystyren-gebundene Aminosäuren und Vergleichsmaterialien (250 mg Adsorbens; 25 mL Wasser; 0,1 mmol je Aromastoff)	84

Tab. 2-30: Gemischadsorption von Aromastoffen an polystyren-gebundene Aminosäuren und Vergleichsmaterialien (500 mg Adsorbens; 25 mL Dichlormethan; 0,1 mmol je Aromastoff)	86
Tab. 2-31: Gemischadsorption von Aromastoffen an polystyren-gebundene Aminosäuren und Vergleichsmaterialien (250 mg Adsorbens; 25 mL Dichlormethan; 0,1 mmol je Aromastoff)	87
Tab. 3-1: <i>In situ</i> Produktadsorption mikrobiell erzeugter Aromastoffe und Taxol	94
Tab. 3-2: Klassifizierung der Porengröße nach IUPAC [119]:	96
Tab. 3-3: Porenstruktur [120] und Funktionalisierungsgrade verschiedener PS-DVB Adsorbentien nach Bromierung	97
Tab. 3-4: Implementierung sterisch anspruchsvoller Reste an PS-DVB-Adsorbentien	99
Tab. 3-5: Vergleich der Funktionalisierungsgrade geringvernetzter PS-DVB-Copolymere und hochvernetzten PS-DVB-Adsorbentien bei gleicher Reaktionsausführung	105
Tab. 3-6: Energien von Wechselwirkungskräften in der Festphasenextraktion [12]	107
Tab. 3-7: Umkehrphasencharakter funktionalisierter PS-DVB-Harze im Vergleich mit funktionalisierten Silikagelen [130]	110
Tab. 3-8: Oberflächenpolarität [72] von modifizierten Silikagelen $-(OH)_{3-x}O_x-Si-R$ und Aluminiumoxid im Vergleich zum polarsten und unpolarsten Lösungsmittel	111
Tab. 3-9: Elektrische Dipol- und Bindungsmomente mono- und disubstituierter Aromaten	112
Tab. 3-10: Elektrische Dipolmomente und $\log P_{OW}$ -Werte von Terpenen, Terpenoiden und Lösungsmitteln	114
Tab. 3-11: Physikalische Kenngrößen der verwendeten Polymethylmethacrylate Amberlite XAD 7 und Amberchrom 71M (lt. Herstellerangaben)	116
Tab. 3-12: Elektrische Dipolmomente μ und $\log P_{OW}$ -Werte der Monomere von Adsorbentien auf PMMA- und PS-DVB-Basis	117
Tab. 3-13: Physikalische Kenngrößen des Kationenaustauschers Amberlyst 15 [99b]	120
Tab. 3-14: Dipolmomente einzelner Bindungen in der Gasphase [123]	124
Tab. 3-15: Beladungen bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon an (sulfoniertes) Amberlite XAD 16 aus Wasser und <i>n</i> -Hexan (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,5$)	125

Tab. 3-16: Ionenstärke in Versuchen zu Aussalzeffekten	126
Tab. 3-17: Bindung von Aromastoffen an Proteine (0,4 %ige Lösung; pH 4,5, [162, 80])	138
Tab. 4-1: PS-DVB-Harze	145
Tab. 4-2: PMMA-Harze	145
Tab. 4-3: Kieselgele	145
Tab. 4-4: PS-DVB-Copolymere	146
Tab. 4-5: Chlormethylierte PS-DVB-Copolymere (2 % DVB-Anteil)	146
Tab. 4-6: Starke Kationenaustauscher (G: gel-type, Hp: hochporös, Mp: makroporös, Mr: makroretikulär), Partikelgröße jeweils 16-50 mesh	146
Tab. 4-7: Chemikalien für Synthesen	147
Tab. 4-8: Adsorptive und Standards für Adsorptionsversuche	148
Tab. 4-9: Weitere Chemikalien	149
Tab. 4-10: Verwendete Lösungsmittel	149
Tab. 4-11: Gase für die Gaschromatographie und Schutzgas	150
Tab. 4-12: Verwendete Geräte	151
Tab. 4-13: Entschützung und Reinigung polystyren-gebundener Aminosäure-Derivate	169
Tab. 4-14: Lösungsmittelvolumen-Adsorbensmasse-Verhältnisse $V \cdot m_A^{-1}$ bei konstanter Adsorptiv-Eingangskonzentration c_0 zur Bestimmung von Isothermenpunkten	176
Tab. 5-1: Elementaranalysen getrockneter Adsorbentien vor und nach Reinigung	183
Tab. 5-2: Elementaranalysen getrockneter chlormethylierter PS-DVB-Copolymere (2 % DVB) vor und nach Reinigung	183
Tab. 5-3: Gravimetrische Berechnung des Funktionalisierungsgrades getrockneter bromierter Adsorbentien (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 1)	184
Tab. 5-4: Elementaranalysen getrockneter bromierter Adsorbentien	184
Tab. 5-5: Berechnung des Funktionalisierungsgrades getrockneter bromierter Adsorbentien aus der Elementaranalyse (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 3)	185
Tab. 5-6: Reaktionsansätze der Aminierung chlormethylierter PS-DVB-Harze	185
Tab. 5-7: Elementaranalysen getrockneter aminomethylierter PS-DVB-Harze	186

Tab. 5-8: Berechnung des Funktionalisierungsgrades getrockneter aminomethylierter Adsorbentien aus der Elementaranalyse (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 3)	186
Tab. 5-9: Gravimetrische Berechnung des Funktionalisierungsgrades getrockneter sulfonierter Adsorbentien (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 1)	187
Tab. 5-10: Berechnung des Funktionalisierungsgrades getrockneter sulfonierter Adsorbentien durch Titration (s. Abschnitt 4.2.1.7.7)	187
Tab. 5-11: Elementaranalysen getrockneter sulfonierter Adsorbentien	188
Tab. 5-12: Berechnung des Funktionalisierungsgrades getrockneter sulfonierter Adsorbentien aus der Elementaranalyse (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 3)	188
Tab. 5-13: Elementaranalysen polystyren-gebundener Aminosäuren	189
Tab. 5-14: Wiederfindung von Aromastoffen bei Gemischadsorption an polystyren-gebundene Aminosäuren und Vergleichsmaterialien (500 mg Adsorbens; 25 mL Wasser; 0,1 mmol je Aromastoff)	190
Tab. 5-15: Wiederfindung von Aromastoffen bei Gemischadsorption an polystyren-gebundene Aminosäuren und Vergleichsmaterialien (250 mg Adsorbens; 25 mL Wasser; 0,1 mmol je Aromastoff)	191
Tab. 5-16: Wiederfindung von Aromastoffen bei Gemischadsorption an polystyren-gebundene Aminosäuren und Vergleichsmaterialien (500 mg Adsorbens; 25 mL Dichlormethan; 0,1 mmol je Aromastoff)	192
Tab. 5-17: Wiederfindung von Aromastoffen bei Gemischadsorption an polystyren-gebundene Aminosäuren und Vergleichsmaterialien (250 mg Adsorbens; 25 mL Dichlormethan; 0,1 mmol je Aromastoff)	193

Abkürzungsverzeichnis

α	Selektivitätsfaktor
a	Beladung
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
AS	Aminosäure
Asp	Asparaginsäure
BOC	<i>tert.</i> -Butyloxycarbonyl
CHCl ₃	Chloroform
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CS ₂	Kohlenstoffdisulfid
deion.	deionisiert
DNP	2,4-Dinitrophenyl
DVB	Divinylbenzen
EA	Elementaranalyse
EtOH	Ethanol
FG	Funktionalisierungsgrad
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
G	gel-type
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
Gef.	gefunden
h	Stunden
HCl	Salzsäure
His	Histidin
HBB	Wasserstoffbrückenbindungen
Hp	hochporös
ID	Innerer Durchmesser
Ile	Isoleucin
IR	Infrarotspektroskopie
k _a	relativer Beladungskoeffizient
k. A.	keine Angabe
KBr	Kaliumbromid
konz.	Konzentriert

kPa	Kilopascal
MeOH	Methanol
min	Minuten
\bar{M}	mittlere Molmasse pro Polystyren-Einheit
Mp	makroporös
Mr	makroretikulär
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyren
t a ⁻¹	Tonne pro Jahr
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
Thr	Threonin
U min ⁻¹	Umdrehungen pro Minute
V m _A ⁻¹	Lösungsmittelvolumen-Adsorbensmasse-Verhältnis

1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

Die Adsorption (von lat.: *adsorbere* = ansaugen) ist eine Form der Sorption (Sammelbezeichnung für Vorgänge, bei denen ein Stoff durch einen anderen, mit ihm in Berührung stehenden Stoff, selektiv aufgenommen wird). Sie ist durch die reversible Bildung einer ein- bzw. oligomolekularen Oberflächenschicht auf einem Feststoff (Adsorbens) gekennzeichnet. Der Begriff beschreibt die Tendenz der Moleküle aus einer Gasphase oder Flüssigphase an einer Feststoffoberfläche haften zu bleiben [1]. Geschichtlich wurde die Adsorption von Engler (1886) und Day (1897) begründet, wird aber größtenteils mit dem Namen Tswett verbunden [2], der 1906 die chromatographische Adsorptionsanalyse erstmals zur Trennung der Chlorophyll-Komponenten und anderer Pflanzenfarbstoffe nutzte.

Adsorptionsvorgänge spielen in der Technik und im täglichen Leben eine wichtige Rolle: In der *Gasmasken* werden die lungenschädigenden Kampfstoffe von Aktivkohle u. a. Substanzen adsorbiert. *Zigarettenfilter* sollen die im Rauch enthaltenen Spuren von krebserregenden Stoffen adsorbieren. *Textilien, Tapeten, Möbel und Körperhäute* adsorbieren in der Umgebungsluft befindliche Ruß-, Rost- und Schmutzteilchen.

Großtechnisch spielen Adsorptionsvorgänge bei *Flotation, Abwasserbehandlung, Rauchgasreinigung* und *Lösungsmittelrückgewinnung* z. B. in der Lackfabrikation eine wichtige Rolle, ebenso beim *Färben von Textilien* (bei Einsatz von substantiven und Dispersionsfarbstoffen) und bei der *heterogenen Katalyse*. Die Abscheidung von polychlorierten Dioxinen und Furanen an Aktivkohle ist eine besonders wirksame Methode zu deren *Entfernung aus der Abluft* von Müllverbrennungsanlagen [3]. Im Bereich der *Kosmetik* versteht man unter Adsorption die Anlagerung an die Oberfläche der Haut, einschließlich der nach außen weisenden Wandungen ihrer Anhangsgebilde [4]. In der *Medizin* dienen feingepulverte, in Magen- und Darmsäften unlösliche Adsorbentien wie Carbo medicinalis und Heilerden zur Entfernung der Giftstoffe, z. B. durch Bindung von infektiösen Mikroben, Bakterien-Toxinen und Reizstoffen und damit zur Hemmung ihrer Resorption durch die Darmschleimhaut. Auf dem gleichen Prinzip beruht der Einsatz von Adsorbentien als *Futterzusatzmittel*, um die im Futtermittel vorhandenen Mykotoxine zu binden [5].

Die Nase schließlich führt mit Hilfe der Adsorption eine chemosensorische Analyse durch: Zum einen versorgt sie den Organismus durch Adsorption aus der Atemluft mit

Informationen, die diesem, etwa bei der Beschaffung von Nahrung, bei der Suche nach Geschlechtspartnern oder bei der Vermeidung von Gefahren (z. B. Brandgeruch) von Nutzen sein können [6]. Daneben analysiert sie flüchtige Duftstoffe, die im Verlauf der Nahrungsaufnahme aus der Mundhöhle kommen und über Rachen und Nasenrachen die Rezeptoren der Nasenhöhlen erreichen (s. Abschnitt 3.7).

In der Biotechnologie wird die Adsorption als ökologisch vorteilhaftes Verfahren zur physiko-chemischen Trennung von Stoffgemischen eingesetzt. Bei *kontinuierlicher* adsorptiver Aufarbeitung eines Reaktionsmediums kann zudem eine Steigerung der Ausbeute des biotechnologischen erzeugten Produkts erreicht werden (s. Abschnitt 3.2). Dies ist besonders im Aromenbereich von Wichtigkeit, da hier eine hohe Preisdifferenz zwischen synthetischen und natürlichen Aromen existiert.

Während der Preis von synthetischem Vanillin bei nur 12 \$ kg⁻¹ liegt, muss für natürliches Vanillin extrahiert aus Vanilleschoten 4000 \$ kg⁻¹ gezahlt werden [7]. Weltweit sind daher noch etwa 84 % der eingesetzten Duft- und Aromastoffe chemisch synthetisiert. Da der Verbraucher aber vermehrt nach natürlichen Lebensmitteln und damit auch natürlichen Aromastoffen [8] verlangt, ist die Lebensmittel- und Aromenindustrie an der Erschließung biotechnologischer Verfahren als neuer Quelle für natürliche Aromastoffe interessiert, zumal dadurch die Unabhängigkeit von natürlichen Ressourcen und eine ökologische Kompatibilität erreicht wird. Der Preis für natürliches, biotechnologisch erzeugtes Vanillin bewegt sich zur Zeit bei etwa 1000 \$ kg⁻¹ [9]. Ein effektives Aufarbeitungsverfahren wie etwa die Adsorption, die zudem für eine Ausbeutesteigerung des biotechnologisch erzeugten Produktes sorgen kann, sollte zur weiteren Kostensenkung beitragen und der Etablierung derartiger biotechnologischer Prozesse förderlich sein.

Voraussetzung für den Einsatz eines adsorptiven Trennverfahrens ist, dass damit ein selektives Downstreaming ermöglicht wird. Oft existieren in einem Reaktionsmedium nur geringe strukturelle Unterschiede zwischen Produkt, eventuellen Nebenprodukten und dem Precursor, so dass eine Trennung erschwert ist. Ein ideales Adsorbens sollte in der Lage sein, aufgrund spezifischer Wechselwirkungen oder durch Größenselektion die bestehenden geringen Unterschiede zur selektiven Abtrennung auszunutzen.

1.2 Problemstellung

Vernetzte Polystyren-Divinylbenzen-Harze haben sich als nützliche Adsorbentien zur Festphasenextraktion flüchtiger lipophiler Aromastoffe aus wässrigen Prozessströmen erwiesen [10]. Ihre Verwendung zur *in situ* Produktgewinnung bei einer möglichen biotechnologischen Erzeugung monoterpenoider Aromastoffe aus Kohlenwasserstoffprecursoren ist jedoch eingeschränkt: Aufgrund der geringeren Wasserlöslichkeit wird der Kohlenwasserstoffprecursor gegenüber dem oxyfunktionalisierten Terpen bevorzugt adsorbiert.

Durch Implementierung polarer Funktionalitäten auf das unpolare polymere Gerüst dieser Adsorbentien sollte überprüft werden, ob zusätzliche Wechselwirkungen aufgebaut werden können, die eine möglichst selektive Abtrennung des Produkts in Gegenwart des Precursors erlauben. Dabei wurden die Schwerpunkte auf folgende Aspekte gelegt:

- ◆ Die vielfältigen Möglichkeiten zur Funktionalisierung von Polystyren-Divinylbenzen-Harzen auf kommerzielle Adsorbentien definierter Hohlraumstruktur und Copolymere ohne Porenstruktur anzuwenden,
- ◆ die thermodynamischen und kinetischen Aspekte der Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen an (funktionalisierte) Polystyren-Divinylbenzen-Harze in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen,
- ◆ die aufgetretenen Selektivitätsunterschiede der Gemischadsorptionen anhand physikalischer Größen zu beurteilen,
- ◆ potentielle Anwendungen für den Einsatz funktionalisierter Polystyren-Divinylbenzen-Derivate in selektiven Trennprozessen in der Aromabiotechnologie unter besonderer Berücksichtigung des EU-Projekts „Terpene Biotransformations“ EC BIO4-CT95-0049 aufzuzeigen.

Darüber hinaus sollten die Ergebnisse der Adsorption einer Aromastoff-Modellmischung an mit einzelnen Aminosäuren funktionalisierte Polystyren-Divinylbenzen-Harze Aufschluss darüber liefern,

- ◆ welche Wechselwirkung zwischen den einzelnen Funktionalitäten auftreten und dominieren,
- ◆ inwieweit daraus Rückschlüsse auf den Mechanismus der olfaktorischen Wahrnehmung auf molekularer Ebene möglich sind.

2 Ergebnisse

2.1 Funktionalisierung von PS-DVB-Harzen

2.1.1 Vorbemerkungen

Auswahl der Methode

Für die Darstellung funktionalisierter Polymere kommen zwei Synthesansätze [11] in Frage:

- ◆ die direkte (Co)polymerisation von Monomeren gewünschter Funktionalität und
- ◆ die chemische Modifizierung vorgefertigter Polymere.

Die erste Variante wird bevorzugt zur Synthese *linearer* Polymere eingesetzt. In vielen Anwendungsbereichen wie auch in der Adsorption werden jedoch *quervernetzte* Polymere benötigt. Ihre Darstellung wird von folgenden Gesichtspunkten geleitet: Technisch ist eine (inverse) Suspensionspolymerisation funktionalisierter Monomere bei Anwesenheit von Quervernetzern und Porogenen zur Erzeugung einer mikro- oder makroporösen Struktur nur sehr schwierig durchzuführen. Die Verteilung der funktionellen Gruppen kann zwar besser kontrolliert werden, aber viele davon werden im Netzwerk des Polymers für weitere Umsetzungen unzugänglich gemacht. Die Verwendung eines vorgefertigten Polymers hat den Vorteil, dass nach chemischer Modifizierung eine nur unwesentlich veränderte physikalische Form vorliegt, da sich neue Funktionalitäten kaum auf Partikelgrößen, Porendurchmesser und andere physikalische Größen auswirken.

Im Vordergrund der Untersuchungen stand der Einfluss funktioneller Gruppen auf die Adsorptionseigenschaften eines Polymers. Für diese Anwendung ist eine definierte physikalische Form förderlich, die bei kommerziell erhältlichen Adsorbentien bereits vorhanden ist. Neue Funktionalitäten wurde daher durch chemische Modifizierung eingeführt.

Auswahl der Adsorbentien

Ein Adsorbens wird durch physikalische Parameter wie *spezifische Oberfläche*, *Porengröße(-verteilung)*, *Dichte* und *Partikeldurchmesser* sowie durch chemische Parameter wie *Funktionalität (chemischer Aufbau)* und *chemische und thermische Inertheit* charakterisiert [12]. Die physikalischen Parameter können in einer gewissen Bandbreite

durch den Herstellungsprozess beeinflusst werden und bleiben im Laufe einer Anwendung unverändert.

Chemische Aspekte wie Inertheit gewinnen an Wichtigkeit, wenn eine Wiederverwendung des Adsorbens in kontinuierlichen Adsorptionsprozessen geplant ist. Nach vielen Gebrauchszyklen summieren sich selbst kleine oder unbedeutende Seitenreaktionen auf und beeinflussen die Adsorptionsleistung des Polymers. Unter diesen Gesichtspunkten ist der Gebrauch von Polymeren mit hydrolysierbaren Gruppen wie aktiven OH- oder NH-Gruppierungen, oxidier- oder reduzierbaren Funktionalitäten oder katalytischen Aktivitäten eingeschränkt. Zu diesen Polymeren gehören Aktivkohlen, Kieselgele, Polyacrylamide, Polyacrylate, Polyester, Polysaccharide und Polyurethane. Die Selektivität eines Adsorbens wird durch die Funktionalität des Polymers beeinflusst. Diese ist durch den Herstellungsprozess vorgegeben oder kann durch nachträgliche chemische Modifizierung eingeführt werden.

PS-DVB-Harze zeichnen sich durch eine hohe chemische Stabilität aus und stellen besonders leistungsfähige Adsorbentien dar [13]. Ihr aromatisches System bietet Angriffsmöglichkeiten für elektrophile und radikalische Agenzien und damit vielfältige Möglichkeiten zur Funktionalisierung, die ihren Anwendungsbereich vergrößern, z. B. Ionenaustausch-Harze [14].

Tab. 2-1: Physikalische Kenngrößen der verwendeten Adsorbentien auf PS-DVB-Basis (lt. Herstellerangaben)

Adsorbens	Innere Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Porendurchmesser [nm]	Partikelgröße [mm]
Amberchrom 161M	900	15	0,08 - 0,16
Amberlite XAD 1180	650	14	0,25 - 1,19
Amberlite XAD 16	825	10	0,25 - 0,84
Diaion HP21	583	26,3	0,25
Lewatit EP 63	1000-1400	0,5 - 10	0,45 - 0,60
Lewatit OC 1062	500-600	10 - 50	0,40 - 0,55

Aufgrund dieser Vorzüge wurden Adsorbentien auf PS-DVB-Basis zur Funktionalisierung ausgewählt. Ihre physikalischen Parameter bilden einen repräsentativen Querschnitt der im Handel erhältlichen Produkte (Tab. 2-1). Ferner wurde auf gering vernetzte PS-DVB-Harze ohne Porenstruktur zurückgegriffen, um die Auswirkungen der Struktur auf die Möglichkeiten zur Funktionalisierung untersuchen zu können.

Vorbehandlung der Adsorbentien

Für eine erfolgreiche Festphasen-Synthese unter Verwendung von PS-DVB-Harzen ist eine intensive Vorbehandlung des Polymers notwendig, um die aus der Herstellung durch Suspensionspolymerisation herrührenden Oberflächenverunreinigungen zu entfernen. Neben nicht abreagierten Monomeren können die bei dieser Polymerisationsvariante eingesetzten stabilisierenden Agenzien wie hydratisierte kolloidale Aluminiumoxide ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$), Fuller's Erden (Bleicherden), Carboxymethylcellulose, Stearinsäure, Natriumlaurylsulfat und Natriumpolyacrylamid [15] auf dem Polymer verbleiben.

Werden organometallische Verbindungen mit diesen ungereinigten Polymeren umgesetzt, so können sich Ionen auf der Oberfläche ausbilden, die ein weitergehendes Eindringen des angreifenden Agens in die Porenstruktur verhindern. Bei Anwesenheit dieser Oberflächenkontaminanten reagieren bromierte oder chlormethylierte Polymere, die nur mit organischen Lösungsmitteln gereinigt wurden, nur noch sehr eingeschränkt oder gar nicht mit Metallorganika. Selbst wenn diese Verunreinigungen die Chemie der sich anschließenden Reaktionen nicht beeinflussen sollten, so verringern sie doch die Beladung des Polymers, was die Bestimmung der Produktausbeuten verfälscht und ein Verfolgen der Reaktion erschwert [16].

Aus diesem Grund wurden die ausgewählten Adsorbentien und chlormethylierten Polystyrene vor ihrer Verwendung intensiv thermisch und chemisch nachgereinigt (s. Abschnitt 4.2.1.1). Zur Abtrennung anorganischer Verunreinigungen wurde abwechselnd mit säure- und basehaltigen Lösungsmittelgemischen bei erhöhter Temperatur gewaschen, während anschließend Monomere mit rein organischen Lösungsmitteln entfernt wurden [17]. Zur Überprüfung dieser Reinigung wurden Elementaranalysen der getrockneten Polymere jeweils vor und nach dem Waschen angefertigt und der nicht detektierte Restatomgehalt (außer C, H, N) bestimmt (Tab.5-1 und 5-2).

Die Notwendigkeit der Reinigung wurde besonders bei den Amberliten XAD 1180 und XAD 16 deutlich, bei denen der Restatomgehalt von jeweils immerhin ca. 9 % auf unter 1 % verringert werden konnte. Lewatit EP 63 wies einen vor und auch durch Reinigung nicht zu entfernenden hohen Restatomgehalt auf (12 bzw. 11 %), so dass Fremdatome am Aufbau der PS-DVB-Struktur beteiligt sein müssen, die vom Hersteller als „*hypervernetztes Copolymerisat*“ bezeichnet wird [18]. Bei Lewatit OC 1062, Diaion HP 21 und Amberchrom 71M wurden nur geringfügige Änderungen im Restatomgehalt festgestellt, so dass von bereits relativ gut vorgereinigten Adsorbentien oder rein organischen Verunreinigungen ausgegangen wurde, die durch Elementaranalysen nicht transparent werden.

Die durch alleinige Lösungsmittlextraktion mit Aceton aus Amberlite XAD 16 und Lewatit OC 1064 extrahierten und durch GC-MS identifizierten Verunreinigungen zeigte *Krings* [19] auf.

Polymeranalytik und Bestimmung des Funktionalisierungsgrades

Die Polymeranalytik vernetzter Polymere wird durch ihre Unlöslichkeit erschwert und erfordert die Kombination verschiedener Methoden:

Die *FT-IR-Spektroskopie* diente zum qualitativen Nachweis neuer Funktionalitäten. Die Auswertung charakteristischer Banden konnte bei mehrstufigen Synthesen zur Beurteilung eines vollständigen Umsatzes herangezogen werden.

Die *gravimetrische Analyse* wurde zur quantitativen Analyse neu eingeführter Funktionalitäten benutzt [20]. Vorausgesetzt, die Funktionalisierung hatte zu keinem mechanischen Abbau des Polymers geführt, wurde die Massenänderung des gereinigten und getrockneten Polymers vor und nach der Reaktion auf die neu in das Polymer eingebaute Funktionalität bezogen (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 1).

Die *C,H,N-Elementaranalyse* wurde herangezogen, wenn *N*-haltige Funktionalitäten implementiert wurden. Bei einigen funktionalisierten Polystyrenen war es zudem möglich, ein *N*-haltiges Derivat für die Analytik herzustellen. Bei nicht *N*-haltigen Funktionalitäten wurde aus dem Restatomgehalt der Elementaranalyse die eingebaute Menge an Fremdatomen berechnet und auf die eingesetzte Menge an Polymer bezogen (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 3).

Bei einem Vergleich der beiden letztgenannten Methoden zur quantitativen Analyse desselben Polystyrens traten nur in Ausnahmefällen Abweichungen >5 % auf. In Tabellen und bei der Analyse mehrstufiger Synthesen wurde jeweils der niedrigere Wert berücksichtigt.

Die *Titration reaktiver Gruppen* ist in der Literatur für Säure- [21], Base- [22], Phenol-, oxidierende und reduzierende Funktionalitäten beschrieben und wurde zur Charakterisierung sulfonierter PS-DVB-Harze verwendet [23].

Als Maße zur quantitativen Beurteilung dienen:

- ◆ die molare Menge an implementierter funktioneller Gruppe X pro Gramm Polymer (mmol g^{-1} Polymer) und
- ◆ der Funktionalisierungsgrad (FG) als Anteil der funktionalisierten aromatischen Ringe bezogen auf ihre Gesamtheit (s. Abschnitt 4.2.1.2).

2.1.2 Regioselektive Bromierung als Modellreaktion

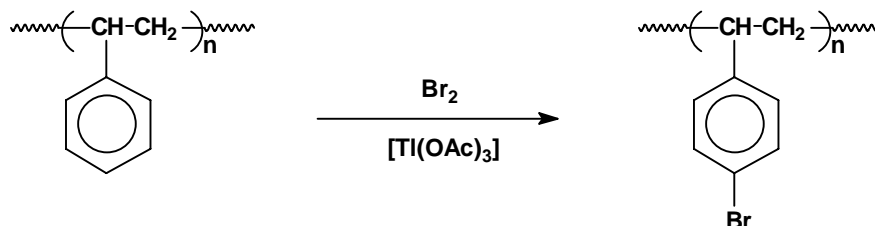


Abb. 2-1: Regioselektive Bromierung von Adsorbentien auf PS-DVB-Basis

Die Bromierung ist eine wichtige und gut untersuchte Reaktion zur Funktionalisierung von PS-DVB-Harzen [24], da das bromierte Produkt als Ausgangsmaterial zur Implementierung verschiedener Elektrophile auf das Polymer genutzt wird (s. Abschnitt 2.1.3). Von den literaturbekannten Synthesen erschien die *para*-regioselektiv verlaufende elektrophile aromatische Bromierung unter Zusatz katalytischer Mengen Thallium(III)acetat [17] als die optimale Methode, da die Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen des gleichen Katalysators zu reinigungsintensiv und ökologisch ungünstig ist [25], während die Umsetzung mit katalytischen Mengen Eisen(III)chlorid nicht reproduzierbare Ergebnisse und ein stark verunreinigtes Polymer eingeschränkter Reaktivität liefert [26].

Diese Methode wurde nun als Modellreaktion mit den ausgewählten Adsorbentien auf PS-DVB-Basis jeweils unter identischen Bedingungen durchgeführt (Abb. 2-1), um anhand der

Tab. 2-2: Regioselektive Bromierung von Adsorbentien auf PS-DVB-Basis

Ansatz	Adsorbens	Ausbeute [g]	mmol -Br g ⁻¹ Polymer ^e	FG ^e	mmol -Br g ⁻¹ Polymer ^f	FG ^f
1 ^a	Amberchrom 161M	7,01	3,63	0,53	3,68	0,54
2 ^a	Amberlite XAD 1180	6,75	3,29	0,46	3,39	0,48
3 ^a	Amberlite XAD 16	7,30	3,99	0,61	4,00	0,61
4 ^b	Amberlite XAD 16 ^c	7,51	4,24	0,66	4,21	0,66
5 ^c	Amberlite XAD 16 ^d	7,65	4,39	0,70	4,33	0,68
6 ^d	Amberlite XAD 16 ^e	7,79	4,54	0,74	4,53	0,73
7 ^a	Diaion HP 21	7,22	3,90	0,59	3,86	0,58
8 ^a	Lewatit EP 63	6,05	2,20	0,28	2,09	0,26
9 ^a	Lewatit OC 1062	7,21	3,94	0,60	3,96	0,60

^{a)} Reaktionsdauer 18 h, ^{b)} Reaktionsdauer 20 h, ^{c)} Reaktionsdauer 24 h, ^{d)} Reaktionsdauer 28 h

^{e)} gravimetrisch bestimmt, ^{f)} durch Elementaranalyse bestimmt

Ergebnisse Aussagen treffen zu können, welches Adsorbens sich aufgrund eines hohen Funktionalisierungsgrades für weitere Funktionalisierungen besonders eignet. Die Funktionalisierungsgrade wurden jeweils gravimetrisch und durch Elementaranalyse bestimmt (Tab. 2-2).

Bei einer Reaktionsdauer von 18 h wurden Funktionalisierungsgrade von 0,26 bis 0,61 und damit deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Adsorbentien festgestellt. Das Adsorbens mit dem kleinsten Porendurchmesser (Tab. 2-1), Lewatit EP 63, wies mit 0,26 den geringsten Funktionalisierungsgrad aller untersuchten Harze auf. Amberlite XAD 16 und Lewatit OC 1062 zeigten mit $FG = 0,61$ bzw. $0,60$ die höchsten Werte. Dieses Ergebnis konnte nicht mit ihren physikalischen Kenngrößen (Tab. 2-1) korreliert werden. Eine weitere Steigerung des Funktionalisierungsgrades bis auf $0,73$ konnte für Amberlite XAD 16 durch fortschreitende Erhöhung der Reaktionsdauer beobachtet werden. Eine genaue Untersuchung des Einflusses verschiedener Reaktionsparameter auf den zu erreichenden Funktionalisierungsgrad erfolgt in Abschnitt 2.1.5.1.

Aufgrund der Auswertung der Modellreaktion wurden Amberlite XAD 16 und Lewatit OC 1062 für weitere Funktionalisierungen herangezogen.

2.1.3 Lithiierung von Adsorbentien auf PS-DVB-Basis

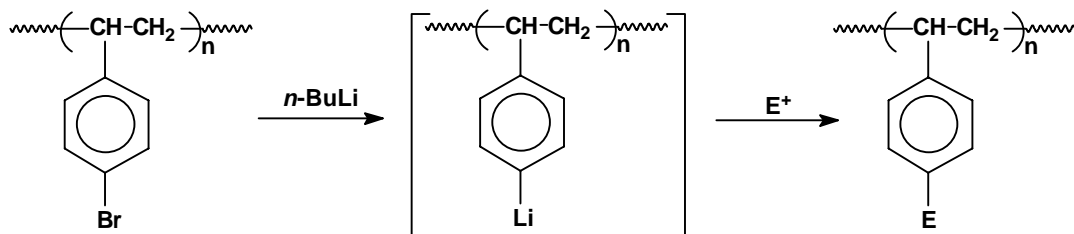


Abb. 2-2: Allgemeines Reaktionsschema der Lithiierung bromierter Adsorbentien auf PS-DVB-Basis und Umsetzung des Intermediats mit Elektrophilen

Die Lithiierung von PS-DVB-Harzen kann durch direkte Metallierung des aromatischen Systems oder Metall-Halogen-Austausch ausgehend von bromiertem Polystyren erreicht werden. Bei der Metallierungsreaktion wird das Polymer mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von *N,N,N,N*-Tetramethylethylendiamin [27] oder Kalium-*tert.*-butylat [28] umgesetzt.

Bei der Darstellung über Metall-Halogen-Austausch wird bromiertes Polystyren unter Schutzgasatmosphäre mit *n*-Butyllithium umgesetzt. Der Erfolg der Reaktion wird von der Art des Polymers, seinem Bromierungsgrad und dem Lösungsmittel stark beeinflusst [17]. Das hydrolyseempfindliche lithiierte Polystyren wird *in situ* dargestellt und durch intensives

Waschen von abgespaltenen anorganischen Salzen befreit. Die Folgereaktion erlaubt die Implementierung eines Elektrophils auf dem PS-DVB-Harz (Abb. 2-2). Eine visuelle Kontrolle der zweistufigen Reaktion ist durch die intensive Rotfärbung des lithiierten Intermediats möglich.

Die durchgeführten Funktionalisierungen (s. Abschnitte 2.1.3.1-2) erfolgten jeweils ausgehend von den bereits bromierten PS-DVB-Harzen Amberlite XAD 16 und Lewatit OC 1062 unterschiedlichen Funktionalisierungsgrades (s. Abschnitt 2.1.2) in Toluol, das im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln quantitative Umsetzungen gezeigt hatte [17].

2.1.3.1 Umsetzung mit Elektrophilen

Ein Großteil der durchgeführten Umsetzungen lithiiertes PS-DVB-Harze mit Elektrophilen (Abb. 2-3) erfolgte nach den von *Fréchet et al.* [17] beschriebenen Methoden, für die das PS-DVB-Copolymer Biobeads SX 1 (1 % DVB) und das Adsorbens Amberlite XE 305 [29] zur Funktionalisierung eingesetzt wurden.

Für die Implementierung von Funktionalitäten an den hoch vernetzten Adsorbentien Amberlite XAD 16 und Lewatit OC 1062 wurden Reaktionsparameter wie Temperatur, Zeit und eingesetzte molare Überschüsse erhöht, um möglichst hohe Funktionalisierungsgrade zu forcieren. Diese wurden durch Elementaranalyse, im Falle des formylierten PS-DVB-Harzes unter Zuhilfenahme eines Derivates bestimmt (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 2 und 3). Der Funktionalisierungsgrad des bromierten Precursors und der neuen Funktionalität wurde über die Ausbeute miteinander in Beziehung gesetzt.

Für das Thiol-Derivat bedeutete dies, dass 79 % aller Bromatome auf dem funktionalisierten Polystyren durch eine Thiolgruppierung ersetzt wurden (Tab. 2-3). Bei Implementierung einer Formylgruppe konnte mit 86 % ein ähnlich hohes Ergebnis erzielt werden. Die Implementierung sterisch anspruchsvollerer Reste wie die der jeweils einen Zyklus tragenden Carbonsäureamide führte mit 17 bzw. 15 % Ausbeute zu wesentlich kleineren Funktionalisierungsgraden von 0,10 bzw. 0,09. Es wurde deutlich, dass mit zunehmender Raumerfüllung einer neu eingeführten Funktionalität geringere Funktionalisierungsgrade zu erzielen waren. Ein genauer Vergleich war jedoch wegen der Vielzahl der physikalischen und chemischen Größen, die diese mehrstufigen Reaktionen beeinflussen, nicht möglich und wurde ansatzweise anhand einer einstufigen Reaktion (s. Abschnitt 2.1.5.1) durchgeführt.

Weiterhin ergab sich durch die nicht quantitativ erfolgte Umwandlung der funktionellen Gruppen die Frage nach dem Verbleib nicht durch neue Funktionalitäten substituierter

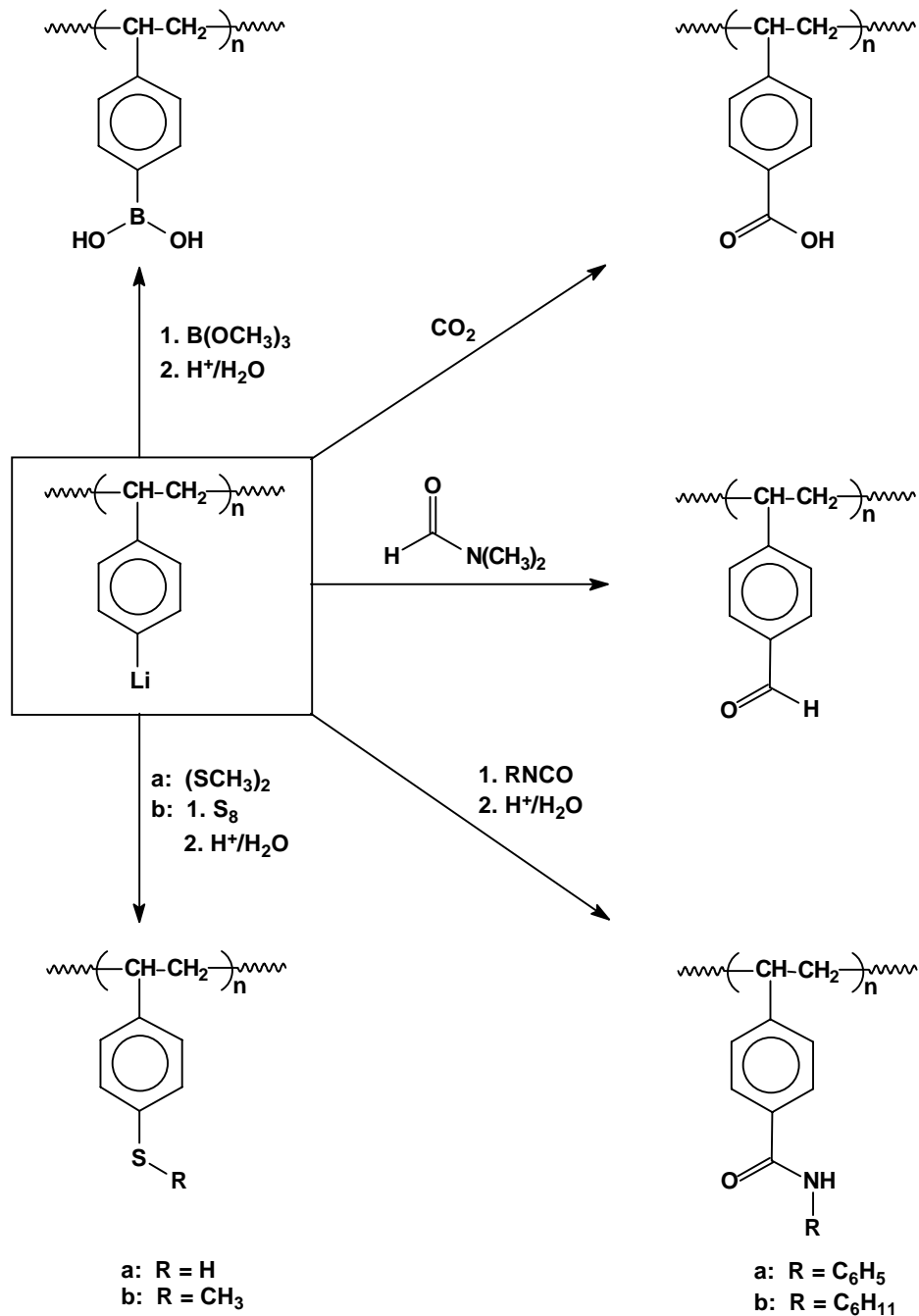
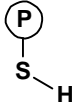
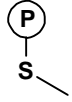
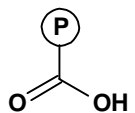
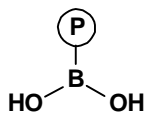
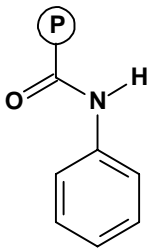
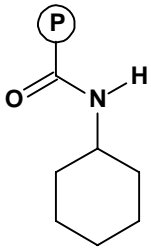
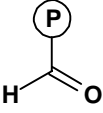


Abb. 2-3: Umsetzung von Elektrophilen mit lithiierten AdsorbENZien auf PS-DVB-Basis

Bromatome. Nach quantitativ erfolgter Substitution des Broms durch Lithium im ersten Reaktionsschritt wurde das Produkt der Umsetzung mit dem entsprechenden Elektrophil nach der Reaktion intensiv gereinigt. Dabei wurde nicht abreagiertes Lithium des hydrolyseempfindlichen Intermediats bei der Reinigung, die in jedem Fall eine Wäsche mit wässriger Lösung beinhaltete, durch ein Proton substituiert und an diesen Stellen der Ursprungszustand des Polymers wieder hergestellt. Ein Beleg dafür war das jeweilige

Tab. 2-3: Lithierung bromierter Adsorbentien auf PS-DVB-Basis und Umsetzung der Intermediate mit Elektrophilen

Bromierter Precursor			Produkt			
mmol -Br g ⁻¹ Edukt ^a	FG ^a	Umsetzung mit	Funktionelle Gruppe X	mmol -X g ⁻¹ Polymer	FG	Ausbeute [%]
4,21 ^b	0,66	S ₈		4,33 ^a	0,52 ^a	79
4,21 ^b	0,66	CH ₃ SSCH ₃		2,00 ^a	0,23 ^a	35
3,96 ^c	0,60	CO ₂		3,19 ^a	0,39 ^a	65
3,96 ^c	0,60	B(OCH ₃) ₃		2,57 ^a	0,31 ^a	52
3,96 ^c	0,60	C ₆ H ₅ NCO		0,86 ^a	0,10 ^a	17
3,96 ^c	0,60	C ₆ H ₁₁ NCO		0,80 ^a	0,09 ^a	15
4,53 ^b	0,73	HCON(CH ₃) ₂		4,78 ^d	0,63 ^d	86

^{a)} durch Elementaranalyse bestimmt, ^{b)} Amberlite XAD 16, ^{c)} Lewatit OC 1062, ^{d)} durch Elementaranalyse eines Derivates bestimmt

Fehlen der im Precursor vorhandenen C-Br-Bande im IR-Spektrum des jeweiligen Produkts.

2.1.3.2 Implementierung eines potentiellen Adsorptivs

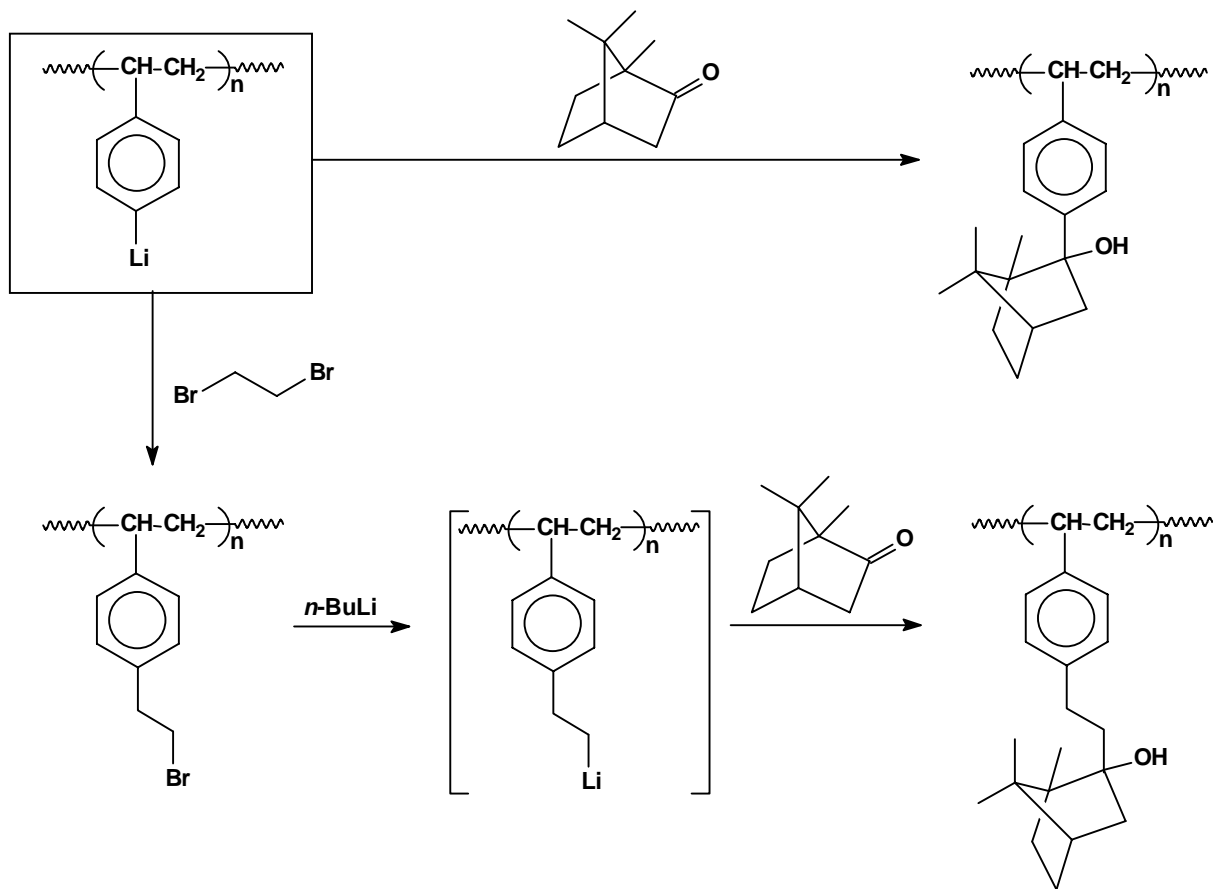


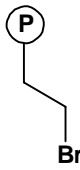
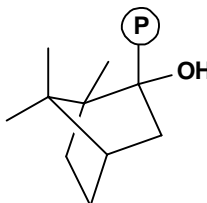
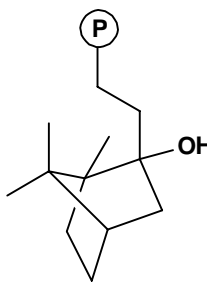
Abb. 2-4: Synthesewege zur Implementierung eines potentiellen Adsorptivs

Die Möglichkeit, bromiertes Polystyren via Lithierung mit verschiedenen Elektrophilen umsetzen zu können, wurde für eine weitere Reaktionssequenz verwendet. Hierbei wurde ein in der späteren Anwendung der funktionalisierten Adsorbentien selektiv zu adsorbierendes Adsorptiv auf der Oberfläche des Polymers implementiert.

Zu diesem Zweck wurde Campher als homologes Keto-Derivat des bicyklischen Terpenoids Borneol mit lithiertem Polystyren umgesetzt. Das Polymer als nukleophiles Reagenz reagierte mit dem Carbonylkohlenstoffatom des Camphers unter C-C-Verknüpfung und bildete nach Hydrolyse Bornyl-Reste auf dem PS-DVB-Harz, die nun eine tertiäre Alkoholfunktion besaßen (Abb. 2-4).

Um die Erreichbarkeit dieser Funktionalität zu verbessern (s. Abschnitt 2.1.6), wurde der Syntheseweg durch die Implementierung einer Abstandsgruppierung an das polymere Gerüst modifiziert. Lithiertes Polystyren wurde mit 1,2-Dibromethan umgesetzt [17] und

Tab. 2-4: Implementierung eines potentiellen Adsorptivs

Bromierter Precursor			Produkt			
mmol -Br g ⁻¹ Edukt ^{a,b}	FG ^b	Umsetzung mit	Funktionelle Gruppe X	mmol -X g ⁻¹ Polymer ^b	FG ^b	Ausbeute [%]
4,33	0,68	1,2-Dibrom- ethan		1,39	0,17	25
4,33	0,68	(±)-Campher		1,14	0,15	22
1,39 (-(CH ₂) ₂ Br)	0,17	(±)-Campher		0,82	0,10	59

^{a)} Amberlite XAD 16, ^{b)} durch Elementaranalyse bestimmt

danach ein Metall-Halogen-Austausch an dem über einen Dimethylen-Spacer gebundenem Brom vorgenommen. Die Triebkraft dieser zweiten Lithiierung auf dem Polymer war geringer als die der direkt am Phenylrest verlaufenden, da der Erfolg der Reaktion von den Möglichkeiten des Alkylrestes zur Stabilisierung der negativen Ladung abhängt und damit bei Knüpfung an ein aromatisches System deutlich besser ist [30]. Daraus resultierte für diese Reaktionsvariante mit 0,10 ein geringerer Funktionalisierungsgrad als bei der Synthese ohne Abstandsgruppierung (0,15 (Tab. 2-6)). Diese Funktionalisierungsgrade lagen damit in der Größenordnung der bei der Implementierung von Carbonsäureamiden mit zyklischen Resten erreichten Werte (s. Abschnitt 2.1.3.1), als sterisch ähnlich anspruchsvolle Reste implementiert worden waren. Ihre Bestimmung erfolgte durch Elementaranalyse.

Nicht durch die gewünschte Funktionalität substituiertes Brom wurde wie in Abschnitt 2.1.3.1 beschrieben bei der Reinigung des Produkts eliminiert.

2.1.4 Chlormethylierung und Umsetzung mit Aminen

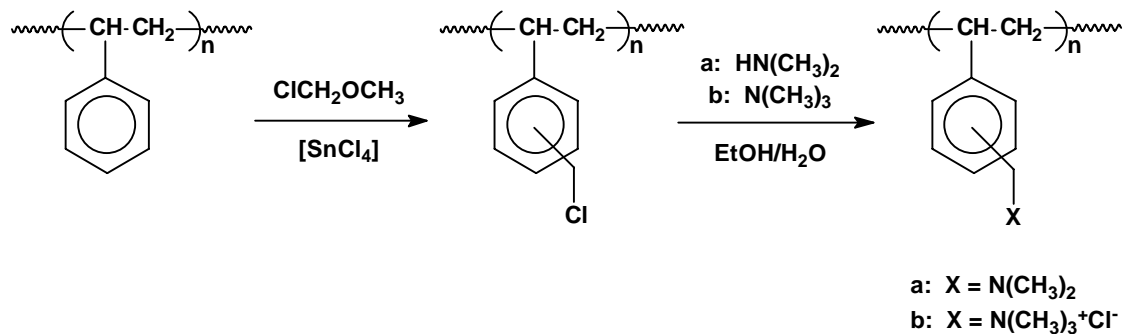


Abb. 2-5: Darstellung chlormethylierter PS-DVB-Harze und Umsetzung mit Aminen

Die Chlormethylierung ist ein etablierter Weg zur Funktionalisierung von PS-DVB-Harzen, da sich im Gegensatz zur Umsetzung lithiierten Polystyrens mit Elektrophilen die Möglichkeit bietet, das Produkt mit Nucleophilen unter Abspaltung des Chlors zur Reaktion bringen zu können [14]. Aminierungen als Folgereaktion eröffnen dadurch den Zugang zur Klasse der Anionenaustauscharze [31]. Ursprünglich wurde diese Reaktion durch Umsetzung des Polymers mit Chlormethylmethylether unter Zusatz einer Lewis-Säure wie Zinn(IV)chlorid durchgeführt [32]. Dieses Reagenz ist jedoch aufgrund der Verunreinigung mit Spuren an Dichlormethylether als karzinogen eingestuft und wird heute durch weniger gesundheitsgefährdende Substanzen wie Chlormethylethylether [33], Chlormethyloctylether oder Methoxyacetylchlorid in Kombination mit Lewis-Säuren ersetzt [34]. Generell sind diese Reaktionen mit einer zusätzlichen Vernetzung des Polymers durch Bildung von Methylenbrücken [35] verbunden, was bei Einsatz hochvernetzter Materialien aber kaum ins Gewicht fallen sollte.

Amberlite XAD 16 wurde mit Chlormethylmethylether nach der erstgenannten Synthes-Variante umgesetzt (Abb. 2-5), wobei über die Elementaranalyse ein Funktionalisierungsgrad von 0,63 (4,69 mmol $-\text{CH}_2\text{Cl}$ g^{-1} Polymer) bestimmt wurde. Neben diesem funktionalisierten Adsorbens wurden für die sich anschließenden Aminierungen kommerziell erhältliche chlormethylierte PS-DVB-Copolymere (2 % DVB-Anteil) verwendet, um die zu erreichenden Funktionalisierungsgrade von Polymeren mit und ohne Porenstruktur vergleichen zu können. Die nach *Fritz et al.* [31] durchgeführten Umsetzungen mit Dimethyl- bzw. Trimethylamin zeigten, dass unter gleichen Versuchsbedingungen bei funktionalisierten Copolymeren 80 – 88 % aller Chloratome durch Aminreste substituiert wurden, während mit funktionalisiertem XAD 16 nur Ausbeuten von 18 - 31 % erzielt wurden (Tab. 2-7). Dies zeigt deutlich, dass eine Porenstruktur und ein höherer Anteil an Quervernetzung wie bei Adsorbentien zu geringeren Funktionalisierungsgraden führt.

Tab. 2-5: Umsetzung chlormethylierter PS-DVB-Harze mit Aminen

PS-DVB-Harz	mmol -CH ₂ Cl g ⁻¹ Polymer	Umsetzung mit	mmol Amin g ⁻¹ Polymer ^c	FG ^c	Ausbeute [%]
Copolymer (2% DVB)	2,10	HN(CH ₃) ₂ ^b	1,79	0,21	88
Copolymer (2% DVB)	2,10	N(CH ₃) ₃ ^c	1,55	0,19	80
Copolymer (2% DVB)	2,10	N(CH ₃) ₃ ^b	1,51	0,19	80
Copolymer (2% DVB)	4,30	HN(CH ₃) ₂ ^b	3,73	0,49	88
Copolymer (2% DVB)	4,30	N(CH ₃) ₃ ^b	3,01	0,46	82
Amberlite XAD 16	4,69 ^a	HN(CH ₃) ₂ ^b	1,45	0,16	31
Amberlite XAD 16	4,69 ^a	N(CH ₃) ₃ ^c	0,84	0,10	18

^{a)} durch Elementaranalyse bestimmt, ^{b)} in Ethanol, ^{c)} in Wasser

Mit Trimethylamin wurden in allen Fällen etwas geringere Funktionalisierungsgrade als bei Umsetzungen mit Dimethylamin erzielt. Die aufgrund der zusätzlichen Methylgruppe formal höhere Nucleophilie des Trimethylamins wird durch sterische Hinderung infolge von Solvatationseffekten in den verwendeten polaren Lösungsmitteln nicht wirksam und verhindert höhere Funktionalisierungsgrade.

Ein Einfluss des verwendeten Lösungsmittels auf diese Größe konnte nicht festgestellt werden.

2.1.5 Elektrophile aromatische Substitutionen

Bromierte (s. Abschnitt 2.1.2) und chlormethylierte Polystyrene (s. Abschnitt 2.1.4) dienen als Edukte zur Implementierung verschiedener Funktionalitäten über elektrophil (s. Abschnitt 2.1.3) bzw. nucleophil angreifende Agenzien. Im Gegensatz zu diesen insgesamt mindestens zweistufigen Synthesen sind Funktionalisierungen von PS-DVB-Harzen auch in einem Reaktionsschritt über elektrophile aromatische Substitutionen möglich. Aus der zu diesem Reaktionstyp zur Verfügung stehenden Literatur wurden eine Nitrierung, Friedel-Crafts-Alkylierungen und –Acylierungen mit verschiedenen Resten sowie Sulfonierungen mit unterschiedlichen Reaktionsparametern (s. Abschnitt 2.1.5.1) ausgewählt und auf Amberlite XAD 16 und Lewatit OC 1062 angewandt (Abb. 2-6). Nach Implementierung der jeweiligen Funktionalität wurde der Funktionalisierungsgrad gravimetrisch (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 1) und durch Elementaranalyse (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 2 und 3) bestimmt (Tab. 2-6). Für die Bewertung wurde jeweils der geringere Wert berücksichtigt.

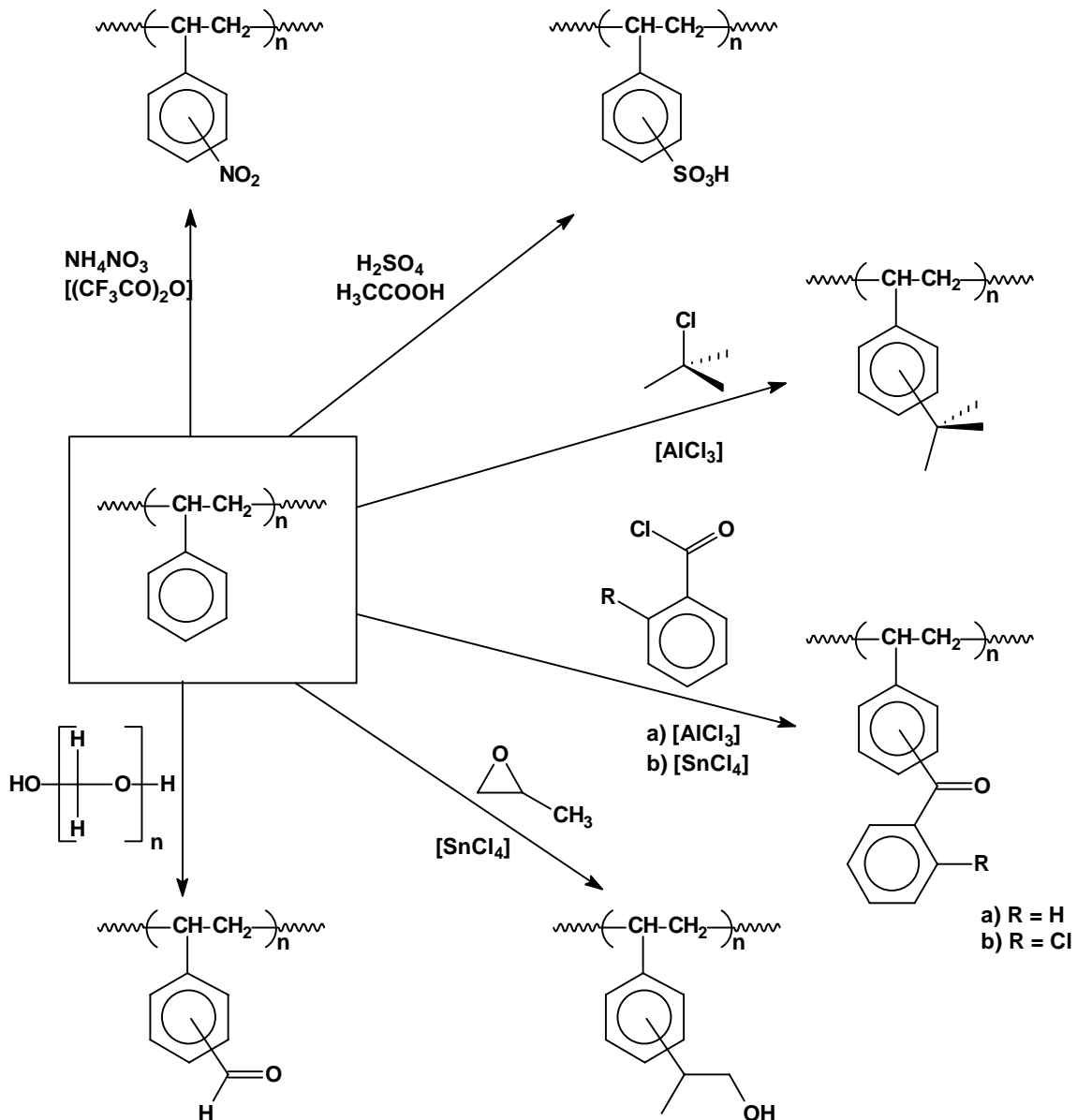


Abb. 2-6: Elektrophile aromatische Substitutionen an Adsorbentien auf PS-DVB-Basis

Wie bei der Umsetzung lithierten Polystyrens mit Elektrophilen (s. Abschnitt 2.1.3.1) führte die Implementierung großer zyklischer Reste wie Benzoyl oder 2-Chlorbenzoyl nur zu geringen Funktionalisierungsgraden (0,13 bzw. 0,14). Die Einführung sterisch weniger anspruchsvoller Reste wie die eines Formylrestes oder einer Sulfonsäuregruppierung brachte wesentlich höhere Funktionalisierungsgrade (bis zu 0,81) hervor. Durch die Implementierung eines *tert.*-Butyl- und eines 2-(1-Methyl)hydroxyethyl-Restes wurden gegenüber den zyklischen Funktionalitäten etwas erhöhte Funktionalisierungsgrade (0,22 bzw. 0,23) beobachtet. Eine Abnahme des zu erreichenden Funktionalisierungsgrades mit zunehmender Raumerfüllung des jeweiligen Substituenten konnte zwar tendenziell

Tab. 2-6: Elektrophile aromatische Substitutionen an Adsorbentien auf PS-DVB-Basis

Adsorbens	Funktionelle Gruppe X	mmol -X g ⁻¹ Polymer (FG) ^a	mmol -X g ⁻¹ Polymer (FG) ^b	Literatur
Lewatit OC 1062		3,36 (0,42)	3,31 (0,42)	[36]
Lewatit OC 1062 ^c Amberlite XAD 16 ^c		bis 4,56 (0,75) (s. Abschnitt 2.1.5.1)	bis 4,61 (0,76) (s. Abschnitt 2.1.5.1)	[23]
Amberlite XAD 16		1,95 (0,23)	n. b.	[37]
Amberlite XAD 16		1,12 (0,13)	1,18 (0,14)	[20]
Lewatit OC 1062		1,15 (0,14)	1,04 (0,13)	[38]
Amberlite XAD 16		1,87 (0,22)	1,97 (0,23)	[39]
Amberlite XAD 16		6,58 (0,84)	6,38 (0,81) ^d	[31]

^{a)} gravimetrisch bestimmt, ^{b)} durch Elementaranalyse bestimmt, ^{c)} zusätzlich durch Titration bestimmt, ^{d)} durch Elementaranalyse eines Derivates bestimmt

festgestellt werden, aber nicht mit physikalischen und chemischen Größen der betreffenden Reaktion korreliert werden, da alle Reaktionen jeweils nur einmal durchgeführt wurden. Der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf den zu erreichenden Funktionalisierungsgrad wurde anhand der Sulfonierung (s. Abschnitt 2.1.5.1) untersucht.

2.1.5.1 Einfluss der Reaktionsparameter auf den Funktionalisierungsgrad

Die Sulfonierung vernetzter PS-DVB-Harze ist die gebräuchliche Methode zur Darstellung starker Kationenaustauscher [40]. *Dumont et al.* [23] untersuchten den Einfluss der Reaktionsparameter Zeit, Temperatur und molare Überschüsse auf die zu erreichenden Funktionalisierungsgrade anhand eines nicht näher definierten PS-DVB-Harzes mit 8 μm Partikeldurchmesser.

Tab. 2-7: Einfluss der Reaktionsparameter auf die Sulfonierung von Amberlite XAD 16 und Lewatit OC 1062

Ansatz	Temperatur [°C]	Zeit [h]	mmol $\text{SO}_3\text{H g}^{-1}$ Polymer (FG) ^c	mmol $\text{SO}_3\text{H g}^{-1}$ Polymer (FG) ^d	mmol $\text{SO}_3\text{H g}^{-1}$ Polymer (FG) ^f
1 ^a	22	0,33	2,19 (0,28)	2,25 (0,29)	2,10 (0,26)
2 ^a	50	1,5	2,54 (0,33)	2,61 (0,34)	2,41(0,32)
3 ^a	90	2	3,87 (0,59)	3,95 (0,60)	3,64 (0,54)
4 ^a	90	24	4,42 (0,71)	4,10 (0,73) ^e	4,19 (0,66)
5 ^a	110	24	4,51 (0,74)	4,17 (0,76) ^e	4,21 (0,66)
6 ^a	115	24	4,56 (0,75)	4,61 (0,76)	4,29 (0,68)
7 ^b	90	2	3,36 (0,48)	3,49 (0,50)	3,18 (0,44)

^{a)} Amberlite XAD 16, ^{b)} Lewatit OC 1062, ^{c)} gravimetrisch bestimmt, ^{d)} durch Elementaranalyse bestimmt, ^{e)} analysiert mit Gegenion Na^+ , ^{f)} durch Titration bestimmt

Diese Untersuchung wurde auf die ausgewählten Adsorbentien übertragen. Für Amberlite XAD 16 wurde dabei unter gleichen Reaktionsbedingungen (90 °C, 2 h) mit 0,59 ein höherer Funktionalisierungsgrad als für Lewatit OC 1062 (0,48) erreicht (Tab. 2-7), was die Ergebnisse der Bromierung bestätigte (s. Abschnitt 2.1.2). Durch Steigerung der verschiedenen Reaktionsparameter (115 °C, 24 h) konnte der Funktionalisierungsgrad bis auf 0,75 erhöht werden. Auf eine weitere Steigerung der Reaktionstemperatur wurde aufgrund der bei 130 °C beginnenden thermischen Instabilität des Polymers verzichtet, während eine weitere Erhöhung der Reaktionsdauer auf über 24 h keine signifikanten Steigerungen des Funktionalisierungsgrades erwarten ließ.

Durch das Vorliegen einer starken Säuregruppierung war in diesem Fall eine zusätzliche Bestimmung des Funktionalisierungsgrades durch Titration möglich. Im Vergleich zu den gut übereinstimmenden Ergebnissen der gravimetrischen Analyse (s. Abschnitt 4.2.1.2,

Variante 1) und der Elementaranalyse (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 3) lagen die nach dieser Methode detektierten Funktionalisierungsgrade jedoch um etwa 10 % niedriger.

2.1.6 Implementierung von Spacern

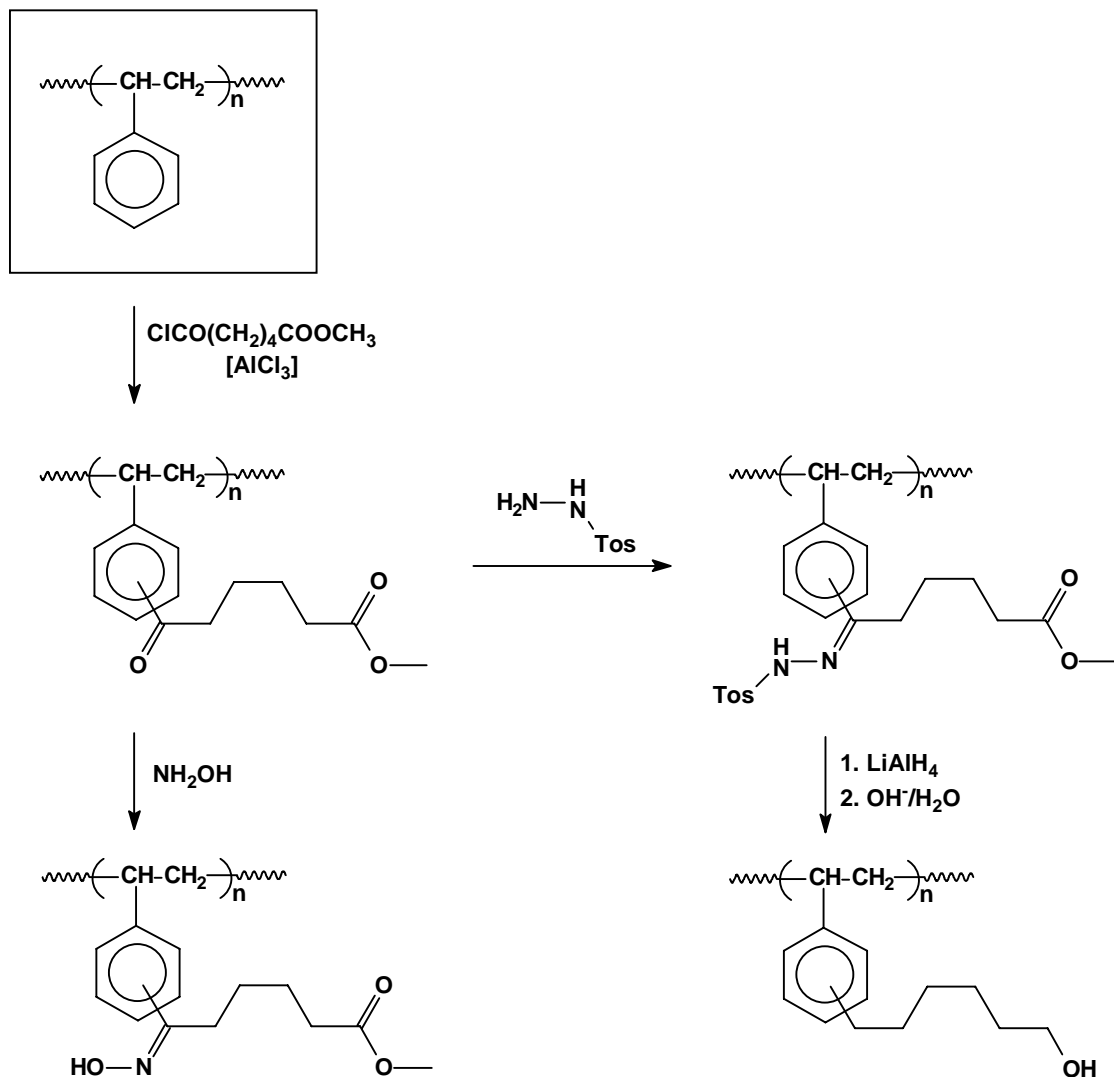


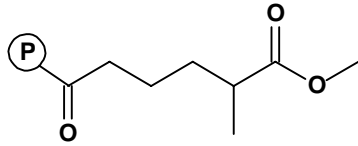
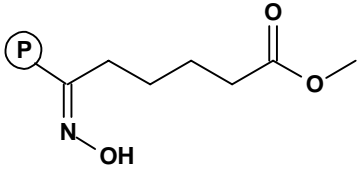
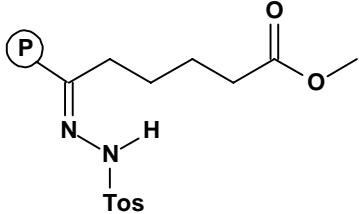
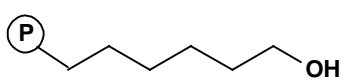
Abb. 2-7: Syntheseweg der Implementierung spacer-gebundener Funktionalitäten

Elektronenspinresonanzspektroskopische Untersuchungen von *Regen* [41] haben gezeigt, dass die Mobilität direkt an das polymere Gerüst gebundener funktioneller Gruppen und damit auch ihre Erreichbarkeit und Reaktivität eingeschränkt ist. Andererseits wurden häufig erhöhte Reaktionsraten bei Verwendung von spacer-gebundenen Funktionalitäten beobachtet [42]. Das Synthesepotential reicht von kurzen Methyl- oder Dimethylspacern [43,

44], deren Implementierung bereits in Abschnitt 2.1.7 bzw. 2.1.6.2 beschrieben worden ist, bis hin zu langen aliphatischen Abstandsgruppierungen [45].

Aus der sich bietenden Auswahl wurde die Synthese eines Spacers mittlerer Kettenlänge (C_6) nach der Methode von *Luis et al.* [46] ausgewählt (Abb. 2-7), da damit zwar die Zugänglichkeit der Funktionalität erhöht wird, aber der gleichzeitig eingeführte unpolare Rest nicht überwiegt. Es kam nunmehr ausschließlich ein PS-DVB-Copolymer mit 2 % Quervernetzung zum Einsatz, da die Verwendung von Amberlite XAD 16 aufgrund der langen Reaktionszeiten (bis zu 72 h) in Vorversuchen zu einem sichtbarem mechanischen Abbau unter Verlust der Porenstruktur des Polymers geführt hatte. Zudem hatten *Luis et al.* bei der Funktionalisierung von Adsorbentien (XAD 2 und XAD 4) nur Funktionalisierungsgrade von 0,13 und kleiner erreicht [46], so dass der Einsatz von Amberlite XAD 16 oder Lewatit OC 1062 keine hohen Funktionalisierungsgrade erwarten ließ.

Tab. 2-8: Implementierung spacer-gebundener Funktionalitäten

Copolymer	Funktionelle Gruppe X	mmol X g ⁻¹ Polymer	FG
PS-DVB (2%)		1,90 ^a	0,27 ^a
PS-DVB (2%)		1,85 ^b	0,27 ^b
PS-DVB (2%)		1,35 ^b	0,24 ^b
PS-DVB (2%)		1,26 ^b	0,16 ^b

^{a)} gravimetrisch bestimmt, ^{b)} durch Elementaranalyse bestimmt

Im ersten Schritt der Funktionalisierung wurde das PS-DVB-Copolymer mit Adipinsäuremonomethylesterchlorid in Gegenwart der Lewis-Säure $AlCl_3$ umgesetzt und

durch diese Friedel-Crafts-Acylierung ein polymerer Ketoester synthetisiert. Gravimetrisch konnte ein Funktionalisierungsgrad von 0,27 bestimmt werden, was durch Elementaranalyse des korrespondierenden Oxim-Derivates bestätigt wurde (Tab. 2-8). Zur Umwandlung der Keto-Funktion in eine Methylengruppe wurde mit Toluol-4-sulfonsäurehydrazid umgesetzt und ein polymeres Tosylhydrazon dargestellt. Durch anschließende Reduktion mit LiAlH_4 im Überschuss wurde eine C_6 -gebundene Alkoholfunktion mit einem Funktionalisierungsgrad von 0,16 auf dem Polymer freigesetzt. Das Fehlen einer Carbonyl-Bande im IR-Spektrum des Produkts zeigte den quantitativen Verlauf der Reduktion an.

2.1.7 Implementierung von Aminosäuren

Polystyren-gebundene Aminosäuren haben in der Chemie bereits vielfältige Anwendung als chirale Reagenzien und Katalysatoren [47], als Linker in der Enzym-Immobilisierung [48] sowie als Adsorbentien in der chromatographischen Auftrennung von Enantiomeren [49] gefunden. Essentiell für die chirale Erkennung ist dabei die helicale Struktur der immobilisierten Aminosäurenketten.

Bei der olfaktorischen Wahrnehmung finden Wechselwirkungen zwischen Proteinen definierter Struktur mit aromawirksamen Molekülen statt [50]. Um die Adsorption von Aromastoffen an Funktionalität-Wechselwirkungs-Beziehungen festmachen zu können, wurden Aminosäuren mit verschiedenen Seitenkettenfunktionalitäten auf Polystyren als polymerem Support implementiert.

2.1.7.1 Strategie

Zur Darstellung polystyren-gebundener Aminosäuren wurde auf die von *Merrifield* entwickelte Strategie zur Festphasen-Peptid-Synthese zurückgegriffen, die im ersten Schritt die Anknüpfung *N*-geschützter Aminosäuren über eine Benzylester-Gruppierung an chlormethyliertes Polystyren vorsieht. Anstelle des ursprünglich verwendeten Polystyrens mit 0,5 % DVB-Anteil wurde ein 2 % quervernetztes Polystyren verwendet, um die mechanische Stabilität des Polymers für spätere Adsorptionsversuche zu verbessern.

Es wurden kommerziell erhältliche chlormethylierte Polystyrene verwendet, um bei eigener Chlormethylierung nicht zusätzlich den Quervernetzungsanteil des Polymers zu erhöhen (s.

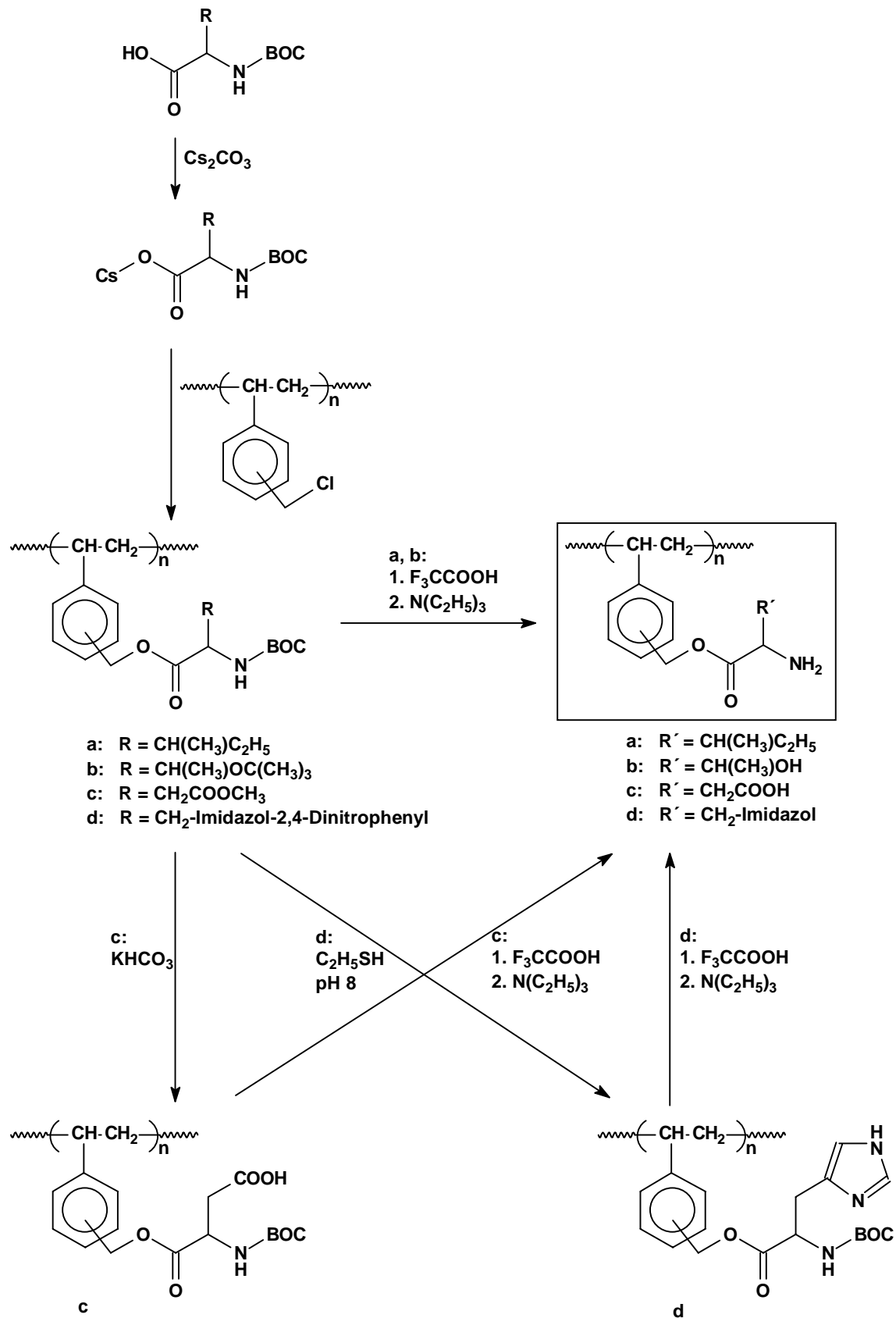


Abb. 2-8: Syntheseweg der Implementierung verschiedener Aminosäuren

Abschnitt 2.1.7) und die Anknüpfung der Aminosäuren zu erschweren. Die ausgewählten Funktionalisierungsgrade des Startmaterials, das wie in Abschnitt 4.2.1.1 beschrieben gereinigt wurde, waren mit 0,24 (2,10 mmol) bzw. 0,56 (4,30 mmol $\text{CH}_2\text{Cl g}^{-1}$ Polymer) relativ hoch, um auf dem wenig sorptionsfähigen Material eine möglichst hohe Aminosäure-Belegung zu erreichen.

Um den Einfluss der unterschiedlichen Seitenketten-Gruppierungen der Aminosäuren bei Adsorptionsversuchen herauszuarbeiten, wurden mit Asparaginsäure, Histidin, Isoleucin und Threonin fast alle vorhandenen Funktionalitäten proteinogener Aminosäuren abgedeckt. Auf die S-haltigen Aminosäuren wurde verzichtet, da ihnen in der olfaktorischen Erkennung keine besondere Rolle zugeschrieben wird [51] und zudem ihre Schutzgruppenchemie äußerst schwierig zu handhaben ist [52].

Es wurden *N-tert.*-Butoxycarbonyl-geschützte Aminosäure-Derivate eingesetzt, die bereits seitenkettengeschützt kommerziell erhältlich waren. Um einen möglichst vollständigen Umsatz zu gewährleisten, wurden die Aminosäurederivate nach der Methode von *Gisin* [53] als Caesium-Salze eingesetzt (Abb. 2-8).

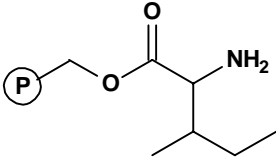
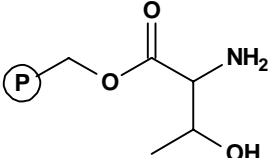
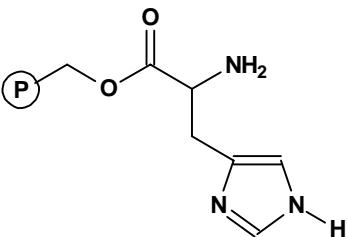
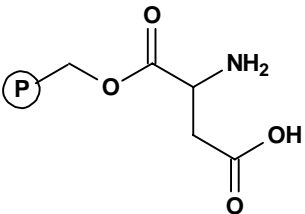
2.1.7.2 Synthesen

Die Anbindung von Isoleucin und Threonin an das Polymer war durch eine zweistufige Reaktion möglich. Nach Umsetzung des Caesium-Salzes des entsprechenden Aminosäure-Derivates mit chlormethyliertem Polystyren wurde die BOC-Schutzgruppe durch eine 25 %ige Lösung aus Trifluoressigsäure in Dichlormethan abgespalten und die Aminofunktion mit einer 10 %iger Triethylamin-Lösung in Dichlormethan neutralisiert. Unter diesen Bedingungen wurde auch der *tert.*-Butylrest als Schutzgruppe der Hydroxylfunktion des Threonins abgespalten. Bei der Anbindung von BOC-geschütztem Histidin und BOC-geschützter Asparaginsäure war ein weiterer Reaktionsschritt zur Abspaltung der Seitenschutzgruppe notwendig. Beim Histidin gelang die Abspaltung des für diesen Syntheseweg optimalen Seitenkettenschutzes [54] durch Reaktion mit 2-Mercaptoethanol bei pH 8. Der Methyl ester zum Schutz der Carboxylgruppe der Asparaginsäure wurde durch alkalische Hydrolyse abgespalten [55].

Bei Einsatz des chlormethylierten Polystyrens mit 4,30 mmol $\text{CH}_2\text{Cl g}^{-1}$ Polymer als Edukt konnte ein Funktionalisierungsgrad an Aminosäuren von bis zu 0,43 (Ile und Thr) erreicht werden, was einer Ausbeute von 77 % bezogen auf die Substitution des Chlorids durch eine Aminosäure entspricht (Tab. 2-9). Bei der Verwendung chlormethylierten Polystyrens eines geringeren Funktionalisierungsgrades (2,10 mmol $\text{CH}_2\text{Cl g}^{-1}$ Polymer) wurden Ausbeuten von

bis zu 92 % (Thr) erreicht, was einem maximalen Funktionalisierungsgrad von 0,22 entsprach. Die Anknüpfung von Histidin mit einer sterisch anspruchsvolleren Seitenketten-Schutzgruppe führte entsprechend zu geringeren Ausbeuten von 58 bzw. 71 %.

Tab. 2-9: Implementierung von Aminosäuren

mmol -CH ₂ Cl g ⁻¹ Polymer ^a	FG	Funktionelle Gruppe X	mmol -X g ⁻¹ Polymer ^b	FG ^b	Ausbeute [%]
a) 4,30 b) 2,10	a) 0,56 b) 0,24		a) 2,60 b) 1,57	a) 0,43 b) 0,21	77 88
a) 4,30 b) 2,10	a) 0,56 b) 0,24		a) 2,68 b) 1,66	a) 0,43 b) 0,22	77 92
a) 4,30 b) 2,10	a) 0,56 b) 0,24		a) 2,04 b) 1,30	a) 0,32 b) 0,17	58 71
a) 4,30 b) 2,10	a) 0,56 b) 0,24		a) 2,48 b) 1,51	a) 0,40 b) 0,20	72 83

^{a)} Copolymer PS-DVB (2 % DVB), ^{b)} durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) bestimmt

Die Bestimmung des Funktionalisierungsgrades erfolgte über Elementaranalyse (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 2). In Tab. 2-9 wurde hierfür der jeweils geringste Wert einer jeden Reaktionssequenz verwendet. Bei polystyren-gebundenem Histidin und Asparaginsäure waren dies die Endprodukte der Funktionalisierung (Tab. 5-14). Bei polystyren-gebundenem Isoleucin und Threonin wurden der Funktionalisierungsgrad des ersten Reaktionsschrittes der Anknüpfung eines *N*-geschützten Aminosäure-Derivates angegeben, da die folgenden Elementaranalysen durch den abschließenden Neutralisationsschritt, bei dem nicht umgesetzte Chlormethylreste mit den Neutralisationsreagenz Triethylamin reagierten und

Anionenaustauschstellen auf dem Polymer bildeten, jeweils eine noch höhere Belegung vortäuschten. Aus diesem Funktionalisierungsgrad wurde die implementierte Menge an Aminosäure neu berechnet (Tab. 5-14).

2.1.8 Teilzusammenfassung

Auf kommerziell erhältliche Adsorbentien auf PS-DVB-Basis wurden literaturbekannte Funktionalisierungsmethoden und eigene Syntheseideen angewandt. Anhand der Ergebnisse einer als Modellreaktion dienenden Bromierung wurden mit Amberlite XAD 16 und Lewatit OC 1062 zwei zur Funktionalisierung besonders geeignete Adsorbentien ermittelt. Bei weiteren Umsetzungen wurden insgesamt zwanzig verschiedene Funktionalitäten auf diesen Adsorbentien implementiert, wobei der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter anhand der Sulfonierung bestimmt wurde. Von den bromierten Adsorbentien wurden insgesamt 10, von den sulfonierten 7 und von den formylierten 2 Derivate unterschiedlichen Funktionalisierungsgrades dargestellt. Maximal konnte ein Funktionalisierungsgrad von 0,81 erreicht werden.

Bei Implementierungen sterisch anspruchsvoller Funktionalitäten wurde auf gering vernetzte PS-DVB-Copolymere zurückgegriffen, um möglichst hohe Funktionalisierungsgrade zu erreichen. Hier konnten insgesamt zehn verschiedene Funktionalitäten eingebaut werden, wovon ein Derivat mit drei und fünf Derivate mit zwei unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden dargestellt wurden. Bei der zweistufigen Implementierung eines Aminrestes konnte mit 0,49 der höchste Funktionalisierungsgrad dieser Polymere erreicht werden.

Die durchgeführten Funktionalisierungen orientierten sich an fünf Zielen:

- ◆ Implementierung von zu spezifischen Wechselwirkungen (z. B. HBB) geeigneten Resten,
- ◆ Implementierung eines potentiellen Adsorptivs (2 Synthesewege),
- ◆ Synthese starker Anionen- und Kationenaustauscher,
- ◆ Implementierung spacer-gebundener Funktionalitäten,
- ◆ Implementierung von Aminosäuren.

Alle implementierten Funktionalitäten wurden im folgenden in Adsorptionsversuchen untersucht.

2.2 Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Gemische

Vernetzte Polystyren-Divinylbenzen-Harze haben sich als effektive Adsorbentien zur Festphasenextraktion flüchtiger unpolarer Aroma-Komponenten [10] und als Mittel zur Ausbeutesteigerung bei adsorptiver *in situ* Gewinnung von Biotransformationsprodukten [56] erwiesen. Durch die Implementierung verschiedener hydrophiler Funktionalitäten kann die Wiederfindung polarer Substanzen erhöht werden [37,57].

Im Rahmen eines EU-Projektes wurden die Möglichkeiten zur biotechnologischen Herstellung von Terpenoiden aus Kohlenwasserstoff-Precursoren untersucht. Drei ausgewählte Biotransformationspaare (Abb. 2-9) dienten als Modellmischungen zur Untersuchung der Adsorptionseigenschaften funktionalisierter Polystyren-Divinylbenzen-Harze mit der Zielsetzung einer selektiven *in situ* Produktadsorption, gegebenenfalls auch in Gegenwart großer Eduktmengen.

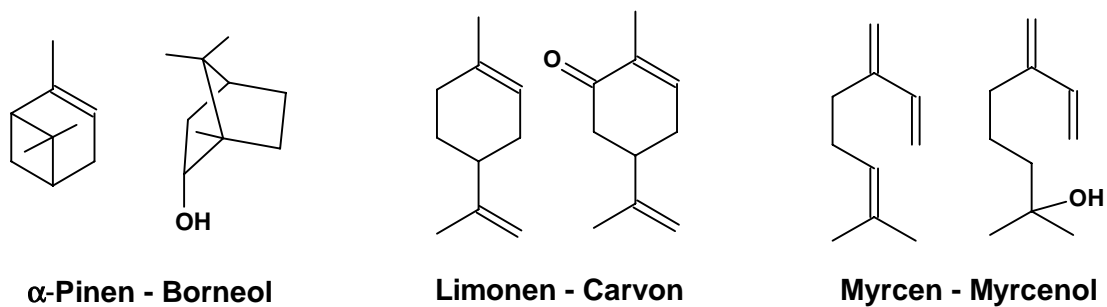


Abb. 2-9: Untersuchte Biotransformationspaare

2.2.1. Adsorption aus wässriger Phase

Um die Selektivität der Adsorbentien genau beurteilen zu können, wurden äquimolare binäre Terpen-Terpenoid-Gemische als Modellmischungen eingesetzt. Hierfür musste die geringe Löslichkeit der Terpene in Wasser (Tab. 2-10) berücksichtigt werden. Durch die Verwendung von Methanol zur Konditionierung der Adsorbentien und zur Herstellung von Stammlösungen wurde die Löslichkeitsgrenze der Terpene aber angehoben. Bei der gewählten Konzentration von $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ konnten für das bevorzugt verwendete monozyklische Adsorptivgemisch Limonen–Carvon keine signifikanten Verluste über die Gasphase festgestellt werden. Bei der bityklischen Modellmischung α -Pinen–Borneol wurde das flüchtigere und instabilere α -Pinen [58] in wässriger Lösung durch Limonen ersetzt. Auf

Tab. 2-10: Löslichkeitsdaten der eingesetzten Terpene und Terpenoide bei 25 °C

Terpen bzw. Terpenoid	Löslichkeit	Löslichkeitsbereich
	[mmol L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]
Limonen	0,095 [59]; 0,045 [60]; 0,10 [61]; 0,15 [62]	6,1 - 20,4
Carvon	3,97 [59]; 8,71 [61]; 8,80 [62]	596,3 - 1321,8
α-Pinen	0,16 [59]; 0,026 [60]; 0,037 [62]	3,5 - 21,8
Borneol	1,78 [59]; 3,00 [62]	274,6 - 462,8
Myrcen	<0,073 [59]; 0,043 [60]; 0,22 [62]	5,9 - 30,0
Myrcenol	keine Daten erhältlich	

das azyklische System Myrcen-Myrcenol wurde wegen der in nur minderwertiger Qualität erhältlichen Substanzen (Tab. 4-8) lediglich zu Vergleichszwecken zurückgegriffen.

Die konditionierten Adsorbentien wurden in wässriger Lösung mit den Adsorptiven bis zur Gleichgewichtseinstellung in Kontakt gebracht. Die Gleichgewichtseinstellung in gasdicht verschlossenen Erlenmeyerkolben wurde durch Schütteln beschleunigt. Nach Abtrennung der Adsorbentien durch Filtration wurde ihre Beladung über die mit einer Lösungsmittelsequenz steigender Hydrophobizität erfolgte Desorption quantifiziert. Eine vollständige Rückgewinnung der adsorbierten Substrate ist bei Einsatz von Adsorbentien auf PS-DVB-Basis nach dieser Methode möglich [19].

2.2.1.1 Beladung und Selektivität

Die Anreicherung von Stoffen an Festkörperoberflächen wird durch die *Beladung a* als die pro Masseinheit des Adsorbens adsorbierte Stoffmenge quantitativ erfaßt. Bei Gemischadsorptionsgleichgewichten ergeben sich *summierte Beladungen*, die wegen der unterschiedlichen Molmassen der Adsorptive in absoluten Mengen erfaßt werden. Häufig wird auch eine relative Beladung γ als Quotient aus aktueller und maximaler Beladung angegeben.

Um Änderungen der Adsorptionsbedingungen durch Aussalz- und Lösungsmittel-Effekte sowie durch Änderung der chemischen Natur des verwendeten Adsorbens transparent zu machen, wurde ein *relativer Beladungskoeffizient* k_a eingeführt:

$$k_a = \frac{a_1 + a_2 \text{ (Adsorbens mit veränderten Eigenschaften)}}{a_1 + a_2 \text{ (Adsorbens)}} \quad (1)$$

mit: a_1 = partielle Beladung Terpen [mg g^{-1}]
 a_2 = partielle Beladung Terpenoid [mg g^{-1}].

Dieser diene zunächst zur Korrelation der Gesamtbeladung eines funktionalisierten Adsorbens mit der eines nicht-funktionalisierten Harzes. In Versuchsreihen zur Untersuchung anderer Effekte wurde diese Größe entsprechend modifiziert und dort näher erläutert.

Die Selektivität eines Adsorbens bei Gemischadsorptionsgleichgewichten wurde durch den *Selektivitätskoeffizienten* α bestimmt, der folgendermaßen definiert ist [64]:

$$\alpha = \frac{a_1 \cdot c_2}{a_2 \cdot c_1} \quad (2)$$

mit: a_1 = partielle Beladung Terpen [mmol g^{-1}]
 a_2 = partielle Beladung Terpenoid [mmol g^{-1}]
 c_1 = Konzentration Terpen = c_2 = Konzentration Terpenoid = $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$.

Bei Selektivitätskoeffizienten $\alpha > 1$ wurde also das Terpen bevorzugt adsorbiert, bei $\alpha < 1$ die Adsorption des Terpenoids begünstigt.

2.2.1.2 Adsorption an PS-DVB-Adsorbentien

Die experimentelle Bestimmung von Gleichgewichtsdaten und ihre mathematische Beschreibung erfolgen als Abhängigkeit der adsorbierten Stoffmenge von der Gleichgewichts- (c_{eq}) oder Ausgangskonzentration c_0 (Adsorptionsisotherme). Die Bestimmung der einzelnen Isothermenpunkte ist im Batchverfahren möglich durch:

- ◆ Änderung des Lösungsmittelvolumen-Adsorbensmasse-Verhältnisses $V m_A^{-1}$ bei konstanter Adsorptiv-Eingangskonzentration c_0 , oder
- ◆ Änderung der Adsorptiv-Eingangskonzentration c_0 bei konstantem Lösungsmittelvolumen-Adsorbensmasse-Verhältnis $V m_A^{-1}$.

Auf Grund der beschriebenen geringen Wasserlöslichkeit der Terpene wurden die Isothermenpunkte nach der ersten Methode bestimmt. Die Adsorptionseigenschaften nicht-funktionalisierter PS-DVB-Adsorbentien wurden anhand von Amberlite XAD 16 untersucht (Abb. 2-10).

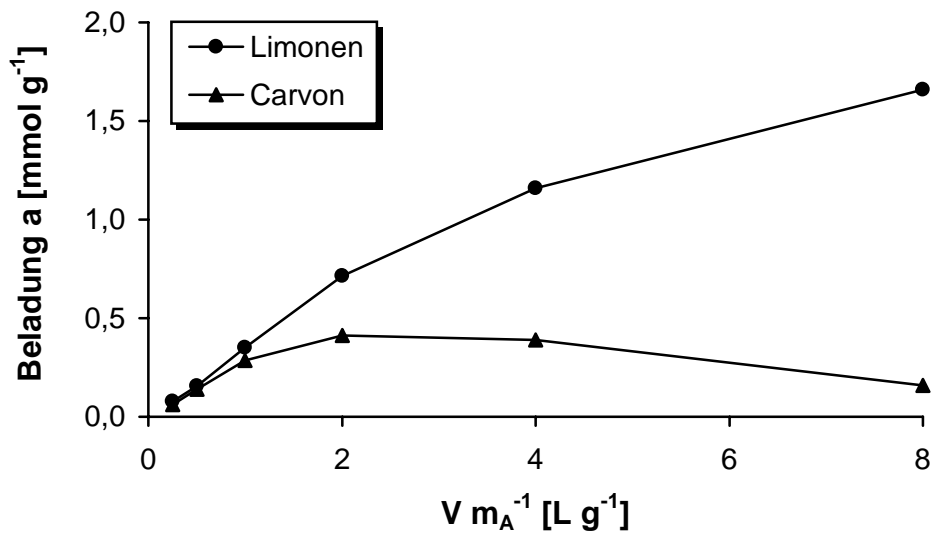


Abb. 2-10: Gemischadsorptionsisotherme von Limonen und Carvon an Amberlite XAD 16

Eine fast quantitative Adsorption von Limonen und Carvon aus wässriger Phase wurde bei kleinen Lösungsmittelvolumen-Adsorbensmasse-Verhältnissen $V m_A^{-1}$ erreicht. Bei steigenden $V m_A^{-1}$ -Werten wurde das Limonen jedoch gegenüber seinem oxyfunktionalisierten Homologen bevorzugt adsorbiert. Diese Situation wurde durch immer weniger zur Verfügung stehende Adsorptionsplätze hervorgerufen. Beim Wettbewerb der Adsorptive um freie Plätze auf der unpolaren Polystyren-Oberfläche wurde das unpolare Limonen gegenüber dem mittelpolaren Carvon bevorzugt.

2.2.1.2.1 Aussalzeffekt

Die Adsorptionseffizienz kann durch eine Schwächung der Adsorptiv-Wasser-Wechselwirkung gesteigert werden. Für nicht-dissoziierte Moleküle ist dies über eine Erhöhung der Ionenstärke der wässrigen Lösung möglich. In der Praxis wird dieser sogenannte Aussalzeffekt durch den Zusatz einer bestimmten Menge eines indifferenten Elektrolyten (NaCl, KCl) zu der wässrigen Lösung bewerkstelligt [12].

In der vorliegenden Arbeit wurden Konzentrationen von 50, 100 und 300 g NaCl pro Liter wässriger Adsorptionslösung ausgewählt, um die Auswirkungen von Aussalzeffekten auf die Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Gemische zu untersuchen.

Für das System Limonen-Carvon (Abb. 2-11) konnte am Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$ eine sich kontinuierlich erhöhende Carvon-Beladung des Adsorbens bei steigender NaCl-

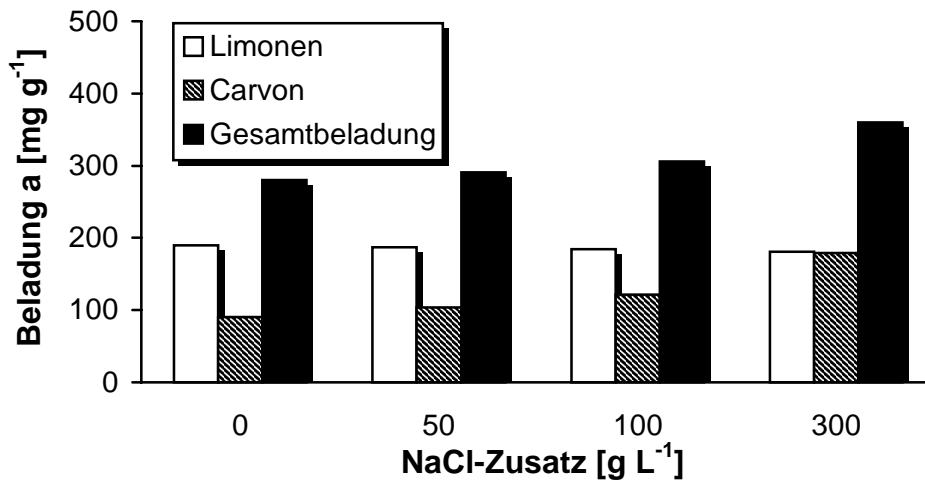


Abb. 2-11: Aussalzeffekt bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon an XAD 16
(Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)

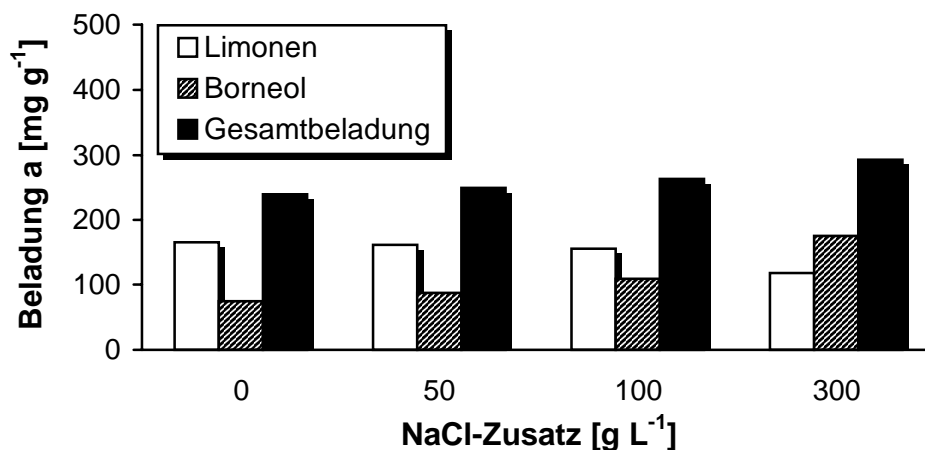


Abb. 2-12: Aussalzeffekt bei Gemischadsorption von Limonen und Borneol an XAD 16
(Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)

Konzentration beobachtet werden, die sich bei 300 g NaCl pro Liter Lösung gegenüber der Beladung ohne Salzzusatz nahezu verdoppelt hatte. Die Adsorptionsaffinität des Limonens wurde durch die zunehmende Ionenstärke der Adsorptionslösung nur unwesentlich beeinflusst, so dass die resultierende Erhöhung der Gesamtbeladung auf die erhöhte Carvon-Beladung zurückzuführen war.

Bei der Adsorption des binären Gemisches Limonen-Borneol (Abb. 2-12) unter Aussalzbedingungen wurde eine stärkere Verschiebung der Adsorptionsaffinitäten festgestellt. Die Beladung mit Borneol konnte beim Übergang von 0 auf 300 g NaCl-Zusatz

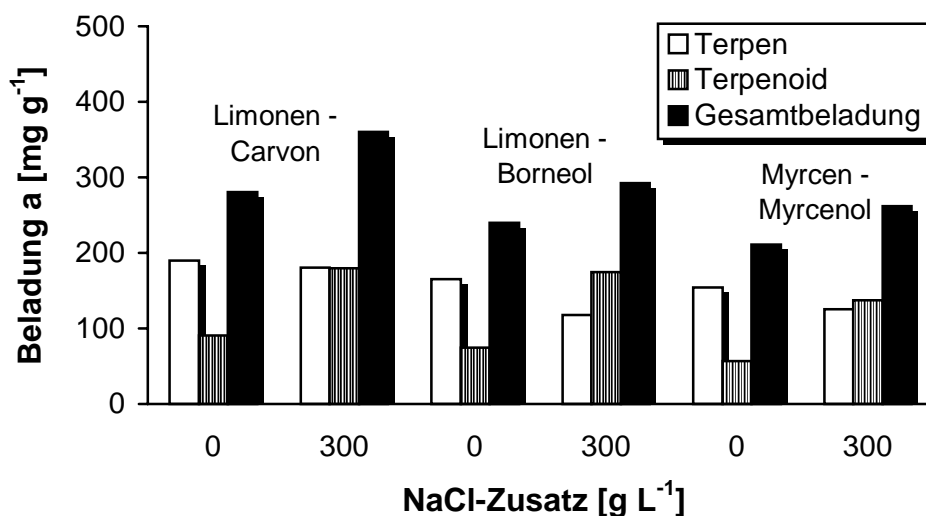


Abb. 2-13: Aussalzeffekt binärer Terpen-Terpenoid-Gemische bei Adsorption an XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)

mehr als verdoppelt werden, während sich die Limonen-Beladung gleichzeitig um ca. ein Drittel verringerte. Insgesamt resultierte daraus jedoch eine ähnliche Steigerung der Gesamtbeladung unter Aussalzbedingungen wie beim System Limonen–Carvon.

Ein abschließender Vergleich war unter Einbeziehung des azyklischen Adsorptionssystems Myrcen–Myrcenol durch Gegenüberstellung der Beladungen bei 0 und 300 g NaCl-Zusatz der drei binären Adsorptionssysteme (Abb. 2-13) und durch Berechnung des Selektivitätskoeffizienten α und des relativen Beladungskoeffizient k_a als Quotient der Gesamtbeladungen mit Salzzusatz zu den Gesamtbeladungen ohne Salzzusatz möglich (Tab. 2-11).

Tab. 2-11: Beladung und Selektivität bei Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Gemische an Amberlite XAD 16 unter Aussalzbedingungen

Modellmischung	NaCl-Zusatz [g L ⁻¹]	k_a	α
Limonen-Carvon	0	1,00	2,41
	300	1,28	1,11
Limonen-Borneol	0	1,00	2,47
	300	1,22	0,76
Myrcen-Myrcenol	0	1,00	3,06
	300	1,24	1,03

Es zeigte sich, dass für jedes binäre Terpen-Terpenoid-Gemisch durch Zusatz von 300 g NaCl pro Liter Adsorptionslösung der relative Beladungskoeffizient k_a des Adsorbens um 22–28 % gesteigert werden konnte. Die Verschiebung der Adsorptionsaffinitäten war jedoch innerhalb der jeweiligen Systeme verschieden stark ausgeprägt.

Während beim binären Gemisch Limonen–Carvon der Wechsel zur salzhaltigen Adsorptionslösung bei nahezu unveränderter Limonen-Beladung fast zu einer Verdopplung der Carvon-Beladung führte, wurde bei den Terpen-Terpenalkohol-Systemen die Terpenoid-Beladung bei gleichzeitiger Verringerung der Terpen-Beladung um fast ein Drittel mehr als verdoppelt. Daraus resultierte bei diesen Adsorptivgemischen eine stärkere Verschiebung des Selektivitätsfaktors und führte zu einer Selektivitätsumkehr bei der Modellmischung Limonen-Borneol. Aussalzeffekte wirken sich daher auf ein binäres Adsorptivgemisch Terpen-Terpenalkohol stärker als auf ein Terpen–Terpenketon-Gemisch aus.

Im Hinblick auf später erfolgte Untersuchungen (s. Abschnitt 2.2.1.4.2) ist als weiteres Ergebnis festzuhalten, dass das azyklische Terpen-Terpenoid-Gemisch unter identischen Adsorptionsbedingungen jeweils die geringsten partiellen und Gesamt-Beladungen aufwies, während das monozyklische System Limonen–Carvon die höchsten Beladungen zeigte, wobei die geringfügig unterschiedlichen Molmassen der Terpenoide unberücksichtigt blieben.

2.2.1.2.2 Vergleich mit Polymethylmethacrylaten

Polymethylmethacrylate (PMMA) haben ähnliche Eigenschaften wie Adsorbentien auf PS-DVB-Basis. Neben im Durchschnitt kleineren spezifischen Oberflächen besitzen sie jedoch eine höhere Polarität und daher auch eine höhere Affinität zu polareren Adsorptiven [65]. Amberchrom 71M wurde am Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$ mit den Adsorptionseigenschaften des Amberlite XAD 16 verglichen. Erneut wurden auch Beladungen unter Aussalzbedingungen bestimmt. Bei der Adsorption der Gemische Limonen-Carvon (Abb. 2-14) und Limonen-Borneol (Abb. 2-15) konnte sowohl ohne als auch mit Salzzusatz die angestrebte Selektivitätsumkehr nicht beobachtet werden. Es waren jeweils deutlich geringere Beladungen im Vergleich zum Amberlite XAD 16 zu verzeichnen.

Eine exakte Bewertung wurde durch die Bestimmung des Selektivitätskoeffizienten α und des relativen Beladungskoeffizienten k_a möglich, der in diesem Fall abweichend von Definition (1) für beide Modellmischungen als Quotient der jeweils erreichten Gesamtbeladungen und der Gesamtbeladung des XAD 16 ohne Salzzusatz berechnet

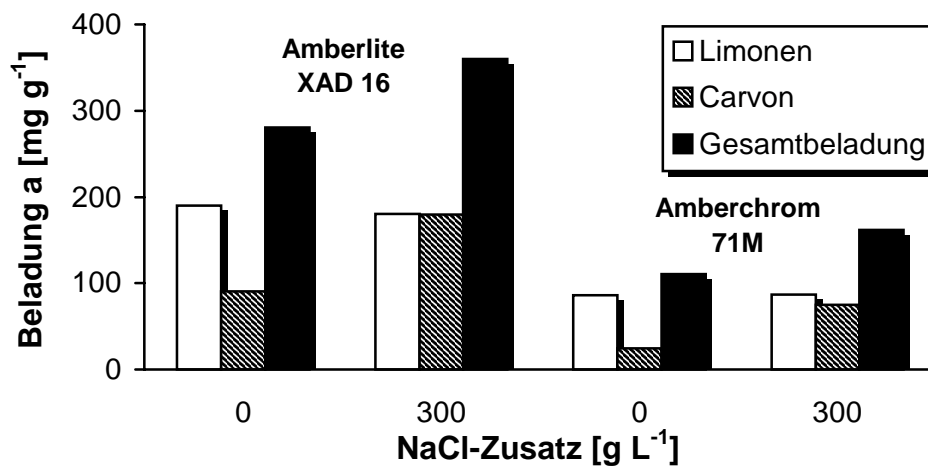


Abb. 2-14: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an Amberlite XAD 16 und Amberchrom 71M (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)

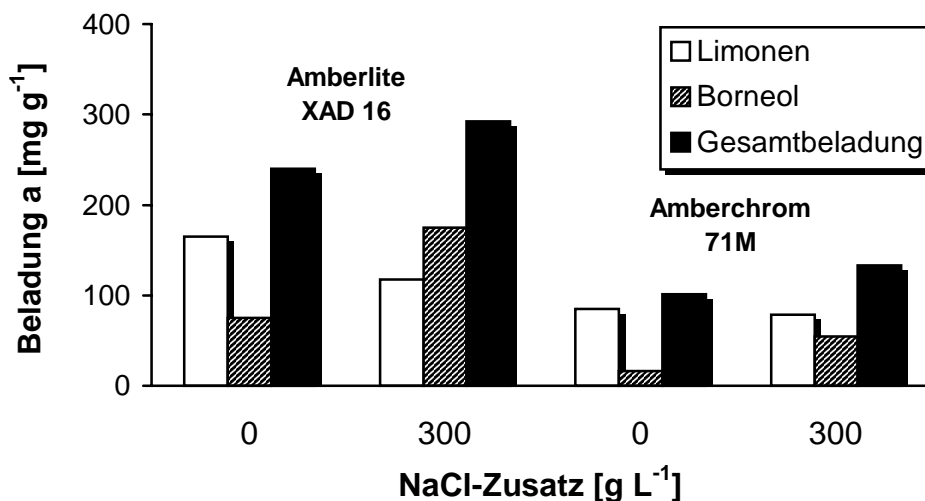


Abb. 2-15: Gemischadsorption von Limonen und Borneol an Amberlite XAD 16 und Amberchrom 71M (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)

wurde (Tab. 2-12). Dabei wurde deutlich, dass bei Adsorptionsversuchen ohne Salzzusatz bei Einsatz von Amberchrom 71M nur 39 bzw. 42 % der Beladung des PS-DVB-Harzes erreicht wurde, was ungefähr mit dem Verhältnis der spezifischen Oberflächen pro Gramm des jeweiligen Adsorbens korrelierte (Tab. 3-11). Durch Aussalzeffekte konnte auch bei diesem Adsorbens die Gesamtbeladung erhöht werden, die jedoch mit dann 58 bzw. 56 % immer noch unter der des XAD 16 lag. Bei Betrachtung der Selektivitätskoeffizienten konnten für beide Adsorbentypen ähnliche Tendenzen festgestellt werden. Für das binäre Gemisch Limonen-Borneol wurde ohne Salzzusatz jeweils die größere Selektivität hinsichtlich der Adsorption des Terpens und mit Salzzusatz eine stärkere Abnahme des Selektivitäts-

koeffizienten beobachtet. Eine Selektivitätsumkehr für das Adsorptivgemisch Limonen-Borneol unter Aussalzbedingungen wie bei Einsatz von XAD 16 konnte mit Amberchrom 71M nicht erreicht werden. Insgesamt konnte jedoch bei allen Versuchen unter Aussalzbedingungen eine erhöhte Terpenoid-Beladung festgestellt werden.

Tab. 2-12: Beladung und Selektivität binärer Terpen-Terpenoid-Gemische bei Adsorption an Amberlite XAD 16 und Amberchrom 71M

Modellmischung	Adsorbens	NaCl-Zusatz		k_a	α
		[g L ⁻¹]			
Limonen-Carvon	Amberlite XAD 16	0		1,00	2,41
		300		1,28	1,11
	Amberchrom 71 M	0		0,39	3,91
		300		0,58	1,28
Limonen-Borneol	Amberlite XAD 16	0		1,00	2,47
		300		1,22	0,76
	Amberchrom 71 M	0		0,42	5,85
		300		0,56	1,65

Die Einwirkung dieses äußeren Einflusses auf das Adsorptionssystem scheint daher eine größere Bedeutung zu spielen als der Wechsel des Adsorbentyps vom PS-DVB zum PMMA-Harz.

2.2.1.3 Adsorption an PS-DVB-Copolymere

Poröse Adsorbentien unterscheiden sich von anderen Festkörpern durch ihre ausgeprägte Hohlraumstruktur [66]. Die daraus resultierende große innere Oberfläche bedingt die hervorragenden Adsorptionseigenschaften gegenüber Gasen, Dämpfen und gelösten Stoffen. Eine Anreicherung von Adsorptiven in einem entsprechend geringerem Ausmaß sollte jedoch auch an der Oberfläche eines Festkörpers gleicher chemischer Beschaffenheit ohne Hohlraumstruktur durchführbar sein.

Da einige Funktionalisierungen an PS-DVB-Copolymeren ohne Porenstruktur durchgeführt worden waren, um höhere Funktionalisierungsgrade zu erreichen (s. Abschnitte 2.1.4, 2.1.6, 2.1.7), sollte untersucht werden, ob die Ausgangsmaterialien dieser Funktionalisierungen

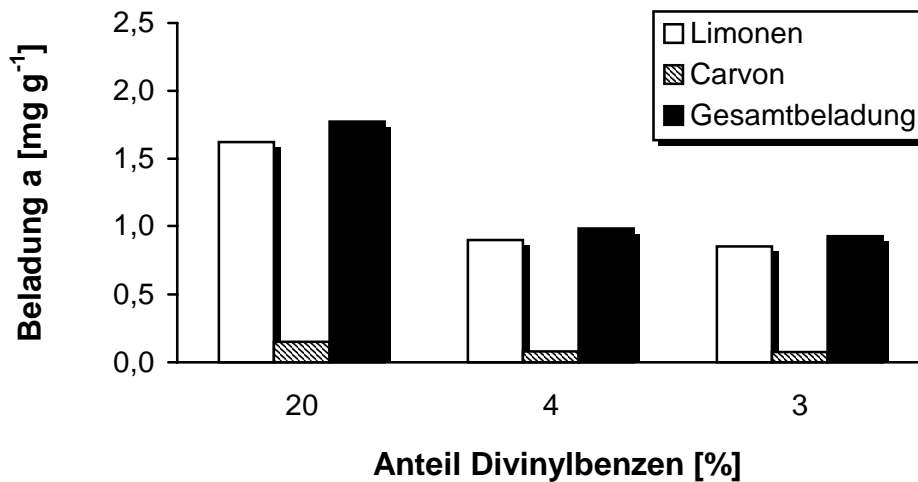


Abb. 2-16: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an PS-DVB-Copolymere unterschiedlichen Vernetzungsgrades (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,1$)

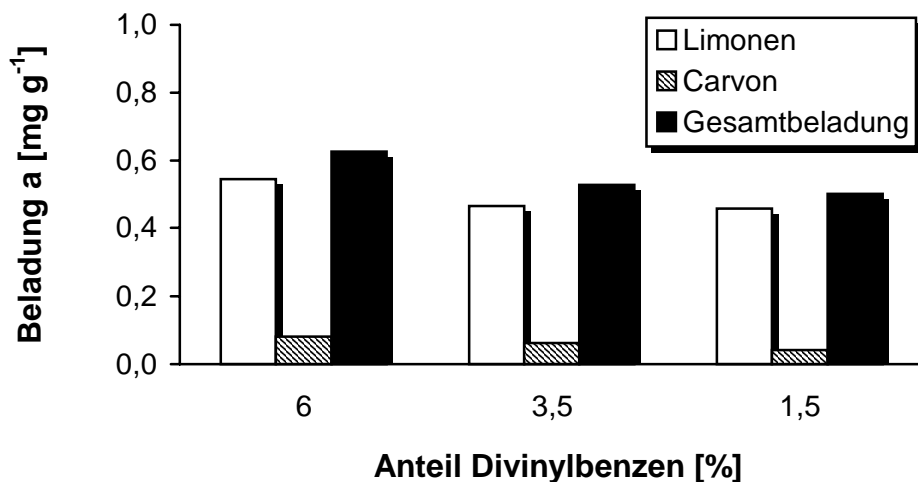


Abb. 2-17: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an gel-type PS-DVB-Copolymere unterschiedlichen Vernetzungsgrades (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,1$)

bereits ein nennenswertes Adsorptionsvermögen aufweisen und ob dieses mit physikalischen Parametern ihrer Oberflächenbeschaffenheit, wie etwa dem DVB-Anteil und der Polymerisationsvariante korreliert werden kann. Kommerziell erhältliche PS-DVB-Copolymere, die sich lediglich in einer physikalischen Größe unterschieden, wurden daher hinsichtlich ihrer Eigenschaften zur Adsorption der Modellmischung Limonen-Carvon untersucht (Abb. 2-16 und 2-17).

Am Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,1$ zeigte sich jeweils eine deutliche Abhängigkeit der Gesamtbeladung vom DVB-Anteil. Mit steigendem Quervernetzungsanteil konnte eine

erhöhte Gesamtbeladung erreicht werden. Zur Quantifizierung dieses Effekts wurden hier die relativen Beladungskoeffizienten k_a abweichend von der Definition (1) als Quotienten aus der Gesamtbeladung der höhervernetzten Copolymere durch die Gesamtbeladung des Copolymers mit dem geringsten DVB-Anteil (1,5 %) berechnet (Tab. 2-13).

Insgesamt konnte die Gesamtbeladung beim Übergang von 1,5 % DVB-Anteil auf 20 % um den Faktor 3,54 gesteigert werden. Weiterhin wurde ein Einfluss der Polymerisationsvariante sichtbar, denn das gel-type PS-DVB-Copolymer mit 3,5 % DVB-Anteil wies eine um ca. 50 % geringere Gesamtbeladung als die entsprechenden Copolymere mit vergleichbaren 3 und 4 % DVB-Anteil auf. Die mit zunehmendem DVB-Anteil offensichtlich steigende Zahl an Adsorptionsplätzen äußert sich auch in einer Verringerung des Selektivitätskoeffizienten. Dies ist konform mit der Annäherung der Adsorptionsisothermen für Limonen und Carvon an XAD 16 bei steigender Zahl an Adsorptionsplätzen (sinkenden $V m_A^{-1}$ -Werten (s. Abschnitt 2.2.1.2)).

Das Adsorptionsvermögen von Polymeren ohne Porenstruktur kann also mit Parametern wie Polymerisationsvariante und Quervernetzungs-Anteil korreliert werden.

Tab. 2-13: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption von Limonen – Carvon an PS-DVB-Copolymere unterschiedlichen Vernetzungsgrades

DVB-Anteil [%]	Beschaffenheit	k_a	α
20	200-400 mesh	3,54	11,79
4	200-400 mesh	1,96	12,37
3	200-400 mesh	1,86	12,42
6	150-400 mesh, gel-type	1,25	7,42
3,5	150-400 mesh, gel-type	1,05	8,26
1,5	150-400 mesh, gel-type	1,00	11,97

2.2.1.4 Sreening funktionalisierter PS-DVB-Harze

Die chemische Modifizierung poröser Adsorbentien kann insgesamt drei Effekte hervorrufen, welche die Parameter der Hohlraumstruktur ändern können [66]:

- ◆ Durch die Funktionalisierung erfolgt gegenüber dem Ausgangsmaterial eine Zunahme der spezifischen Dichte. Die notwendige Korrektur ist bei Adsorbentien auf PS-DVB-

Basis möglich, indem nach Gleichung (3) eine mittlere Molmasse \bar{M} pro Polystyren-Einheit berechnet wird:

$$\bar{M} = FG \times M (\text{funktionalisiertes PS}) + (1 - FG) \times M (\text{nicht-funktionalisiertes PS}) \quad (3)$$

- ◆ Die Polarität der Oberfläche wird verändert. Diese Änderung sollte sich bei Gemischadsorption auf die Selektivität des Adsorbens auswirken und wird durch den Selektivitätskoeffizienten α nach Gleichung (1) erfaßt.
- ◆ Durch die Funktionalisierung wird eine Schicht der Dicke d auf die ursprüngliche Oberfläche aufgebracht. Dadurch nimmt der mittlere Porendurchmesser um $2d$ ab. Diese Abnahme kann je nach der Größe des Porendurchmessers des Ausgangsmaterials zu einer mehr oder weniger großen Verringerung der zugänglichen Oberfläche und des spezifischen Porenvolumens führen und sollte daher in einer Änderung der Beladung zum Ausdruck kommen. Ein Vergleich zum Ausgangsmaterial ist durch den relativen Beladungskoeffizienten k_a nach Gleichung (2) möglich.

Die Auswirkungen der chemischen Modifizierung wurden durch Batch-Adsorptionsversuche mit der Modellmischung Limonen-Carvon an funktionalisierten XAD 16- und Lewatit OC 1062-Derivaten an den Isothermenpunkten $V m_A^{-1} = 1,0$ und $4,0$ untersucht. An diesen Punkten standen einerseits noch genügend Adsorptionsplätze zur Verfügung, so dass bei einem starken Absinken der Beladung die Selektivität noch zu detektieren war. Andererseits waren jedoch nicht zu viele Plätze vorhanden, die eine fast vollständige Adsorption beider Adsorptive erlaubt hätten, so dass keine Selektivität mehr zu erkennen gewesen wäre (sehr niedrige $V m_A^{-1}$ -Werte, s. Abb. 2-10).

Bei der Untersuchung des funktionalisierten Amberlite XAD 16 am Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 1,0$ (Abb. 2-18) zeigte sich, dass in allen Fällen die Gesamtbeladung durch die zusätzliche Funktionalität verringert wurde. Beim überwiegenden Teil der Derivate führte dies zu einer Verringerung des relativen Beladungskoeffizienten bis auf 0,55 (Tab. 2-14).

Die Abnahme der Beladung allein mit der Zunahme der gleichzeitig gestiegenen Molmasse pro Polystyren-Einheit (im folgenden nur noch kurz „ \bar{M} “ genannt) zu korrelieren, gelingt nicht, da z. B. das bromierte Derivat trotz einer Steigerung von \bar{M} um ca. 50 % immer noch 83 % der Beladung des Ausgangsmaterials aufwies, während das Thiol-Derivat bei einer Erhöhung von \bar{M} um weniger 20 % nur noch 55 % der Beladung des XAD 16 erreichte. Die höhere Polarität der Thiolgruppe scheint zu zusätzlichen Effekten zu führen, die zu einer Verringerung der Beladung führen, aber die Selektivität nicht entscheidend beeinflussen. Außergewöhnlich war das Adsorptionsverhalten des sulfonierten XAD 16. Trotz einer

beträchtlichen Erhöhung von \bar{M} um über 50 % war das Absinken der Beladung auf nur noch 7 bzw. 8 % des Ausgangsmaterials überproportional groß. Jedoch wurde mit dieser Funktionalität eine Selektivitätsumkehr in Richtung auf eine bevorzugte Adsorption des Carvons erreicht, während mit allen anderen Funktionalitäten dieser Versuchsreihe der

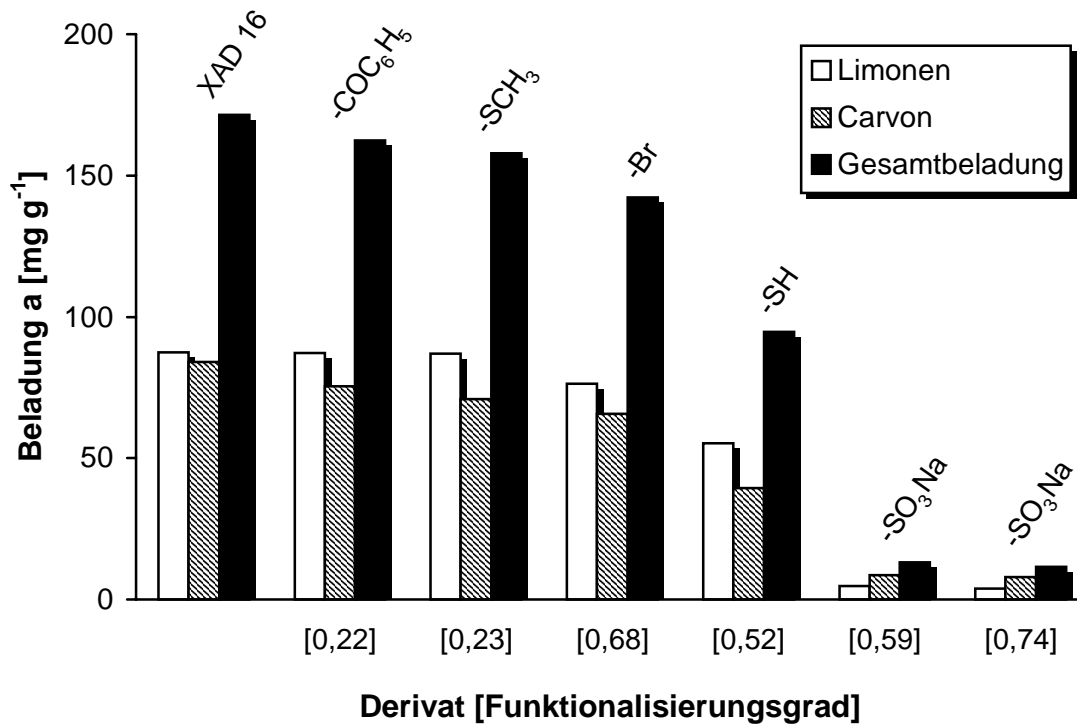


Abb. 2-18: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V_{m_A^{-1}} = 1,0$)

Tab. 2-14: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V_{m_A^{-1}} = 1,0$)

Funktionalität	FG	\bar{M} [g mol ⁻¹]	k_a	α
XAD 16		104,2	1,00	1,15
-COC ₆ H ₅	0,13	117,7	0,95	1,27
-SCH ₃	0,23	114,8	0,92	1,35
-Br	0,68	157,9	0,83	1,28
-SH	0,52	120,8	0,55	1,55
-SO ₃ Na	0,59	164,4	0,08	0,61
-SO ₃ Na	0,74	179,7	0,07	0,53

Selektivitätskoeffizient zugunsten einer bevorzugten Terpen-Adsorption erhöht wurde. Am Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$ (Abb. 2-19) wies XAD 16 auf Grund weniger zur Verfügung stehender Adsorptionsplätze einen höheren Selektivitätskoeffizienten als in Tab. 2-14 auf (Tab. 2-15). Erneut führte die Implementierung neuer Funktionalitäten in jedem Fall zu einer Verringerung der Gesamtbeladung. Auffällig waren besonders die Werte für

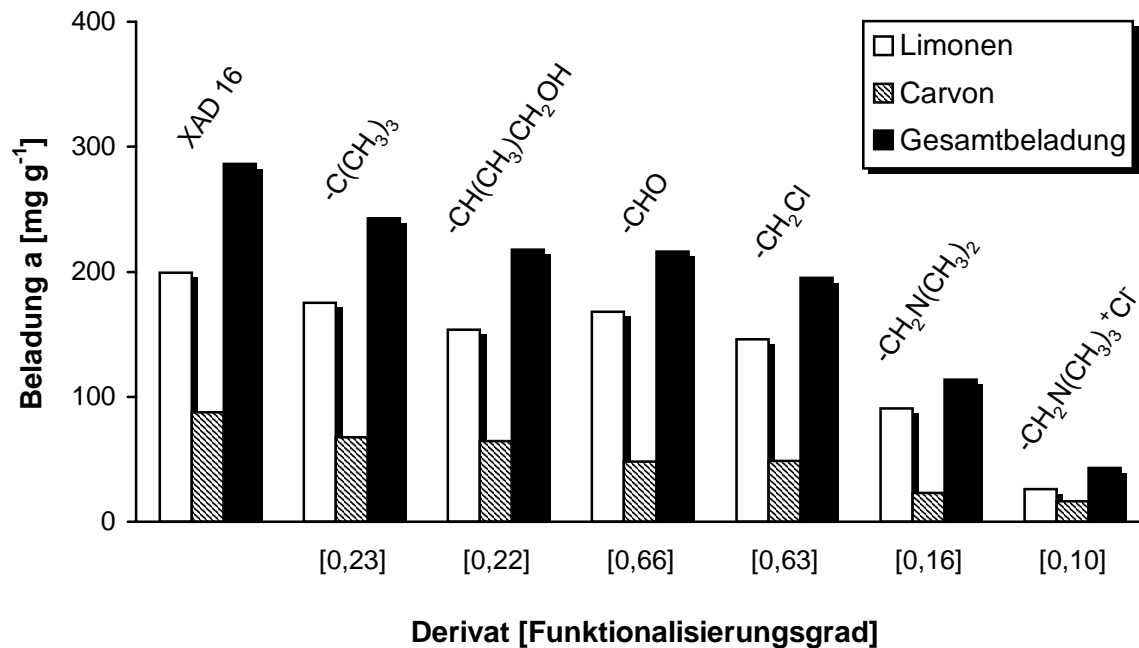


Abb. 2-19: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)

Tab. 2-15: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)

Funktionalität	FG	\bar{M} [g mol ⁻¹]	k_a	α
XAD 16		104,2	1,00	2,41
-C(CH ₃) ₃	0,23	116,1	0,85	2,84
-CH(CH ₃)CH ₂ OH	0,22	116,9	0,76	2,63
-CHO	0,66	122,6	0,75	3,83
-CH ₂ Cl	0,63	134,3	0,68	3,29
-CH ₂ N(CH ₃) ₂	0,16	113,3	0,40	4,33
-CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻	0,10	114,9	0,15	1,77

aminomethylierte XAD 16-Derivate. Trotz nur geringfügig erhöhter \bar{M} -Werte bei kleinen Funktionalisierungsgraden verringerten sich ihre relativen Beladungen überproportional. Auch zeigten ihre Selektivitäten signifikante Veränderungen. Während das

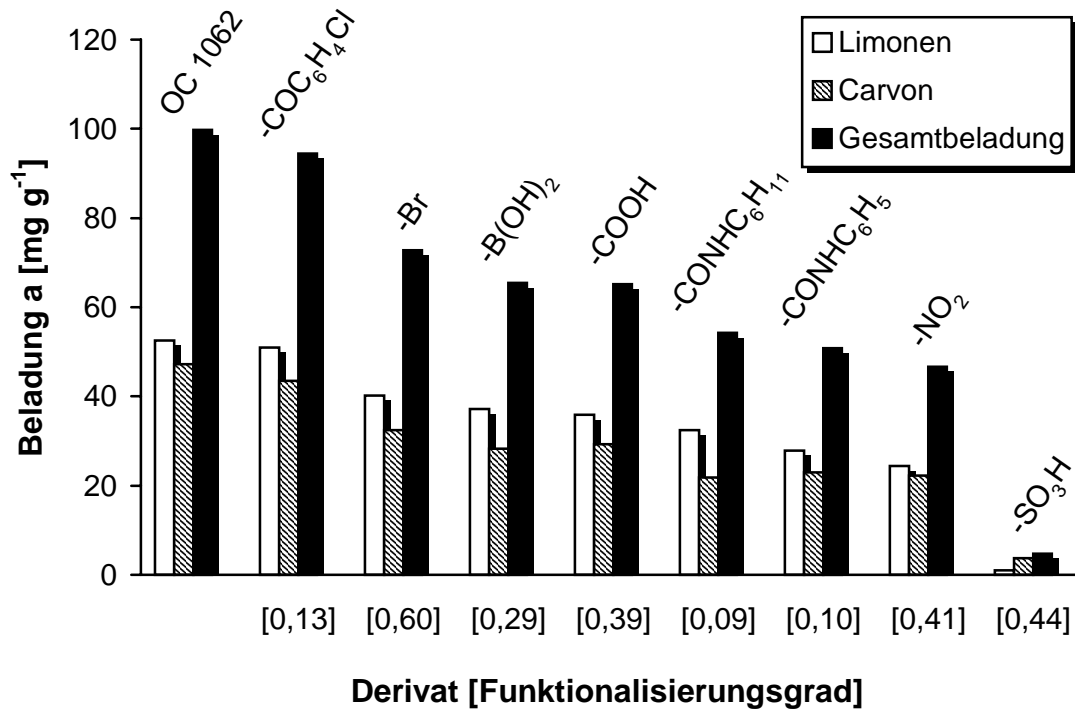


Abb. 2-20: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisiertes Lewatit OC 1062 (Isothermenpunkt $V_{m_A^{-1}} = 1,0$)

Tab. 2-16: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisiertes Lewatit OC 1062 (Isothermenpunkt $V_{m_A^{-1}} = 1,0$)

Funktionalität	FG	\bar{M} [g mol ⁻¹]	k_a	α
Lewatit OC 1062		104,2	1,00	1,23
-COC ₆ H ₄ Cl	0,14	123,5	0,94	1,29
-Br	0,58	149,9	0,73	1,37
-B(OH) ₂	0,31	117,7	0,66	1,45
-COOH	0,39	121,3	0,65	1,35
-CONHC ₆ H ₁₁	0,09	115,4	0,54	1,64
-CONHC ₆ H ₅	0,10	116,1	0,51	1,34
-NO ₂	0,42	123,0	0,47	1,21
-SO ₃ H	0,44	139,4	0,05	0,28

dimethylaminomethylierte Derivat die Selektivität zugunsten des Terpens am stärksten verschob, zeigt das Anionenaustausch-Derivat eine Verringerung von α in Richtung auf eine verbesserte Adsorption des Carvons. Bei der Untersuchung der auf Basis von Lewatit OC 1062 neu eingefügten Funktionalitäten am Isothermenpunkt $V_{m_A}^{-1} = 1,0$ (Abb. 2-20) wurden wiederum durchweg verringerte Gesamtbeladungen gegenüber dem Ausgangsmaterial festgestellt. Ein Vergleich des 2-chlorbenzoylierten Derivates mit den beiden

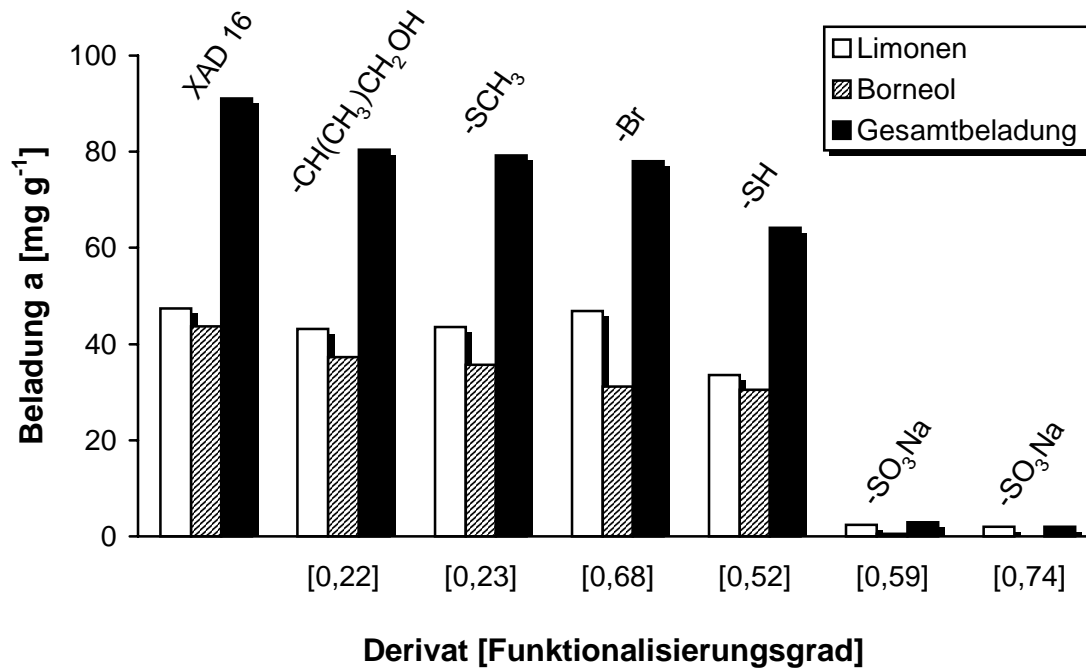


Abb. 2-21: Gemischadsorption von Limonen und Borneol an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V_{m_A}^{-1} = 1,0$)

Tab. 2-17: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption von Limonen und Borneol an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V_{m_A}^{-1} = 1,0$)

Funktionalität	FG	\bar{M} [g mol ⁻¹]	k_a	α
XAD 16		104,2	1,00	1,22
-CH(CH ₃)CH ₂ OH	0,22	116,9	0,88	1,31
-SCH ₃	0,23	114,8	0,87	1,38
-Br	0,68	157,9	0,86	1,71
-SH	0,52	120,8	0,70	1,25
-SO ₃ Na	0,59	164,4	0,03	4,90
-SO ₃ Na	0,74	179,7	0,02	∞

Carbonsäureamid-Funktionalitäten zeigte bei annähernd gleichen Funktionalisierungsgraden eine überproportionale Abnahme der Beladung bei den polareren Amiden (Tab. 2-16). Das nitrierte Lewatit OC 1062 brachte im Gegensatz zu den übrigen Derivaten eine leichte Verbesserung des Selektivitätskoeffizienten in Richtung auf eine verbesserte Carvon-Adsorption hervor. Das sulfonierte Adsorbens nahm auch hier wieder eine Sonderrolle ein: Neben einer unverhältnismäßig geringen Gesamtbeladung konnte das Terpenoid hier bevorzugt adsorbiert werden. Die Adsorptionseigenschaften der funktionalisierten PS-DVB-Adsorbentien wurden unter den gleichen Bedingungen auch anhand der binären Modellmischung Limonen-Borneol untersucht. Die Verringerung der Gesamtbeladung nach Implementierung zusätzlicher Funktionalitäten wurde auch bei Verwendung von

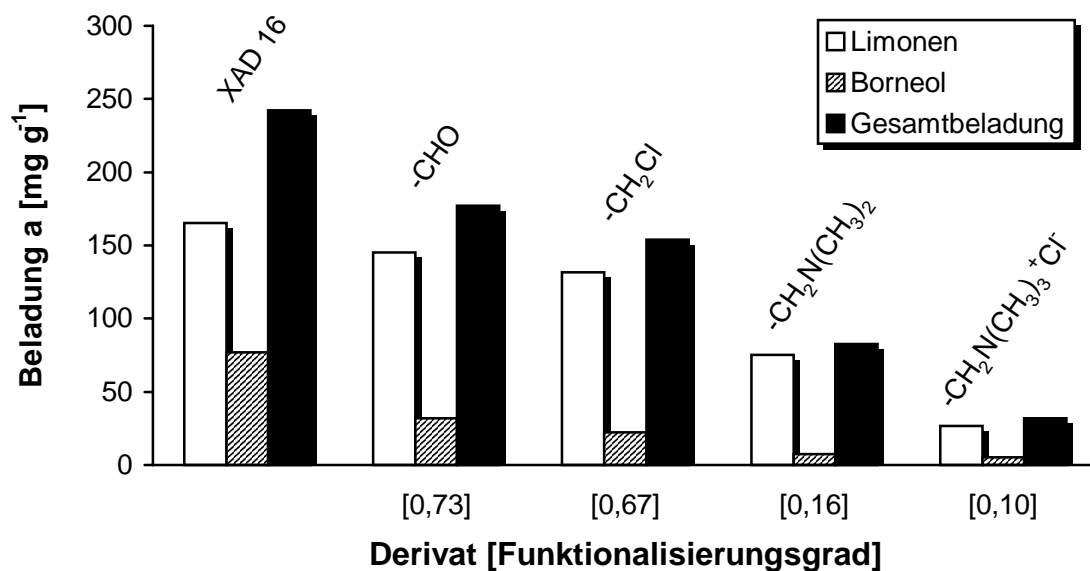


Abb. 2-22: Gemischadsorption von Limonen und Borneol an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)

Tab. 2-18: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption von Limonen und Borneol an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)

Funktionalität	FG	\bar{M} [g mol ⁻¹]	k_a	α
XAD 16		104,2	1,00	2,47
-CHO	0,66	122,6	0,73	5,11
-CH ₂ Cl	0,63	134,3	0,63	6,68
-CH ₂ N(CH ₃) ₂	0,16	113,3	0,34	11,52
-CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻	0,10	114,9	0,13	5,67

funktionalisiertem XAD 16 am Isothermenpunkt $V_{m_A^{-1}} = 1,0$ (Abb. 2-21) beobachtet. Eine Aufschlüsselung der Beladungen in relative Werte (Tab. 2-17) zeigte bei keinem Derivat eine Selektivitätsumkehr. Trotz teilweise hoher Funktionalisierungsgrade waren die relativen

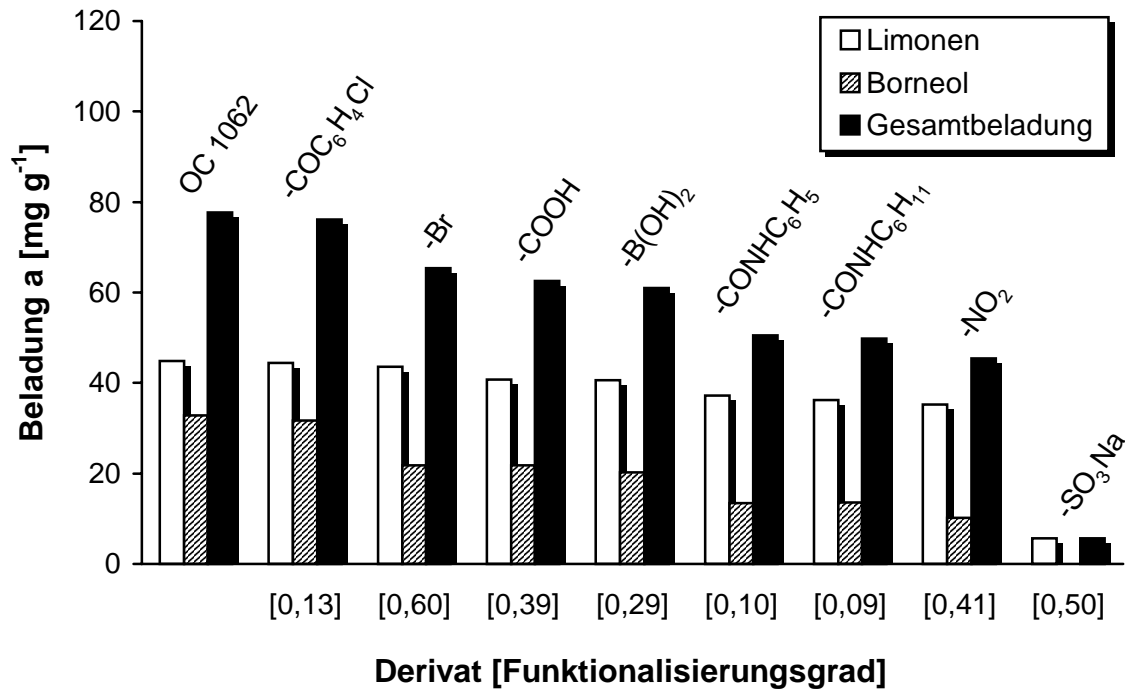


Abb. 2-23: Gemischadsorption von Limonen und Borneol bei Adsorption an funktionalisiertes Lewatit OC 1062 (Isothermenpunkt $V_{m_A^{-1}} = 1,0$)

Tab. 2-19: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption von Limonen und Borneol an funktionalisiertes Lewatit OC 1062 (Isothermenpunkt $V_{m_A^{-1}} = 1,0$)

Funktionalität	FG	\bar{M} [g mol ⁻¹]	k_a	α
Lewatit OC 1062		104,2	1,00	1,55
-COC ₆ H ₄ Cl	0,14	123,5	0,98	1,58
-Br	0,58	149,9	0,84	2,26
-COOH	0,39	117,7	0,81	2,11
-B(OH) ₂	0,31	121,3	0,78	2,27
-CONHC ₆ H ₅	0,10	115,4	0,65	3,14
-CONHC ₆ H ₁₁	0,09	116,1	0,64	3,02
-NO ₂	0,42	123,0	0,58	3,94
-SO ₃ H	0,44	139,4	0,07	∞

Beladungen gegenüber XAD 16 vergleichsweise hoch. Die Ausnahme bildeten wiederum sulfonierte Derivate, bei denen die Gesamtbeladung gegenüber XAD 16 auf 2 bzw. 3 % zurückging, was bei der Modellmischung Limonen-Borneol jedoch nicht von einer Selektivitätsumkehr begleitet wurde. Ähnlich stellte sich die Situation bei der Untersuchung funktionalisierter XAD 16-Derivate am Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$ (Abb. 2-22) dar. Die Abnahme der Gesamtbeladung war bei der Verwendung aminomethylierter Adsorbentien überproportional stark ausgeprägt (Tab. 2-18), was jedoch auch in dieser Versuchsreihe nicht zu einer Selektivitätsumkehr zugunsten des Borneols führte. In einer nächsten Versuchssequenz wurden die Adsorptionseigenschaften der auf Basis von Lewatit OC 1062 funktionalisierten Adsorbentien wiederum am Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 1,0$ (Abb. 2-23) untersucht. Die kontinuierliche Abnahme der Gesamtbeladungen erfolgte dabei analog der beim Adsorptivgemisch Limonen-Carvon detektierten Reihenfolge (Abb. 2-20). Eine Selektivitätsumkehr oder eine Annäherung an eine bevorzugte Terpenoid-Adsorption war hier nicht zu beobachten (Tab. 2-19). Beim sulfonierten Adsorbens wurde mit nur 7 % wiederum nur eine überproportional geringe Gesamtbeladung erreicht.

2.2.1.4.1 Einsatz von Derivaten mit implementiertem Adsorptiv

Ein neues Verfahren in der Wirt-Gast-Chemie ist Molecular Imprinting. Bei dieser Methode wird um ein als Templat wirkendes Zielmolekül vernetzend polymerisiert und dieses anschließend wieder herausgelöst. Zurück bleibt im Polymer ein dreidimensionaler Abdruck (Imprint) mit zu kovalenten [67] oder nicht-kovalenten [68] Wechselwirkungen befähigten Gruppen, die eine molekulare Erkennung des Zielmoleküls ermöglichen. In einem ähnlichen Versuchsansatz wurden Oberflächen mit zur molekularen Erkennung befähigten Funktionalitäten modifiziert. Dieses Konzept wurde von den Autoren „Surface imprinting“ genannt [69] und in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen. Dazu wurde mit Borneol eines der selektiv abzutrennenden Adsorptive auf Amberlite XAD 16 nach zwei verschiedenen Methoden implementiert (s. Abschnitt 2.1.3.2). Die Modellmischung Limonen-Borneol wurde zunächst zur Überprüfung der Adsorptionseigenschaften der beiden funktionalisierten PS-DVB-Harze eingesetzt (Abb. 2-24).

Bei jeweils verringerter Gesamtbeladung konnte mit beiden Adsorbentien jedoch keine Selektivitätsumkehr zugunsten des Borneols beobachtet werden. Eine ähnliche Konstellation ergab sich bei der Untersuchung des Adsorptiv-Gemischs Limonen-Carvon (Abb. 2-25): Der Einsatz beider funktionalisierter Harze führte wiederum zu geringeren Gesamtbeladungen

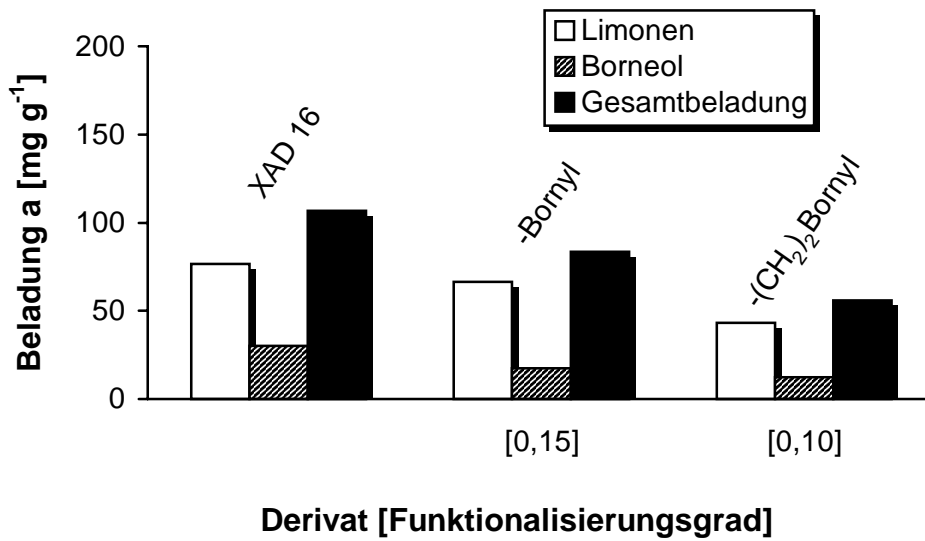


Abb. 2-24: Gemischadsorption von Limonen und Borneol an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)

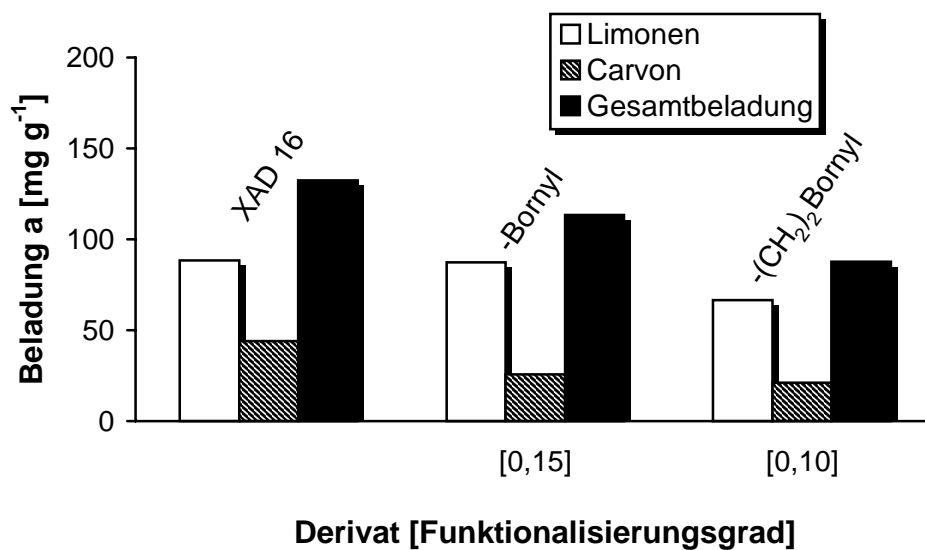


Abb. 2-25: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 4,0$)

mit weiterhin bevorzugter Terpen-Adsorption. Eine Aufschlüsselung dieser Ergebnisse war durch die Berechnung des relativen Beladungskoeffizienten k_a und des Selektivitätskoeffizienten α möglich (Tab. 2-20). Bei beiden Adsorptiv-Systemen wurde mit dem Adsorbens, bei dem das Borneol direkt an das polymere Gerüst geknüpft worden war, die Gesamtbeladung um etwa 20 % verringert und die Selektivität in gleichem Maße zugunsten des Terpens verschoben. Mit dem Adsorbens, bei dem das Borneol über eine Dimethylgruppe an das polymere Gerüst geknüpft worden war, wurde eine nochmals

verminderte Gesamtbeladung festgestellt, wobei hier die erhöhte Terpen-Adsorption weniger stark ausfiel als bei der Adsorption an das ohne Dimethyl-Abstandsgruppierung modifizierte Harz.

Tab. 2-20: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption binärer Terpen-Terpenoid-Gemische an funktionalisiertes Amberlite XAD 16 (Isothermenpunkt $V_{m_A}^{-1} = 4,0$)

Modellmischung	Funktionalität	FG	\bar{M} [g mol ⁻¹]	k_a	α
Limonen-Borneol	XAD 16		104,2	1,00	2,47
	-Bornyl	0,15	126,7	0,78	4,34
	-(CH ₂) ₂ -Bornyl	0,10	122,3	0,52	3,92
Limonen-Carvon	XAD 16		104,2	1,00	2,41
	-Bornyl	0,15	126,7	0,85	3,73
	-(CH ₂) ₂ -Bornyl	0,10	122,3	0,66	3,50

Bei der Verwendung der mit Bornyl-Funktionalitäten modifizierten Adsorbentien konnten also keine gravierenden Unterschiede hinsichtlich der Selektivität und Beladung bei einem Austausch des verwendeten Terpenoids festgestellt werden, so dass mit diesen funktionalisierten PS-DVB-Harzen keine molekulare Erkennung möglich war.

2.2.1.4.2 Adsorption an funktionalisierte PS-DVB-Copolymere

Adsorptionsversuche mit dem binären Gemisch Limonen-Carvon an geringvernetzten PS-DVB-Copolymeren hatten gezeigt (s. Abschnitt 2.2.1.2), dass eine Adsorption auch an Festkörpern ohne ausgeprägte Hohlräumstruktur möglich war. Diese Untersuchungen wurde nun auf chlormethylierte Polystyrene (3 % DVB-Anteil) mit unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden ausgedehnt, die als Ausgangsmaterial zur Darstellung aminomethylierter Polystyrene (s. Abschnitt 2.1.4) und zur Implementierung von Aminosäuren gedient hatten (s. Abschnitt 2.1.7). Dabei zeigte sich am Isothermenpunkt $V_{m_A}^{-1} = 0,5$ zunächst eine starke Erhöhung der Gesamtbeladung mit steigendem Funktionalisierungsgrad, die bei $FG = 0,24$ einen Maximalwert erreichte und zum $FG = 0,56$ wieder stark abfiel (Abb. 2-26). In Relation zum Ausgangsmaterial konnte die Beladung des chlormethylierten Copolymers ($FG = 0,24$) um den Faktor 56,9 gesteigert werden

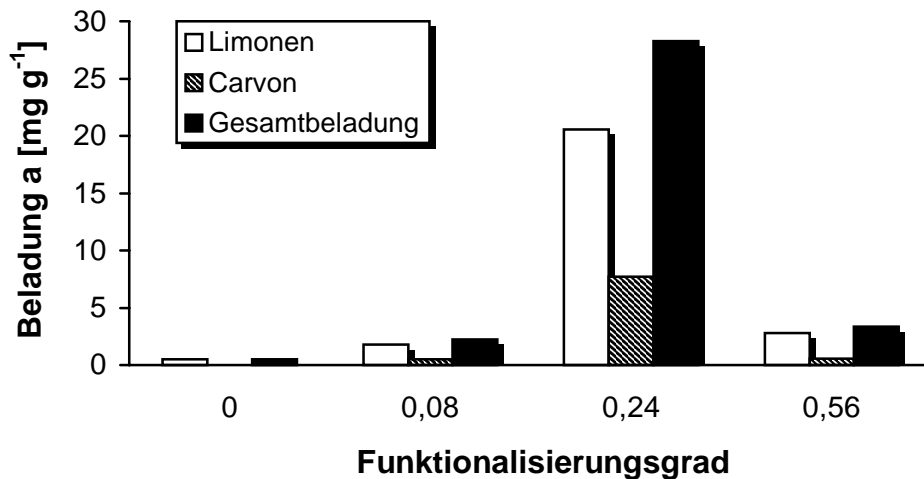


Abb. 2-26: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an chlormethylierte PS-DVB-Copolymere mit unterschiedlichen FG (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,5$)

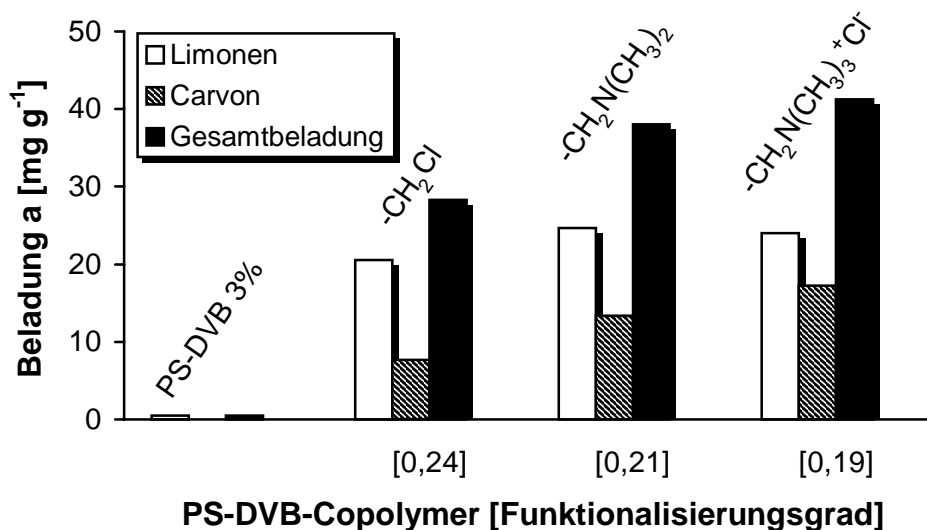


Abb. 2-27: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisierte PS-DVB-Copolymere (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,5$)

(Tab. 2-21). Bei $FG = 0,56$ war die Beladung immerhin noch um den Faktor 6,7 größer. In allen Fällen wurde das Terpen jedoch bevorzugt adsorbiert. Ein Vergleich mit der Selektivität des Ausgangsmaterials war in diesem Fall nicht möglich, da das Adsorptionsvermögen des PS-DVB-Copolymers an diesem Isothermenpunkt so gering war, dass eine Carvon-Beladung nicht festgestellt werden konnte. Zu weiteren Vergleichen wurden die Umsetzungsprodukte des chlormethylierten Copolymers ($FG = 0,24$) herangezogen und mit ihren beiden Ausgangsmaterialien hinsichtlich ihres Adsorptionsvermögens korreliert (Abb. 2-27). Eine

weitere Steigerung der Gesamtbeladung konnte erreicht werden, die dabei bis um den Faktor 83 größer war als die des Ausgangs-Copolymers. Durch die fortschreitende Funktionalisierung scheint also eine zunehmend besser zur Adsorption geeignete Oberfläche auf dem Copolymer zu entstehen. Die mit der Funktionalisierung einhergehende Erhöhung von \bar{M} ist im Vergleich mit der drastischen Veränderung der Gesamtbeladungen nur relativ gering und spielt daher für die Beurteilung dieses Effekts keine Rolle.

Tab. 2-21: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon an funktionalisierte PS-DVB-Copolymere (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,5$)

Funktionalität	FG	\bar{M} [g mol ⁻¹]	k_r	α
PS-DVB-Copolymer (2 % DVB)		104,2	1,00	∞
-CH ₂ Cl	0,08	108,0	4,54	3,93
-CH ₂ Cl	0,25	116,1	56,88	2,94
-CH ₂ N(CH ₃) ₂	0,21	116,1	76,62	2,02
-CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻	0,19	124,6	83,05	1,53
-CH ₂ Cl	0,58	131,9	6,75	5,77

Erneut wies das Anionenaustausch-Derivat in dieser Versuchsreihe den niedrigsten Selektivitätskoeffizienten auf (vergl. Tab. 2-15) und deutete für höhere Funktionalisierungsgrade ähnlich wie sulfonierte Adsorbentien eine Selektivitätsumkehr an.

Eine weitere Funktionalisierungsvariante geringvernetzter Polystyrene hatte sich mit der Implementierung spacer-gebundener Funktionalitäten beschäftigt (s. Abschnitt 2.1.6), um eine für Adsorptive bessere Erreichbarkeit der untersuchten funktionellen Gruppe zu gewährleisten. Das Endprodukt dieser Reaktionssequenz, ein über eine C₆-Abstandsgruppierung mit dem polymeren Gerüst verknüpfter Alkohol (FG = 0,16) wurde am Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,5$ als Adsorbens für alle drei binären Modellmischungen eingesetzt (Abb. 2-28). Bei Vergleich mit dem nochmals in das Diagramm aufgenommenen nicht-funktionalisierten Copolymer PS-DVB 3% wurde anhand des Adsorptiv-Gemisches Limonen-Carvon deutlich, dass die Adsorptionsfähigkeit und damit die Gesamtbeladung erst durch die Funktionalisierung wiederum stark anstieg. Insgesamt waren die für dieses binäre Gemisch hier erreichten Gesamtbeladungen jedoch wesentlich kleiner als die für aminomethylierte Copolymere (Abb. 2-27), was einen Zusammenhang zwischen der

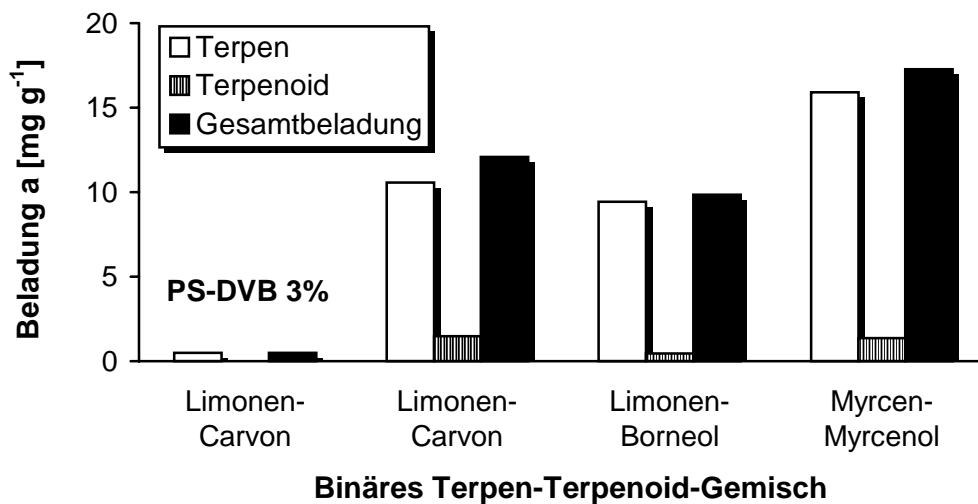


Abb. 2-28: Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Gemische an ein spacer-funktionalisiertes PS-DVB-Copolymer (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,5$)

geometrischen Form der funktionellen Gruppe und den Adsorptionseigenschaften indiziert. Dies zeigt sich auch beim Vergleich mit den in Abschnitt 2.2.1.2.1 erzielten Ergebnissen, als die Adsorption der drei Modellmischungen an Amberlite XAD 16 untersucht worden war. Während mit der Modellmischung Limonen-Carvon bei Adsorption an Amberlite XAD 16 jeweils höhere Gesamtbeladungen als bei Adsorption von Myrcen-Myrcenol erreicht wurden, führte die Verwendung des spacer-funktionalisierten Copolymers zu einer höheren Gesamtbeladung des sterisch verwandten azyklischen Gemisches Myrcen-Myrcenol. Insgesamt konnte jedoch auch mit diesen Funktionalitäten keine Selektivitätsumkehr in Richtung auf eine bevorzugte Terpenoid-Adsorption erreicht werden.

2.2.1.5 Adsorption an sulfonierte PS-DVB-Adsorbentien

Beim Screening funktionalisierter PS-DVB-Harze (s. Abschnitt 2.2.1.4) zeigten sulfonierte Adsorbentien für die Modellmischung Limonen-Carvon als einzige eine Selektivitätsumkehr gegenüber dem Ausgangsmaterial mit einer nun bevorzugten Terpenoid-Adsorption. Eine nähere Untersuchung dieser Funktionalität war notwendig, um etwaige Unterschiede zu den auf derselben Funktionalisierung basierenden starken Kationenaustausch-Harzen herauszuarbeiten.

Zu diesem Zweck wurden die Adsorptionseigenschaften von vier kommerziell erhältlichen, auf Sulfonsäuregruppen basierenden, starken Kationenaustauschern mit denen dreier

Tab. 2-22: Physikalische Eigenschaften der verwendeten starken Kationenaustauscher (Hp: hochporös, Mp: makroporös, Mr: makroretikulär), Partikelgröße: 16-50 mesh

Bezeichnung	Matrix	DVB-Anteil	Ionische Form	Feuchtigkeit [%]	Austauschkapazität	
		[%]			[mmol L ⁻¹]	[mmol g ⁻¹]
Amberlite 200	Mr	20	Na	48	1,7	4,2
Amberlyst 15	Mr	0	H	<1	2,8	4,7
Diaion HPK 25	Hp	0	Na	42	1,8	3,9
Dowex 650C	Mp	0	H	48	1,9	4,6

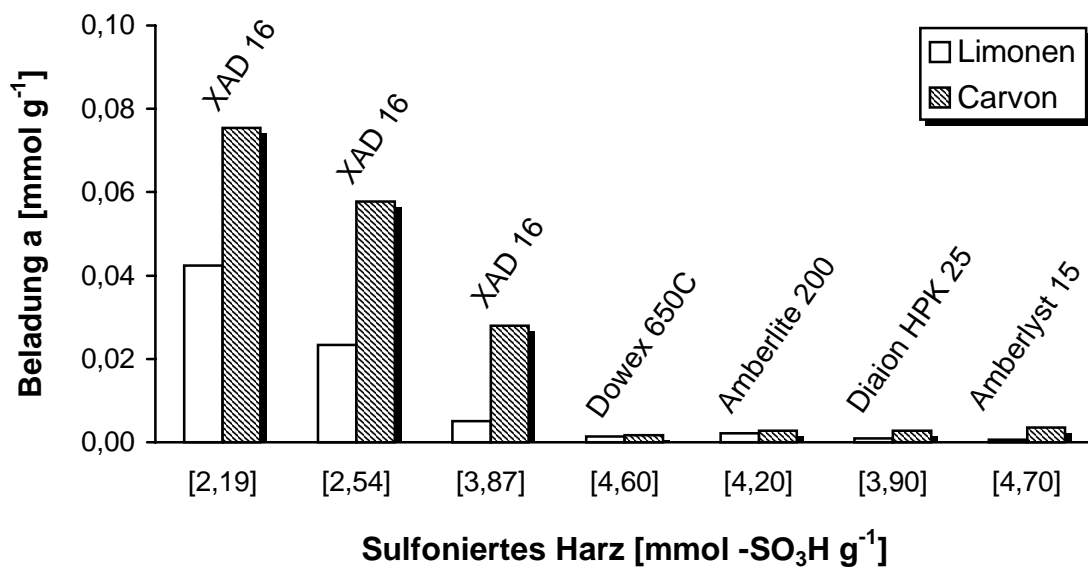


Abb. 2-29: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an sulfoniertes XAD 16 und starke Kationenaustauscher (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,25$)

sulfonierter Amberlite XAD 16 unterschiedlichen Funktionalisierungsgrades anhand der Modellmischung Limonen-Carvon verglichen. Als Auswahlkriterium für die Harze diente die vom Hersteller beschriebene Matrix, da sich die Austauschkapazitäten dieser Materialien kaum unterscheiden. Weiterhin wurde mit Amberlite 200 das Kationenaustausch-Harz mit dem größten Anteil an Quervernetzung (Tab. 2-22) berücksichtigt. Es wurde deutlich, dass alle starken Kationenaustausch-Harze wesentlich schlechtere Adsorptionseigenschaften als sulfoniertes Amberlite XAD 16 besaßen (Abb. 2-29), da sie bei gleicher Selektivität viel geringere Beladungen aufwiesen. Die Gesamtbeladungen der sulfonierten Adsorbentien verringerten sich zwar ebenfalls mit steigendem Funktionalisierungsgrad, jedoch lag die Beladung des sulfonierten PS-DVB-Harzes mit dem höchsten Funktionalisierungsgrad (0,59) überproportional über der des Diaion HPK 25 mit vergleichbarer Austauschkapazität, die hier

als Index für vorhandene Sulfonsäure-Gruppen diene. Selbst mit Amberlyst 15, das mit 20 %-DVB-Anteil der Struktur des Amberlite XAD 16 noch am nächsten kam, konnte keine signifikante Erhöhung der Beladung erreicht werden.

Zusammenfassend läßt sich daraus schließen, dass bei sulfoniertem Amberlite XAD 16 und starken Kationenaustauschern unterschiedliche polymere Strukturen vorliegen, die sich stark auf die Adsorptionsfähigkeit des betrachteten Materials auswirken.

2.2.1.5.1 Einfluss des Funktionalisierungsgrades auf Selektivität und Beladung

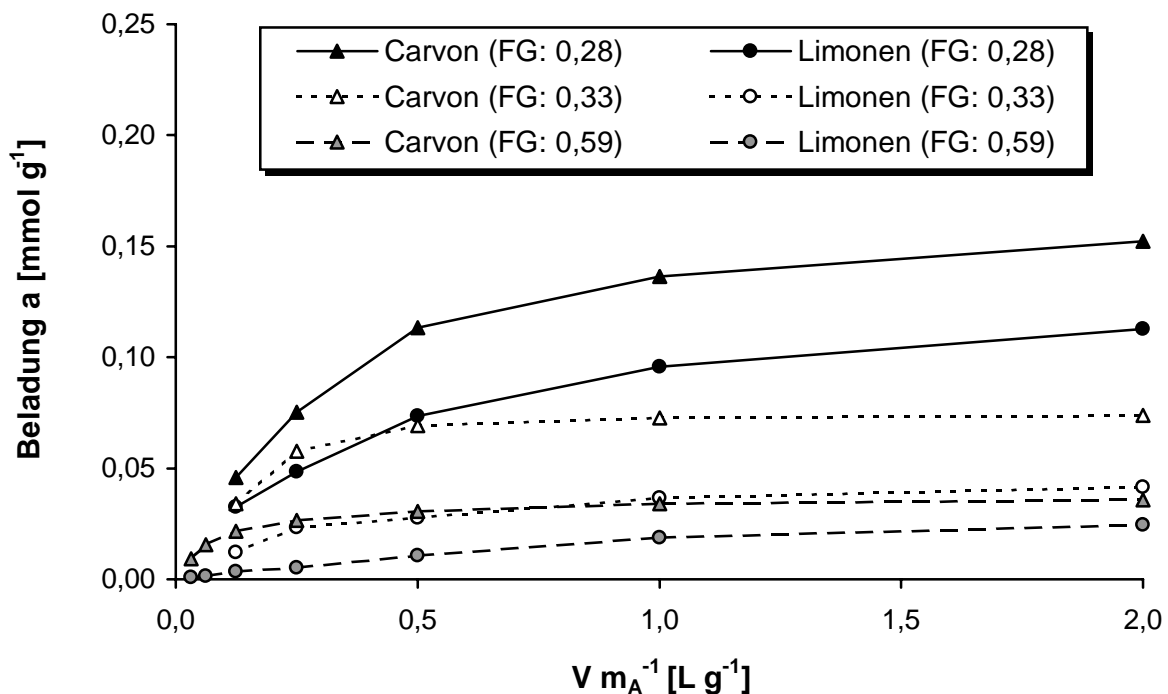


Abb. 2-30: Gemischadsorptionsisotherme von Limonen und Carvon an sulfonierte XAD 16 unterschiedlichen Funktionalisierungsgrades

Die Sulfonierung von PS-DVB-Adsorbentien führte bei Variation der Reaktionsparameter zu Harzen mit unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden (s. Abschnitt 2.1.5.1). Gegenüber dem Ausgangsmaterial wurde bei Adsorptionsversuchen ein starker Rückgang der Gesamtbeladung bei steigendem Funktionalisierungsgrad festgestellt. Durch die Bestimmung von Adsorptionsisothermen für drei ausgewählte sulfonierte Amberlite XAD 16 unterschiedlichen Funktionalisierungsgrades wurde die Abnahme der Beladung näher untersucht (Abb. 2-30).

Die Isothermen zeigten dabei über einen weiten Bereich des Lösungsmittelvolumen-Adsorbensmasse-Verhältnisses $V m_A^{-1}$ die bereits an einzelnen Isothermenpunkten festgestellten Abnahmen der Beladung mit dem Carvon als jeweils bevorzugtem Adsorptiv. Mit zunehmender Funktionalisierung des sulfonierten Adsorbens verringerte sich neben der Beladung auch die Steigung der Isothermen, so dass z. B. am Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 2,0$ nur noch 0,036 mmol Carvon und 0,025 mmol Limonen g^{-1} an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,59) adsorbiert wurden. Im Vergleich dazu wurden an Amberlite XAD 16 am gleichen Isothermenpunkt 0,716 mmol Limonen und 0,414 mmol Carvon adsorbiert (Abb. 2-10), was einer zwanzigfach höheren Beladung des Ausgangsmaterials bei allerdings umgekehrter Selektivität entsprach. Die mit sulfonierten Adsorbentien erreichte Selektivität geht also stark zu Lasten der Beladung.

2.2.1.5.2 Einfluss des pH-Wertes auf die Wiederfindung

Ionenaustausch-Harze finden neben ihrer namensgebenden Eigenschaft auch eine breite Anwendung als Katalysatoren in wässrigen und nichtwässrigen Systemen, wobei ihr Gebrauch lediglich durch beschränkte thermische und mechanische Beständigkeit limitiert wird [40].

Das Auftreten zusätzlicher Peaks in den GC-Chromatogrammen der Desorptionslösungen bei der Verwendung sulfonierter Adsorbentien legte den Schluß nahe, dass durch Abgabe von Protonen in die Lösung säurekatalysierte Reaktionen an den Adsorptiven stattgefunden hatten. Um dieses Problem zu untersuchen, wurde die Adsorptionsisotherme des sulfonierten XAD 16 (FG = 0,75) jeweils für die Gegenionen H^+ und Na^+ bei gleichzeitiger pH-Wert-Messung an jedem Isothermenpunkt bestimmt.

Dabei wurde mit dem Gegenion H^+ schon bei der geringsten verwendeten Adsorbensmasse von 100 mg in 100 mL Lösung ($V m_A^{-1} = 1,0$) der pH der Adsorptionslösung auf 3,6 abgesenkt. Am Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,03125$ lag bei 640 mg sulfoniertem Adsorbens in 20 mL Lösung der pH nur noch bei 2,2 (Abb. 2-31). Bei diesen Bedingungen und unter Einbeziehung der zur Gleichgewichtseinstellung nötigen Schüttelzeit von 16 h sind säurekatalysierte Hydroxylierungen, Isomerisierungen sowie Racemisierungen [58] des Limonens möglich. Daraus resultierte ein durch die Produkte der Nebenreaktionen verfälschter Verlauf der Limonen-Isotherme.

Bei der Bestimmung der Adsorptionsisotherme unter Einsatz des gleichen sulfonierten Adsorbens mit dem Gegenion Na^+ zeigte sich hingegen, dass der pH-Wert mit 7,6 ($V m_A^{-1} =$

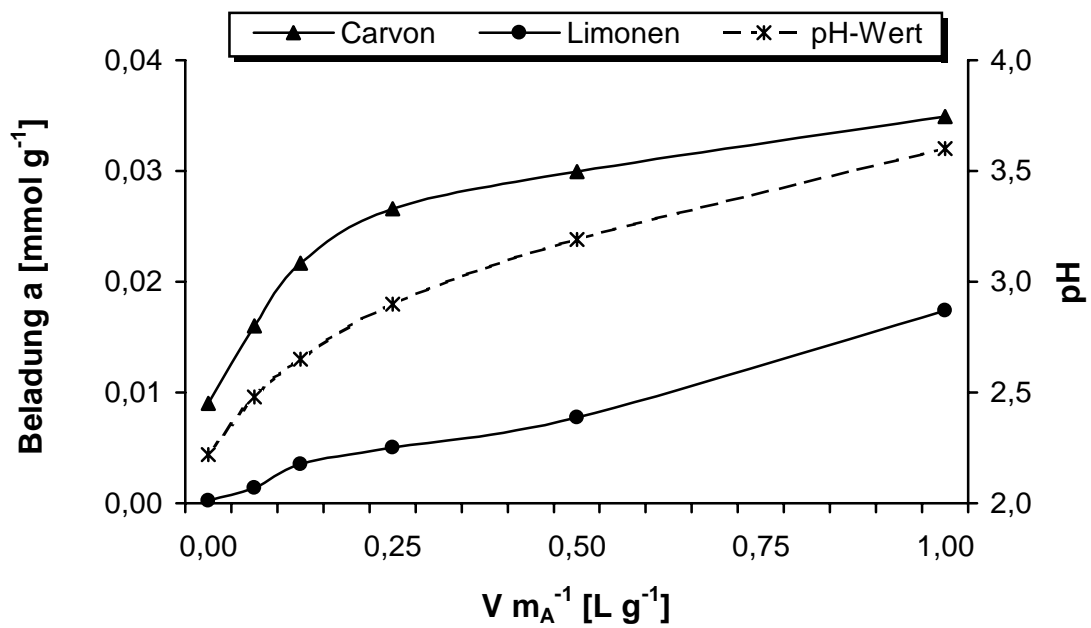


Abb. 2-31: Einfluss des pH-Wertes auf die Gemischadsorption von Limonen und Carvon an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75, Gegenion H^+)

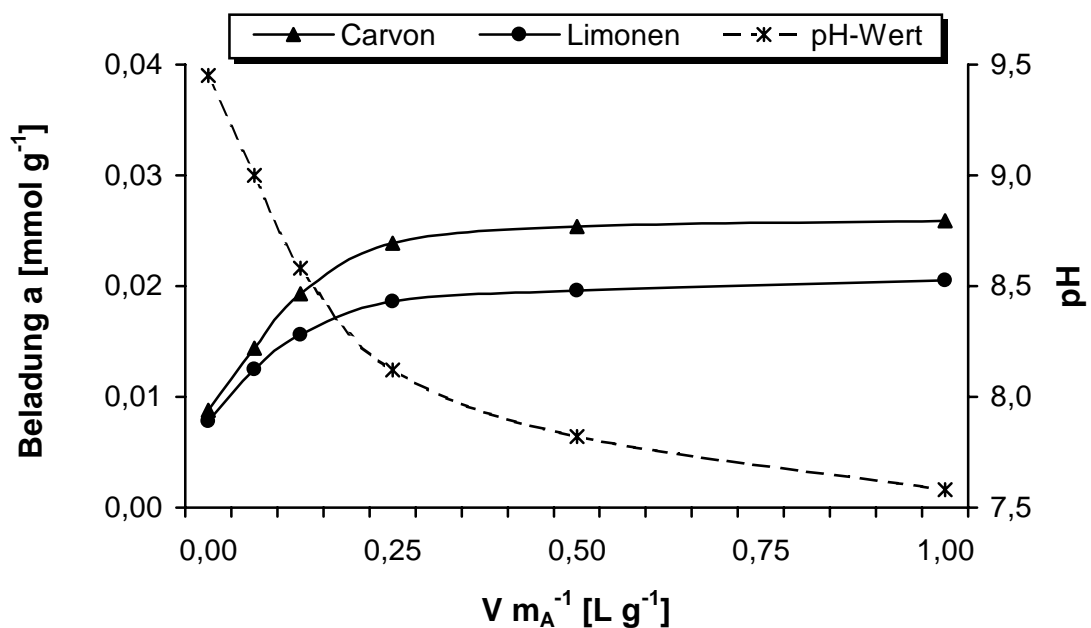


Abb. 2-32: Einfluss des pH-Wertes auf die Gemischadsorption von Limonen und Carvon an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75, Gegenion Na^+)

1,0) bis 9,5 ($V m_A^{-1} = 0,03125$) bei Abgabe dieses Ions in die wässrige Lösung nur leicht im alkalischen Bereich lag (Abb. 2-32). Basenkatalysierte Reaktionen am Limonen sind unter diesen Bedingungen nicht zu erwarten [58]. Degradationsprodukte des Limonens konnten

gaschromatographisch nicht nachgewiesen werden. Der Wechsel zum Gegenion Na^+ bedeutete für den Verlauf der Carvon-Adsorptionsisotherme eine Verringerung der Beladung von $0,0349$ auf $0,0259 \text{ mmol g}^{-1}$, was durch eine nun erhöhte und nicht durch Nebenreaktionen beeinflusste Limonen-Adsorption verursacht wurde. Trotzdem blieb das Terpenoid an jedem Isothermenpunkt weiterhin das bevorzugte Adsorptiv.

2.2.1.5.3 Lösungsmittelleffekte

Bei Adsorptionsversuchen aus wässriger Lösung konnte wegen des Gebrauchs methanolischer Stammlösungen und der notwendigen Konditionierung der Adsorbentien [12] auf einen mindestens 2 %igen Methanol-Gehalt nicht verzichtet werden. Da die Beladungen der sulfonierten Adsorbentien sich im Vergleich zum Ausgangsmaterial drastisch verringerten, musste auf kleinere Lösungsmittelvolumen-Adsorbensmasse-Verhältnisse zurückgegriffen werden, was in erster Linie durch die Erhöhung der eingesetzten Adsorbensmasse erreicht wurde, zu deren Konditionierung die ursprünglich genutzte MeOH-Menge kaum noch ausreichend war. Um zu kontrollieren, ob eine Erhöhung des MeOH-Gehalts sich auf die Wiederfindung auswirken würde, wurde dazu der Anteil des organischen Lösungsmittels sukzessive auf 25 Vol-% erhöht und die Beladung des Adsorbens anhand der Modellmischung Limonen-Carvon untersucht (Abb. 2-33).

Mit zunehmenden MeOH-Gehalten konnte eine Verringerung der Gesamtbeladung beobachtet werden, was beim Übergang von 2 auf 25 Vol-% MeOH insgesamt zu einer

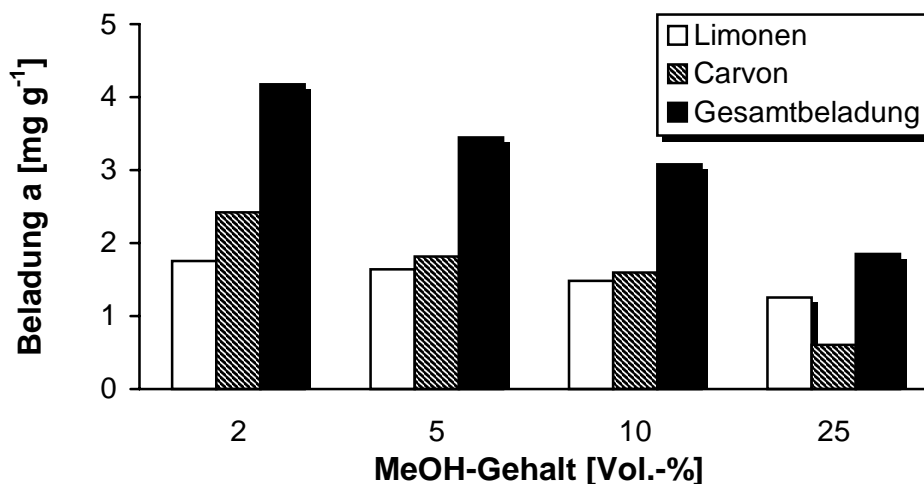


Abb. 2-33: Lösungsmittelleffekt bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75; Isothermenpunkt $V_{m_A}^{-1} = 0,25$)

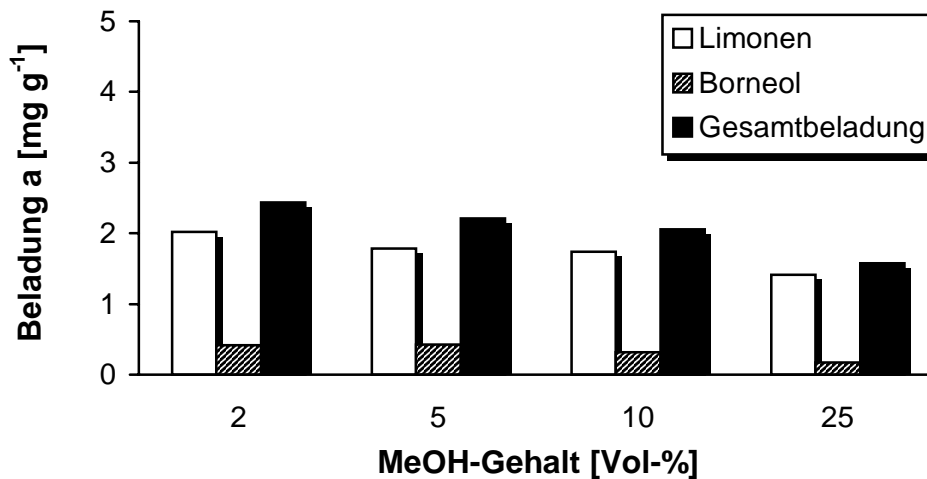


Abb. 2-34: Lösungsmittelleffekt bei Gemischadsorption von Limonen und Borneol an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75; Isothermenpunkt $V_{m_A}^{-1} = 0,25$)

Halbierung der Beladung führte. Die bevorzugte Carvon-Adsorption konnte nur bis zu einem MeOH-Gehalt von 10 Vol-% aufrecht erhalten werden, bei 25 Vol-% zeigte sich bereits wieder die mit dem Ausgangsmaterial ursprünglich detektierte Selektivität.

Bei der Untersuchung des Lösungsmittel-Einflusses auf die Adsorption der Modellmischung Limonen-Borneol zeigten sich ähnliche Effekte (Abb. 2-34). Die bei 2 Vol-% MeOH-Gehalt erreichte Gesamtbeladung reduzierte sich hier um 35 % und die bereits vorhandene Terpen-Selektivität vergrößerte sich noch.

Damit wurde eine starke Abhängigkeit der Selektivität und Beladung vom Lösungsmittel deutlich. Bereits geringe Mengen des hinzugefügten polaren organischen Lösungsmittels steigerten die Löslichkeit der Adsorptive und führten zu verringerten Gesamtbeladungen. Dieser Effekt scheint sich auf die besser löslichen Terpenoide stärker auszuwirken, denn die bei der Modellmischung Limonen-Carvon erreichte gewünschte Selektivität wurde mit steigendem MeOH-Gehalt wieder zunichte gemacht.

2.2.1.5.4 Aussalzeffekte

Aussalzeffekte bei Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen an Amberlite XAD 16 hatten zu einer Erhöhung der Gesamtbeladung um 28 % (Limonen-Carvon) bzw. 22 % (Limonen-Borneol) und einer erhöhten Terpenoid-Adsorption geführt (s. Abschnitt 2.2.1.2.1). Unter Aussalzbedingungen sollte daher bei Adsorption von Limonen und Carvon

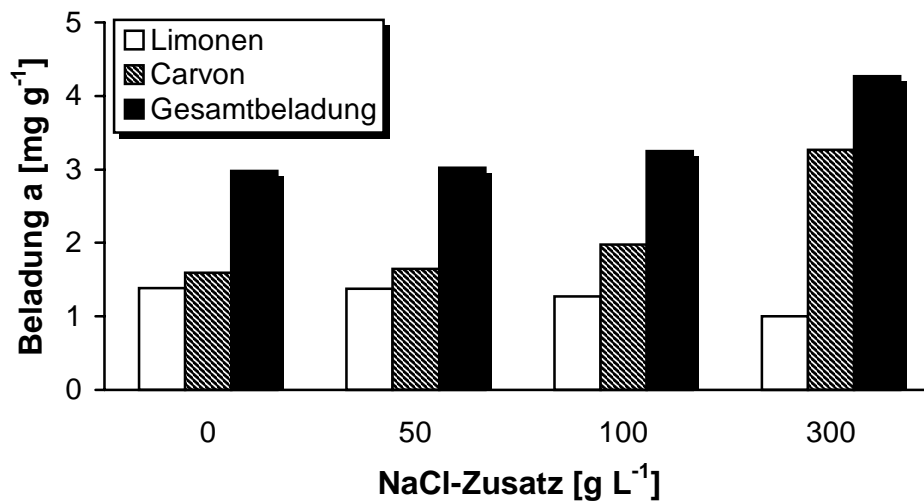


Abb. 2-35: Aussalzeffekt bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75)

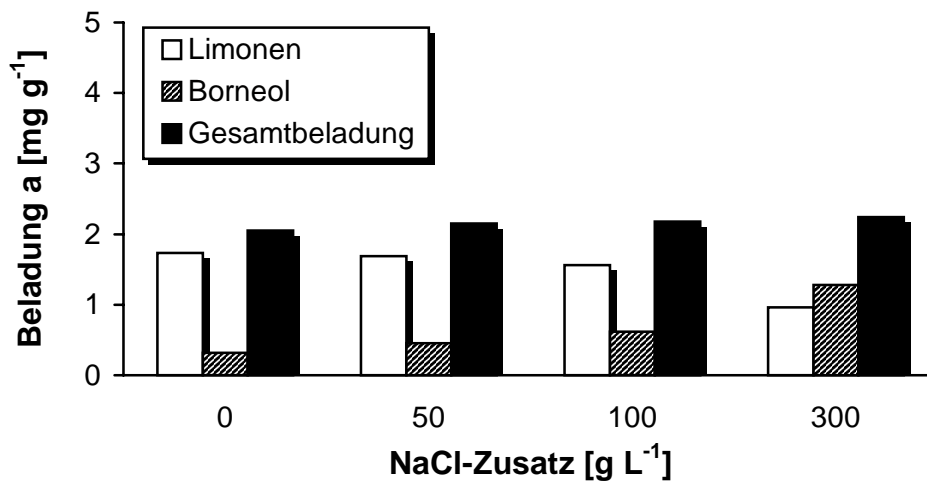


Abb. 2-36: Aussalzeffekt bei Gemischadsorption von Limonen und Borneol an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75)

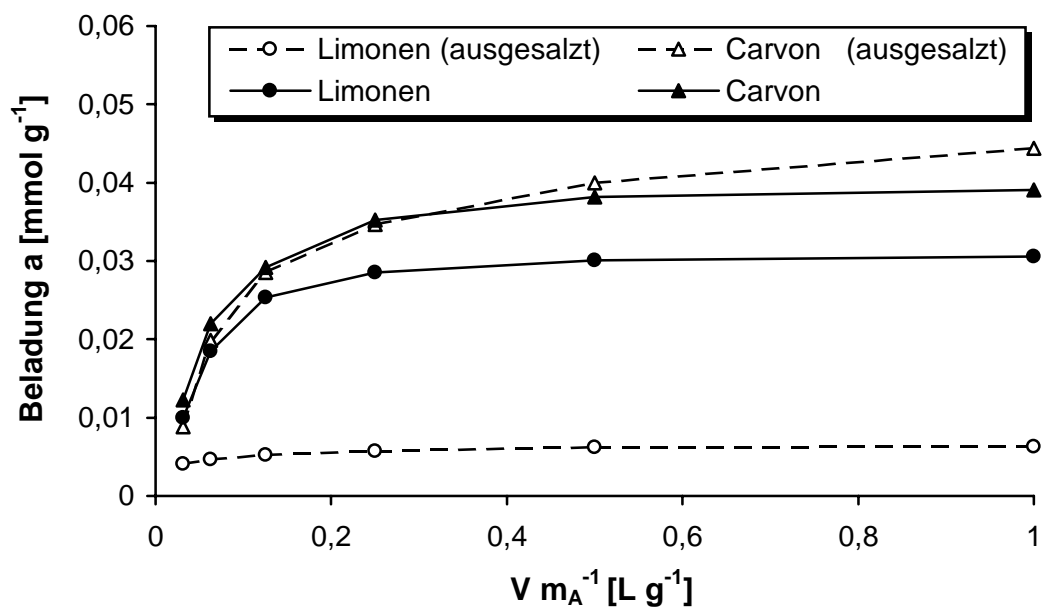
an sulfoniertem XAD 16 die Terpenoid-Selektivität noch gesteigert werden können. Erneut wurden verschiedene Mengen NaCl zur Adsorptionslösung hinzugefügt und die Beladungen der Adsorptive bestimmt. Die Gesamtbeladungen konnten nochmals gesteigert und eine zunehmende Carvon-Selektivität mit erhöhten Salz-Konzentrationen beobachtet werden (Abb. 2-35). Durch Berechnung des relativen Beladungskoeffizienten und des Selektivitätskoeffizienten (Tab. 2-23) wird deutlich, dass die Gesamtbeladung dabei sogar um 62 % bei 300 g NaCl pro Liter gesteigert wurde, während die Selektivität für das Carvon sich von 0,92 auf 0,34 verbesserte.

Tab. 2-23: Beladung und Selektivität bei Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Gemische an sulfoniertes Amberlite XAD 16 (FG = 0,75) unter Aussalzbedingungen

Modellmischung	NaCl-Zusatz [g L ⁻¹]	k _a	α
Limonen-Carvon	0	1,00	0,96
	50	1,02	0,93
	100	1,09	0,71
	300	1,44	0,34
Limonen-Borneol	0	1,00	6,20
	50	1,05	4,20
	100	1,06	2,87
	300	1,09	0,85

Bei der Untersuchung des Aussalzeffekts auf die Adsorption der Modellmischung Limonen-Borneol zeigten sich weit kleinere Auswirkungen (Abb. 2-36). Insgesamt wurde die Gesamteladung bei 300 g NaCl pro Liter nur um 9 % angehoben (Tab. 2-23). Wie bereits beim Ausgangsmaterial XAD 16 beobachtet, wurde unter diesen Bedingungen die Selektivität ebenfalls zugunsten einer bevorzugten Terpenoid-Adsorption umgekehrt.

Die am Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,25$ festgestellte gesteigerte Carvon-Selektivität des

**Abb. 2-37:** Gemischadsorptionsisothermen von Limonen und Carvon an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75) ohne und mit 300 g NaCl-Zusatz

sulfonierten Adsorbens unter Aussalzbedingungen wurde über einen weiten Bereich des Lösungsmittelvolumen-Adsorbensmasse-Verhältnisses variiert und als Isotherme aufgetragen. Die Selektivitätssteigerung durch Aussalzen konnte damit für den gesamten Bereich verifiziert werden (Abb. 2-37).

2.2.1.5.5 Kinetik des sulfonierten XAD 16

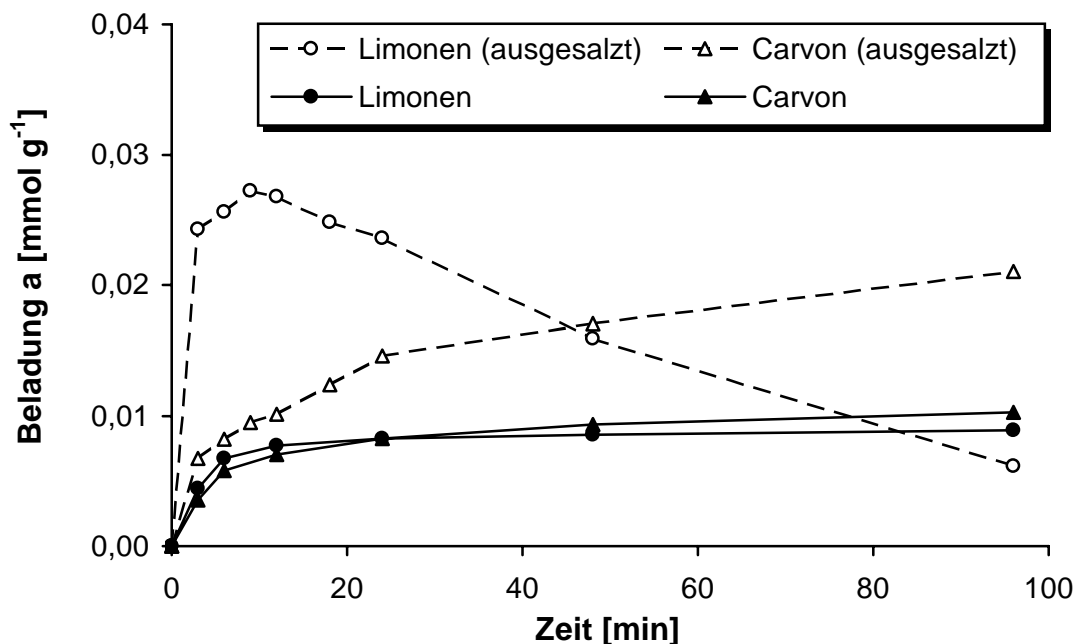


Abb. 2-38: Kinetik der Gemischadsorption von Limonen und Carvon an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75) mit und ohne NaCl-Zusatz

Dem Stoffübergang aus der Lösung an die Adsorptionszentren der inneren Feststoffoberfläche stehen Transportwiderstände an der Porenöffnung und im –inneren entgegen, deren Art und Größe die zur Gleichgewichtseinstellung erforderliche Zeit bestimmen. Die Kenntnis der Adsorptionskinetik bildet gemeinsam mit den Gleichgewichtsdaten die Grundlage sowohl für die Bemessung der Kontaktzeit in Batchreaktoren als auch für die Berechnung sich zeitlich und örtlich verändernder Adsorptionsfronten in kontinuierlich durchströmten Festbettadsorbent [64].

Wegen der bei der Modellmischung Limonen-Carvon erreichten Selektivitätsumkehr wurde die Kinetik der Gemischadsorption an sulfoniertes Adsorbens (FG = 0,75) sowohl ohne als auch mit Salzzugabe überprüft (Abb. 2-38). Dabei waren ohne Salzzusatz zwei Drittel der im Gleichgewicht adsorbierten Menge bereits nach 5 min auf dem Polymer adsorbiert. Die

Limonen-Adsorption wurde zunächst bevorzugt und erst nach 24 min wechselte die Präferenz zum thermodynamisch begünstigten Adsorptiv Carvon. Durch Hinzufügen von 300 g NaCl pro Liter Adsorptionslösung wurde dieser Effekt noch verstärkt. Die Gesamtbeladung stieg zunächst um den Faktor drei mit dem Limonen als bevorzugtem Adsorptiv in den ersten 45 min der Batch-Adsorption. Nach Ablauf dieser kinetisch kontrollierten Adsorption trat erneut eine Selektivitätsumkehr auf und führte zu einer nun thermodynamisch begünstigten Carvon-Adsorption. Damit wurde deutlich, dass der Wechsel der Selektivität aus thermodynamischen Gründen zustande gekommen war.

2.2.1.6 Teilzusammenfassung

Bei der Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen aus wässriger Lösung an Adsorbentien auf PS-DVB-Basis wurde das Terpen jeweils bevorzugt adsorbiert. Der Wechsel zum etwas polarerem Adsorbens auf PMMA-Basis führte lediglich zu einer Verringerung der Gesamtbeladung, aber zu keiner signifikanten Änderung der Selektivität. In salzhaltigen Adsorptionslösungen konnten die Wiederfindungen der Adsorptive insgesamt um 22-29 % verbessert werden. Eine Selektivitätsumkehr mit einer bevorzugten Terpenoid-Adsorption wurde für das binäre Gemisch Limonen-Borneol bei Adsorption an Amberlite XAD 16 unter 300 g NaCl-Zusatz erreicht.

Beim Screening von 19 verschiedenen an Amberlite XAD 16 und Lewatit OC 1062 gebundenen Funktionalitäten konnte mit sulfonierten Harzen bei Verwendung der Modellmischung Limonen-Carvon unter starker Abnahme der Beladung das Terpenoid bevorzugt adsorbiert werden. Mit zunehmender Funktionalisierung verringerte sich auch die Gesamtbeladung, jedoch wurde das Adsorptionsvermögen kommerziell erhältlicher starker Kationenaustauscher weit übertroffen. Es zeigte sich, dass diese Adsorbentien mit dem Gegenion H^+ katalytisch aktiv waren und Nebenreaktionen am Limonen hervorriefen. Durch die Verwendung des Gegenions Na^+ konnte dies verhindert werden. Unter Aussalzbedingungen konnten bei Adsorption der Modellmischung Limonen-Carvon die Selektivität und die Beladung nochmals gesteigert werden. Bedingung dafür war jedoch ein möglichst geringer MeOH-Gehalt.

Bei kinetischen Untersuchungen der sulfonierten Adsorbentien wurde deutlich, dass Carvon nur das thermodynamisch bevorzugte und Limonen weiterhin das kinetisch bevorzugte Adsorptiv war.

Für das binäre Gemisch Limonen-Borneol wurden bei Adsorption an sulfonierte Adsorbentien zwar ebenfalls verringerte Gesamtbeladungen festgestellt, die Selektivität wurde mit diesen Adsorbentien aber nicht beeinflusst.

Die Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen aus wässriger Lösung war auch an geringvernetzten Copolymeren auf PS-DVB-Basis möglich, wobei erneut das Terpen bevorzugt adsorbiert wurde. Durch zunehmende Funktionalisierung der Copolymere konnte das geringe Adsorptionsvermögen dieser Feststoffe bis um den Faktor 83 gesteigert werden. Eine verbesserte Selektivität für das Terpenoid im Vergleich zum Ausgangsmaterial deutete eine zum Anionenaustausch befähigte funktionelle Gruppe ($FG = 0,19$) an.

Eine geplante *in situ* Produktadsorption der Terpen-Biotransformation aus wässriger Lösung war mit diesen Ergebnissen somit zunächst nicht möglich, da hohe Salzfrachten, wie sie zur Selektivitätsumkehr bei der Modellmischung Limonen-Borneol benötigt wurden, für eine praktische Anwendung nicht akzeptabel sind. Die bevorzugte Carvon-Adsorption bei Einsatz sulfonierter Adsorbentien kann hingegen wegen ihrer rein thermodynamischen Natur in dynamischen Prozessen nicht genutzt werden.

2.2.2 Adsorption aus organischer Phase

2.2.2.1 Batch-Versuche

In wässriger Lösung wurde durch die Implementierung zusätzlicher Funktionalitäten in jedem Fall das Adsorptionsverhalten hochvernetzter Adsorbentien und geringvernetzter Copolymere auf PS-DVB-Basis verändert, was zu veränderten Selektivitäten und Beladungen geführt hatte (s. Abschnitt 2.2.1.3). Eine Korrelation dieser Größen mit den eingeführten funktionellen Gruppen und deren Funktionalisierungsgrad war jedoch nicht möglich, da offensichtlich auch andere Parameter des betrachteten Adsorptionssystems eine entscheidende Rolle spielten. Dies zeigten die Ergebnisse von Aussalz- (s. Abschnitte 2.2.1.2.1 und 2.2.1.4.4) und Lösungsmittelleffekten (s. Abschnitt 2.2.1.4.3).

Daher wurde nun zunächst der Einfluss des Wasser durch einen Wechsel zum organischen Lösungsmittel zurückgedrängt und in Batch-Versuchen untersucht. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde auf die bereits in wässriger Lösung verwendeten Modellmischungen zurückgegriffen, wobei nun mit dem in wässriger Lösung zu flüchtigem α -Pinen der ursprüngliche Precursor des Borneols eingesetzt wurde. Alle anderen Parameter entsprachen den bereits in Wasser verwendeten. Im Unterschied zu den Untersuchungen in wässriger Lösung wurde die Desorptionsrate und zusätzlich der Überstand in der Lösung bestimmt, um eine Massenbilanz aufstellen zu können.

2.2.2.1.1 Einfluss des Lösungsmittels

Die ursprüngliche Intention, durch die Implementierung polarer Funktionalitäten zusätzliche chemische Wechselwirkungen zum polarereren der beiden Adsorptive zu ermöglichen, wurde zunächst beibehalten. Inwieweit ein polares Lösungsmittel diese Wechselwirkungen aber beeinträchtigen kann, wurde durch ein sukzessives Absenken der Lösungsmittel-Polarität untersucht.

Als Auswahlkriterium für die Lösungsmittel-Polarität dienten die von *Reichardt et al.* [70] mittels solvatochromer Farbstoffe empirisch ermittelten $E_T(30)$ -Werte [kcal mol^{-1}], nach denen Wasser als polarstem Lösungsmittel ein Wert von 63,0 (dimensionslos $E_T^N = 1,000$) zukommt. Es wurde nun durch das polare organische Lösungsmittel Methanol ($E_T(30) = 55,4$; $E_T^N = 0,762$), das mittelpolare Acetonitril ($E_T(30) = 45,6$; $E_T^N = 0,460$) und das unpolare *n*-Hexan ($E_T(30) = 31,0$; $E_T^N = 0,009$) ersetzt.

Dazu wurde zunächst das nach Aluminiumoxid [71] polarste Adsorbens Kieselgel [72] verwendet, um die Adsorptionsverhältnisse komplett umzukehren und Vergleiche mit den funktionalisierten PS-DVB-Harzen zu ermöglichen. Dies geschah vor dem Hintergrund, dass die gute Adsorbierbarkeit der Terpene aus wässriger Lösung auf ihrer geringen Löslichkeit beruhte. Diese sollte in organischer Lösung wesentlich höher liegen, was Versuche bei steigenden Methanol-Gehalten in wässriger Lösung durch verringerte Terpen-Beladungen bereits belegt hatten (s. Abschnitt 2.2.1.4.3). Eine ähnlich gute Adsorbierbarkeit sollte daher nur durch Einsatz einer größeren Menge Adsorbens erreicht werden. Aus diesem Grund wurde die Adsorption der Modellmischung α -Pinen-Borneol an Kieselgel 60 aus den genannten Lösungsmitteln am Isothermenpunkt $V_{m_A}^{-1} = 0,0625$ (50 mL Adsorptionslösung, 800 mg Adsorbens) untersucht (Abb. 2-39).

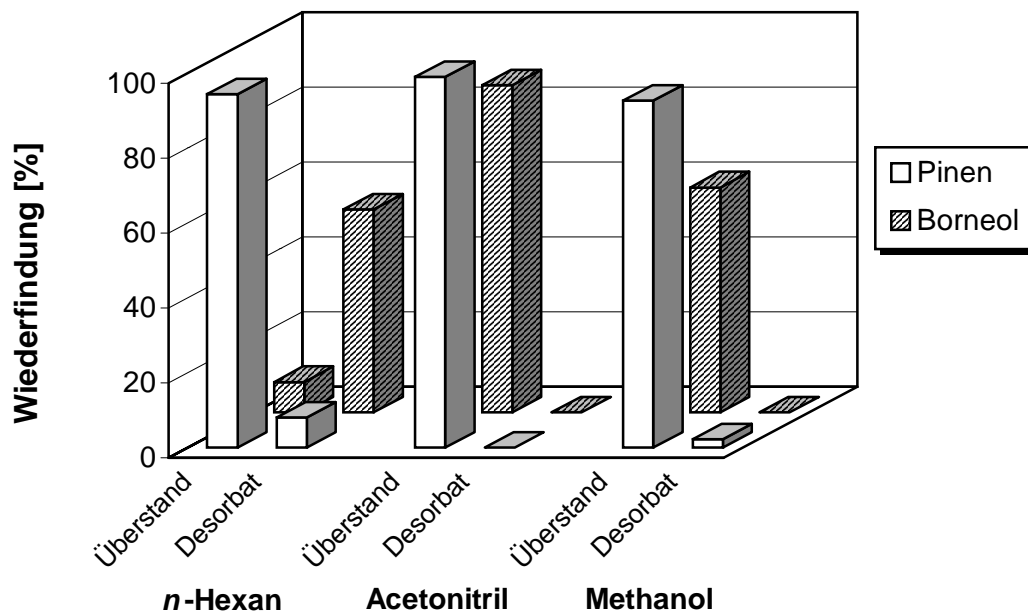


Abb. 2-39: Gemischadsorption von α -Pinen und Borneol an Kieselgel 60 aus verschiedenen Lösungsmitteln (Isothermenpunkt $V_{m_A}^{-1} = 0,0625$)

Aus Methanol wurde α -Pinen nur zu 2 % an Kieselgel 60 adsorbiert, während sich der Rest im Überstand wiederfand. Borneol konnte im Desorbat nicht nachgewiesen werden, wurde aber auch im Überstand nur zu 60 % wiedergefunden. Damit konnten 40 % des Terpenoids nicht vom ohne Einstellung der Aktivität verwendeten Kieselgel 60 desorbiert werden. Bei Verwendung von Acetonitril konnte keine nennenswerte Adsorption festgestellt werden, da beide Adsorptive fast vollständig im Überstand nachgewiesen wurden. Aus *n*-Hexan hingegen wurde eine bevorzugte Borneol-Adsorption festgestellt. 54 % des Borneols wurden neben 1,7 % seines Kohlenwasserstoff-Precursors im Desorbat wiedergefunden. Während

jedoch die Massenbilanz des α -Pinen mit 98 % Wiederfindung im Überstand vollständig war, wurden bei 8 % Wiederfindung des Borneols im Überstand und 54 % im Desorbat 38 % des Terpenoids nicht desorbiert.

Insgesamt zeigt sich damit eine deutliche Abhängigkeit des Adsorptionsprozesses vom Lösungsmittel. Während im polaren Medium die Adsorption des unpolaren Adsorptivs an das unpolare PS-DVB-Harz begünstigt ist, kann bei kompletter Umkehrung der Verhältnisse durch Verwendung eines polaren Adsorbens im unpolaren Medium das polarere Adsorptiv bevorzugt adsorbiert werden.

2.2.2.1.2 Ausgewählte Derivate im Screening

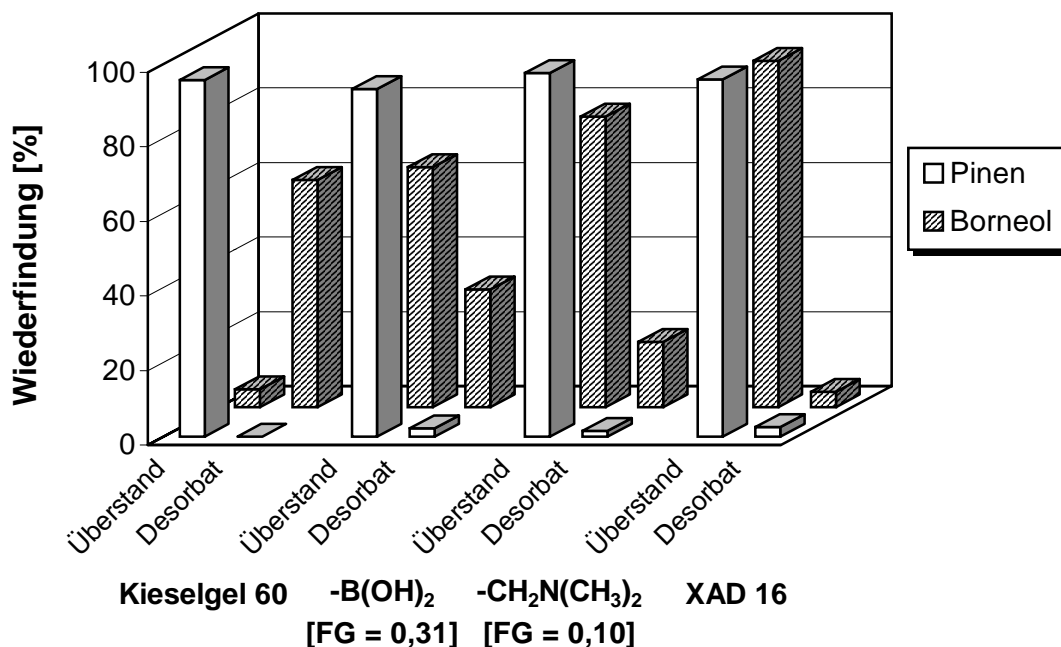


Abb. 2-40: Gemischadsorption von α -Pinen und Borneol an verschiedenen Adsorbentien aus *n*-Hexan (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,125$)

Im folgenden war zu klären, ob die mit Kieselgel 60 im unpolaren Lösungsmittel *n*-Hexan detektierte Selektivität auch mit funktionalisierten PS-DVB-Harzen zu erreichen war. Hierzu wurde die Adsorption des Adsorptivgemisches α -Pinen-Borneol an Amberlite XAD 16 und zwei funktionalisierte PS-DVB-Harze mit der an Kieselgel 60 am Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,125$ verglichen (Abb. 2-40).

Bei Verwendung von Amberlite XAD 16 konnten lediglich 4 % des Borneols wiedergefunden werden, während mit dem dimethylaminomethylierten XAD 16 (FG = 0,10) schon 18 % und

mit dem Borsäure-Derivat immerhin 32 % des Borneols im Desorbat nachgewiesen wurden. Die Restmenge des Terpenoids wurde jeweils vollständig im Überstand wiedergefunden. Von allen drei Adsorbentien wurde α -Pinen zu jeweils 2 % adsorbiert und 98 % davon im Überstand wiedergefunden. Die größte Selektivität wurde aber mit Kieselgel 60 erreicht. 61 % des eingesetzten Borneols wurden vom Adsorbens desorbiert, aber wiederum nur 4 % im Überstand wiedergefunden. Erneut konnten 35 % des Terpenoids nicht desorbiert werden. Eine α -Pinen-Adsorption wurde an diesem Isothermenpunkt nicht mehr beobachtet.

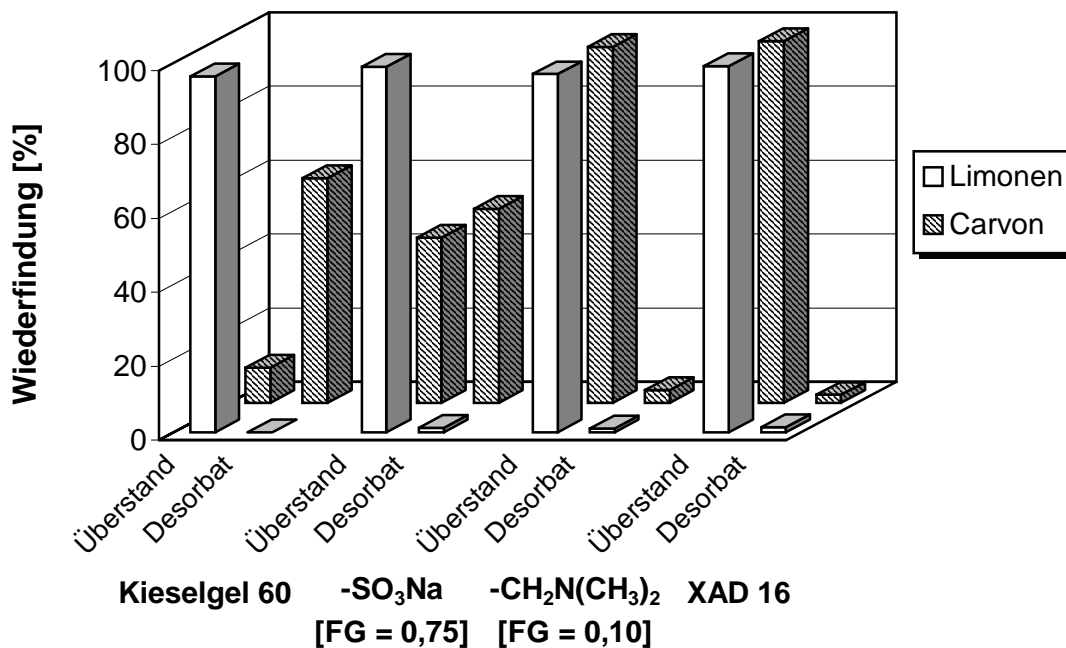


Abb. 2-41: Gemischadsorption von Limonen und Carvon an verschiedenen Adsorbentien aus *n*-Hexan (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,5$)

Die gleichen Tendenzen sollten bei Verwendung der Modellmischung Limonen-Carvon zu beobachten sein. Daher wurde ihre Adsorption an (funktionalisierte) PS-DVB-Adsorbentien und an Kieselgel 60 untersucht (Abb. 2-41), wobei die zur Verfügung stehende Adsorbentmasse durch Auswahl des Isothermenpunktes $V m_A^{-1} = 0,5$ noch einmal verringert wurde, um Aussagen über die zu erreichende Beladung machen zu können (s. Abschnitt 3.5.7).

Bei Adsorption an Amberlite XAD 16 war die Wiederfindung beider Adsorptive im Desorbat jeweils kleiner als 2 %. Die Funktionalisierung des dimethylaminomethylierten XAD 16 war mit 0,10 jetzt so gering, dass neben geringen Mengen α -Pinen nur 3,4 % des Borneols adsorbiert wurden. Mit sulfoniertem XAD 16 hohen Funktionalisierungsgrades (0,73) konnten hingegen 53 % des Borneols vom Adsorbens desorbiert werden, was von einer unter 1 %

liegenden α -Pinen-Adsorption begleitet wurde. Die Untersuchung der jeweiligen Überstände der Adsorptionslösungen ergab, dass Kieselgel 60 mit 9 % Wiederfindung der eingesetzten Borneol-Menge die höchste Adsorptionsrate aller Adsorbentien dieser Versuchsreihe aufwies. Wiederum konnten aber nur 61 % des Borneols im Desorbat nachgewiesen werden, so dass 30 % des Terpenoids bei Verwendung von Kieselgel 60 ohne Aktivitätseinstellung nicht desorbiert wurden. Eine α -Pinen-Adsorption an Kieselgel 60 wurde an diesem Isothermenpunkt nicht mehr beobachtet.

Auch mit PS-DVB-Harzen, die eine polare Funktionalität hohen Funktionalisierungsgrades tragen, ist also eine selektive Terpenoid-Abtrennung aus unpolarer Lösung möglich. Es zeigt sich, dass bei diesen Adsorbentien die bisher verwendete Elutionssequenz eine quantitative Wiederfindung gewährleistet.

2.2.2.1.3 Einsatz verschiedener Kieselgele

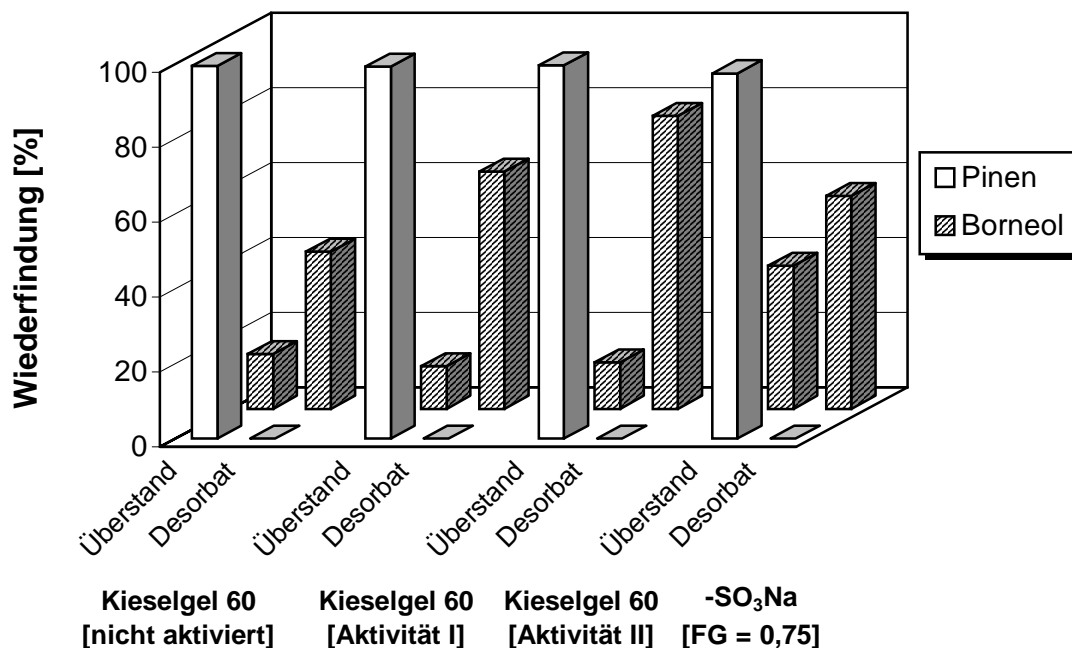


Abb. 2-42: Gemischadsorption von α -Pinen und Borneol an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75) und Kieselgel 60 unterschiedlicher Aktivierung aus *n*-Hexan (Isothermenpunkt $V_{m_A^{-1}} = 0,25$)

Um die Adsorptionseigenschaften des Kieselgels im Vergleich zum sulfonierten Harz (FG = 0,75) genau beurteilen zu können, waren weitere Untersuchungen notwendig. Bisher war Kieselgel 60 ohne vorherige Aktivitätseinstellung eingesetzt worden. In der Literatur werden

jedoch Wassergehalte von 4,8 % [73] bzw. 5,0 % [74] beschrieben, die für eine optimale analytische Trennung von Terpenoiden und Kohlenwasserstoffen an Kieselgel notwendig sind. Kieselgel 60 wurde daher auf die Aktivität der Stufe II (Wasserzugabe 3 %, Wassergehalt 4,5 % und auf die höchste Aktivität (Stufe I, Wasserzugabe 0 %, Wassergehalt 0–1 % [75]) eingestellt. Die derart vorbehandelten Adsorbentien wurden mit dem Kieselgel 60 ohne Aktivitätseinstellung und dem sulfoniertem XAD 16 (FG = 0,75) anhand der Adsorption der Modellmischung α -Pinen-Borneol verglichen (Abb. 2-42).

Von allen vier Adsorbentien wurde α -Pinen nicht adsorbiert und vollständig im Überstand wiedergefunden. Bei Einsatz der Kieselgele wurde unabhängig von der Aktivitätseinstellung jeweils 13 ± 1 % des Borneols im Überstand wiedergefunden. Während vom ohne Aktivitätseinstellung verwendeten Kieselgel 60 jedoch nur 42 % des Terpenoids desorbiert wurden, lag die Wiederfindung des Borneols für Kieselgel 60 der Aktivität I bei 63 % und für das gleiche Adsorbens mit der Aktivität II bei 78 %. Durch genaue Aktivitätseinstellung wurde also das Adsorptionsvermögen kaum beeinflusst, während das Desorptionsverhalten verbessert werden konnte. Die Massenbilanz des sulfonierten XAD 16 (FG = 0,75) war mit 57 % Borneol im Desorbat und 43% im Überstand ausgeglichen und zeigte damit eine vollständige Desorption des Terpenoids vom Adsorbens.

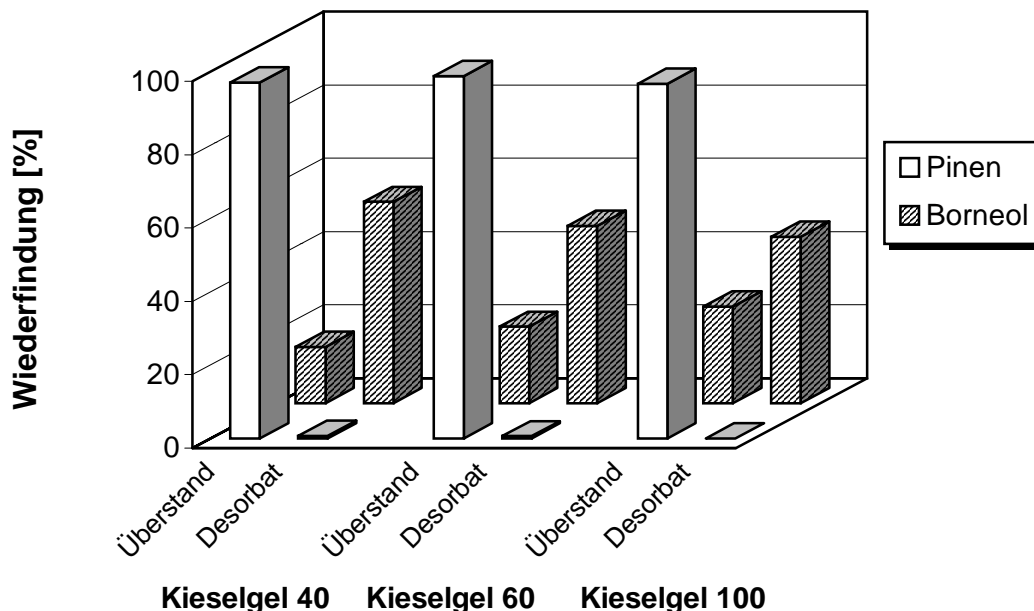


Abb. 2-43: Gemischadsorption von α -Pinen und Borneol an Kieselgele mit verschiedenen Porengrößen aus *n*-Hexan (Isothermenpunkt $V_{m_A^{-1}} = 0,5$)

Ein weiterer zu untersuchender Parameter war die Porengröße des Kieselgels. Neben dem bisher verwendeten Kieselgel 60 wurde dieser Adsorbentyp nun auch mit 4 und 10 nm

Porendurchmesser jeweils ohne Aktivitätseinstellung zur Trennung der Modellmischung α -Pinen-Borneol aus *n*-Hexan am Isothermenpunkt $V_{m_A^{-1}} = 0,5$ eingesetzt (Abb. 2-43). Mit dem kleinsten Porendurchmesser wurden dabei die besten Ergebnisse erzielt. 15 % des Borneols wurden bei Verwendung von Kieselgel 40 im Überstand wiedergefunden, während die Wiederfindung im Überstand für Kieselgel 60 bei 21 % und für Kieselgel 100 bei 26 % lag. Da die Adsorbenzien ohne Aktivitätseinstellung verwendet worden waren, wurden erneut etwa 30 % des Terpenoids nicht desorbiert. Eine α -Pinen-Adsorption fand erneut nicht statt.

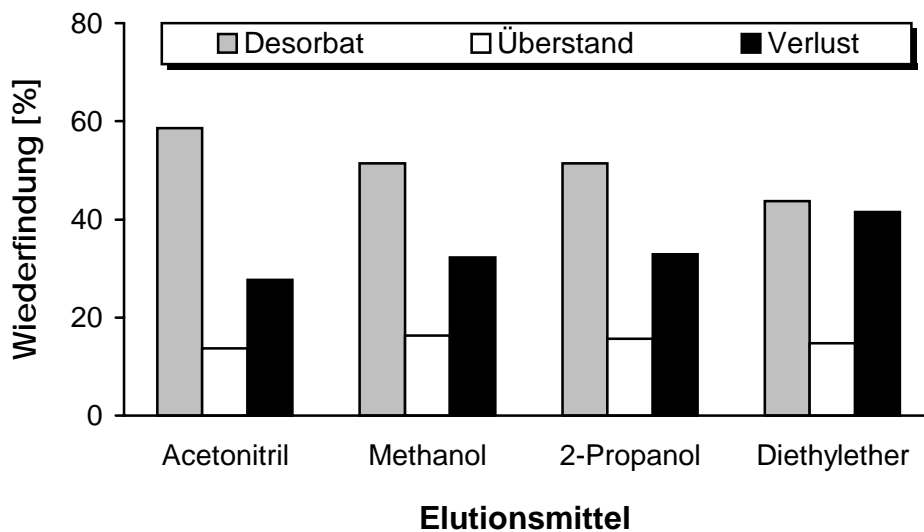


Abb. 2-44: Desorptionsverhalten von Borneol bei Adsorption an Kieselgel 40

Eine weitere Versuchsreihe befaßte sich mit dem Ziel, die Desorption des Kieselgels zu verbessern. Dazu wurde bei Adsorption der Modellmischung α -Pinen-Borneol an Kieselgel 40 ohne Aktivitätseinstellung die ursprünglich verwendete Elutionssequenz steigender Hydrophobizität von je 20 mL 2-Propanol, Dichlormethan und Diethylether modifiziert und die Wiederfindung des Borneols im Desorbat bestimmt (Abb. 2-44).

Bei alleinigem Einsatz des mittelpolaren Desorptionsmittels Acetonitril (60 mL) konnte mit 59 % Wiederfindung im Desorbat noch die größte Desorptionsrate des Borneols erreicht werden. Im Überstand fanden sich jedoch nur 13 % Borneol wieder, so dass 28 % dieses Terpenoids nicht desorbiert wurden. Das relativ unpolare und damit dem Adsorptionssolvens ähnliche Desorptionsmittel Diethylether erbrachte mit 44 % Wiederfindung im Desorbat und 42 % nicht eluiertem Borneol die schlechteste Elutionsrate. Selbst mit polarerer Desorptionsmitteln wie Methanol und 2-Propanol konnte die Wiederfindung nicht entscheidend verbessert werden. In jedem Fall konnten bei gleichbleibend konstant erfolgter Adsorption von jeweils ca. 15 % Wiederfindung Borneol im Überstand mindestens 28 % des

Terpenoids nicht eluiert werden. Die Desorptionsraten bei Einsatz von Kieselgelen werden also nicht durch die Elutionssequenz, sondern allein durch die Aktivitätseinstellung dieses Adsorbentyps bestimmt.

2.2.2.1.4 Isothermen in organischer Lösung

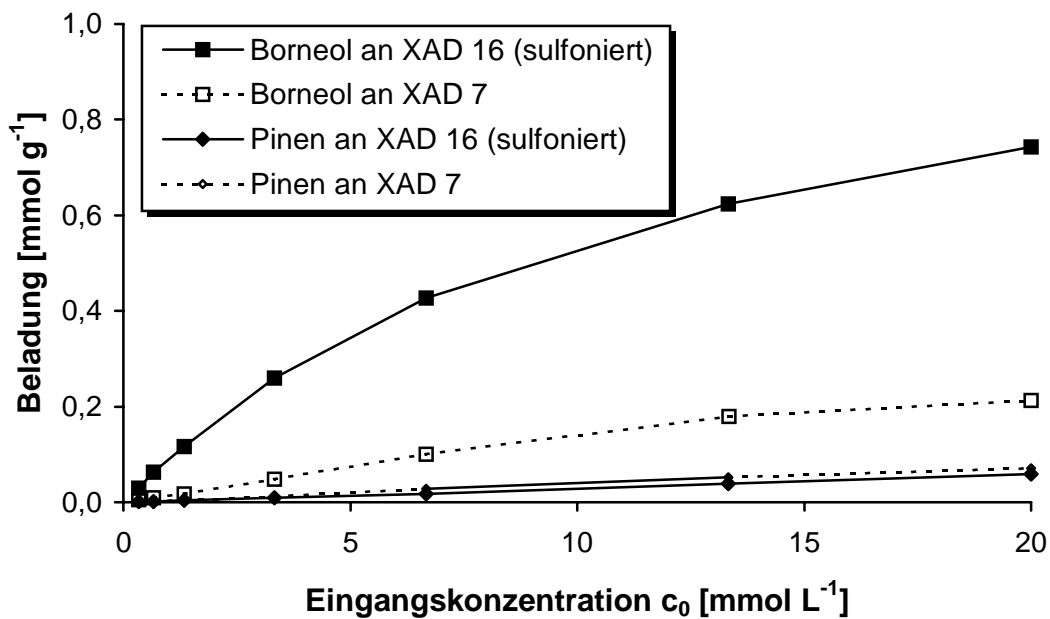


Abb. 2-45: Gemischadsorptionsisotherme von α -Pinen und Borneol an sulfoniertes Amberlite XAD 16 (FG = 0,75) und Amberlite XAD 7 aus *n*-Hexan

Bei der Adsorption binärer Modellmischungen aus *n*-Hexan an sulfoniertes XAD 16 hohen Funktionalisierungsgrades (0,75) war eine selektive Anreicherung des Terpenoids an einzelnen Isothermenpunkten beobachtet worden. Diese Selektivität wurde nun über einen weiten Konzentrationsbereich betrachtet, wobei die im organischen Medium erhöhte Löslichkeit der potentiellen Adsorptive es jetzt erlaubte, zur Aufnahme der Isotherme die Eingangskonzentration c_0 bei konstantem Lösungsmittelvolumen-Adsorbensmasse-Verhältnis $V m_A^{-1}$ zu variieren. Dabei wurde wegen der bisher jeweils vollständig verlaufenen Desorptionen mit diesem Adsorbens als Beladung die desorbierte Menge aufgetragen. Unter den gleichen Bedingungen wurde noch einmal mit XAD 7 verglichen, das als Adsorbens auf PMMA-Basis ebenfalls eine erhöhte Polarität aufweist.

Bei Verwendung der Modellmischung α -Pinen-Borneol konnte über den gesamten Konzentrationsbereich mit beiden Adsorbentien eine bevorzugte Adsorption des Borneols

festgestellt werden (Abb. 2-45). Die Beladung des sulfonierten Adsorbens war bei $c_0 = 13,33$ mmol Terpen bzw. Terpenoid pro Liter allerdings um den Faktor 3 größer als beim XAD 7 (s. Tab. 2-24). Zudem wurde mit diesem Adsorbens eine weitaus bessere Selektivität als mit XAD 7 erreicht.

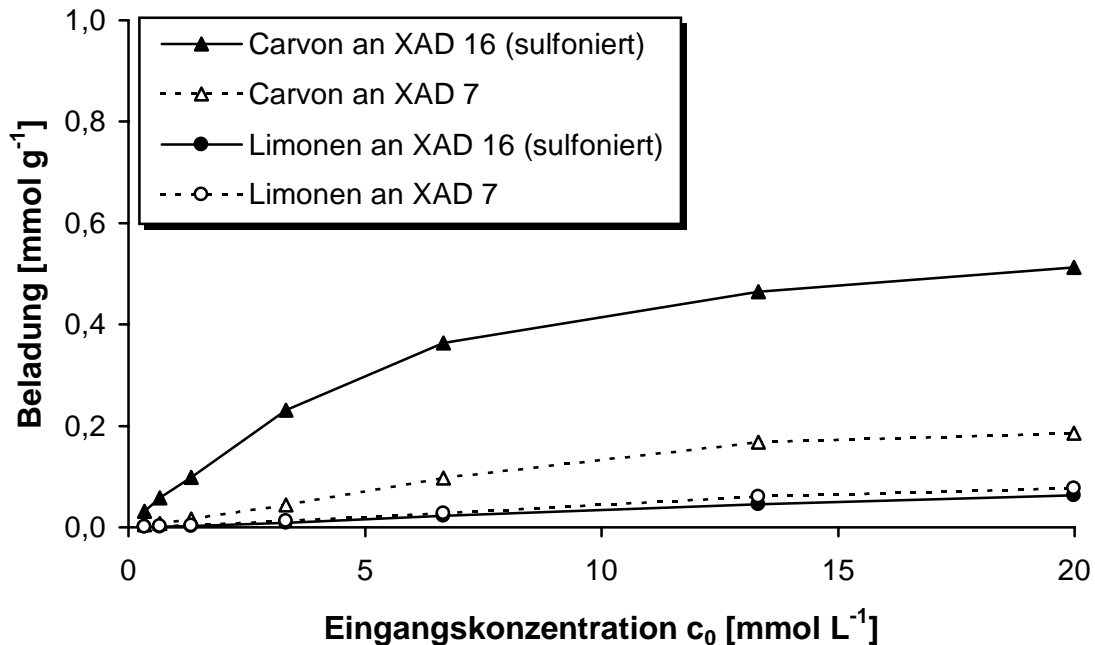


Abb. 2-46: Gemischadsorptionsisotherme von Limonen und Carvon an sulfoniertes Amberlite XAD 16 (FG = 0,75) und Amberlite XAD 7 aus *n*-Hexan

Bei Einsatz der Modellmischung Limonen-Carvon wurden ähnliche Tendenzen festgestellt (Abb. 2-46). Beide Adsorbentien lagerten über den gesamten Konzentrationsbereich bevorzugt das Carvon an. Jedoch waren auch in diesem Fall die Beladung bei $c_0 = 13,33$ mmol L⁻¹ um den Faktor 2,3 und die Selektivität zugunsten des Terpenoids für das sulfonierte XAD 16 weitaus höher (Tab.2-24).

Tab. 2-24: Beladung und Selektivität bei Gemischadsorption binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen an Amberlite XAD 16 und XAD 7 ($c_0 = 13,33$ mmol L⁻¹)

Modellmischung	Adsorbens	k_a	α
α -Pinen- Borneol	XAD 16-SO ₃ Na	1,00	0,062
	XAD 7	0,34	0,293
Limonen-Carvon	XAD 16-SO ₃ Na	1,00	0,097
	XAD 7	0,43	0,359

Insgesamt war die Maximalbeladung des sulfonierten XAD 16 bei $c_0 = 20 \text{ mmol L}^{-1}$ für Borneol mit $0,624 \text{ mmol g}^{-1}$ größer als die für Carvon mit $0,465 \text{ mmol L}^{-1}$. Die Wechselwirkung eines sulfonierten Adsorbens zu einem Terpenalkohol ist also stärker ausgeprägt als die zu einem Terpenketon.

2.2.2.1.5 Teilzusammenfassung

Eine Umkehr der Adsorptionsbedingungen vom polaren Solvens Wasser zum unpolaren *n*-Hexan und die Verwendung eines polaren Adsorbens anstatt des unpolaren PS-DVB-Harzes führte zu einer bevorzugten Terpenoid-Adsorption bei Einsatz der Modellmischungen α -Pinen-Borneol und Limonen-Carvon. Neben dem zunächst eingesetzten Kieselgel zeigten auch mit polaren Funktionalitäten ausgestattete PS-DVB-Harze im Gegensatz zum Ausgangsmaterial diese Selektivität. Eine dem Kieselgel vergleichbare Beladung konnte mit sulfoniertem XAD 16 hohen Funktionalisierungsgrades erreicht werden.

Während bei Einsatz von Kieselgel eine genaue Einstellung der Wasseraktivität notwendig war, um eine annähernd quantitative Desorption zu erreichen, war bei den funktionalisierten Adsorbentien auf PS-DVB-Basis in jedem Fall eine vollständige Desorption des Terpenoids möglich. Wurde Kieselgel ohne Aktivitätseinstellung verwendet, konnten bis zu 38 % der eingesetzten Terpenoidmenge nicht desorbiert werden. Dieses Manko konnte auch durch Variation des Desorptionsmittels nicht beseitigt werden.

Das sulfonierte Adsorbens zeigte die bevorzugte Terpenoid-Adsorption über einen breiten Konzentrationsbereich einer Isotherme und sich dabei einem Adsorbens auf PMMA-Basis durch eine um den Faktor 2,3 bzw. 3,0 höhere Beladung und eine erheblich größere Selektivität überlegen.

2.2.2.2 Untersuchungen zur Adsorptionsdynamik

Für technische Adsorptionsprozesse kommen neben Batch-Reaktoren vor allem Festbettadsorber zum Einsatz, da ihre Anwendung folgende Vorteile mit sich bringt [64]:

- ◆ Während im Batch-Reaktor die Triebkraft des Stoffübergangs und damit die Adsorptionsgeschwindigkeit im Verlauf des Prozesses wegen der abnehmenden Adsorptivkonzentration ständig geringer werden, steht das Adsorbens im Festbettadsorber immer mit Lösung der Eingangs-Konzentration c_0 im Kontakt, so dass während des gesamten Prozesses eine *hohe Triebkraft* wirksam wird.
- ◆ Im Batch-Reaktor können geringe Restkonzentrationen nur mit hohen Adsorbensdosierungen erreicht werden, eine vollständige Adsorptiventfernung aus der Lösung ist nicht möglich. Dagegen wird bei Festbettadsorption das Adsorptiv bis zum Säulendurchbruch *quantitativ abgetrennt*.

In Batch-Reaktoren reicht die Kontaktzeit zur weitgehenden Annäherung an den Gleichgewichtszustand im allgemeinen aus, so dass zur Modellierung lediglich Gleichgewichtsdaten benötigt werden. Die Adsorption in Festbettschüttungen ist dagegen ein zeit- und ortsabhängiger Prozess. Es bilden sich Konzentrations- und Beladungsprofile aus, die durch den Adsorber wandern. Die Kenntnis dieser Profile und ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist eine Voraussetzung für die Auslegung von Festbettadsorbern. Die am Adsorberausgang meßbare Durchbruchskurve (Konzentrations-Zeit-Verlauf) stellt das Spiegelbild der durch den Adsorber wandernden Adsorptionsfront dar und ist damit ein Charakteristikum der Adsorptionsdynamik. Aus ihr lassen sich mit Hilfe verschiedener adsorptionsdynamischer Modelle charakteristische Größen ermitteln, die eine Maßstabsübertragung und Auslegung von Adsorbern im technischen Maßstab erlauben. Sie geben den Einfluss von Gleichgewicht und Kinetik auf den Durchbruchkurvenverlauf nicht explizit wieder. Eine andere Möglichkeit besteht darin, Modelle zu verwenden, die eine Vorausberechnung der Adsorptionsdynamik basierend auf differentiellen Stoffbilanzen, Gleichgewichtsisothermen und kinetischen Ansätzen unter Zuhilfenahme mehr oder weniger starker Vereinfachungen zulassen. Die Betrachtung von Mehrkomponentengemischen erhöht den Rechenaufwand dabei nochmals beträchtlich.

Im vorliegenden Fall sollte zunächst erst einmal untersucht werden, ob eine quantitative Trennung der betrachteten Modellmischungen in einem dynamischen Prozess möglich ist. Die Eignung der ausgewählten Adsorbentien wurde dabei nicht nur anhand der mit ihnen zu

erzielenden Beladung, sondern wegen der geplanten Anwendung in einem kontinuierlichen Prozess auch hinsichtlich ihrer möglichst einfachen Regeneration und Wiederverwendung überprüft.

Eine Berechnung charakteristischer Größen für eine mögliche Maßstabsübertragung wurde nicht durchgeführt, da eine unmittelbare Übertragbarkeit bei der Modellierung eines Bioprozesses nicht ohne weiteres möglich ist. Der Grund hierfür ist, dass eine konstante Zusammensetzung der Lösung, die der Adsorptionssäule zugeführt wird, als Grundvoraussetzung zur Modellierung wegen der durch den Produktbildungsverlauf und den Adsorptionsprozess selbst ständig auftretenden Konzentrationsänderungen kaum zu verwirklichen ist.

2.2.2.2.1 Bestimmung des Säulendurchbruchs

Bei Einsatz jeweils gleicher Mengen Adsorbens wurde zur Vermeidung von Kanalbildung und Randgängigkeit eine Schüttung gewählt, bei der die Höhe des Festbettes den Säulendurchmesser in jedem Fall um den Faktor 5 [76] und der Adsorberdurchmesser den Partikeldurchmesser mindestens um den Faktor 10 [64] übertraf. Unter besonderer Berücksichtigung der Flüchtigkeit des *n*-Hexans wurde eine isotherme Adsorption durch Verwendung einer mit Kühlmantel versehenen Säule realisiert. Mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit von 10 Bettvolumen pro Stunde ($\pm 3\%$) wurde die entsprechende Modellmischung mit einer konstanten Eingangskonzentration von $c_0 = 13,33 \text{ mmol L}^{-1}$ über die Säule gepumpt. Da der Durchbruch und die Sättigung der Säule wegen des asymptotischen Kurvenverlaufs kaum exakt bestimmt werden kann, wurde der Säulendurchbruch mit der Durchbruchzeit t_b für $c/c_0 = 0,10$ bestimmt. Für diesen Zeitpunkt wurde das Durchbruchvolumen der Säule aus dem Produkt der Durchbruchzeit t_b und der Flussrate berechnet. Nach Erreichen der Sättigung bei $c/c_0 = 0,90$ wurde die Säule abgeschaltet und mit 250 mL Methanol desorbiert. Der Durchbruch wurde durch Entnahme von Desorbataliquots gaschromatographisch quantifiziert.

2.2.2.2.2 Durchbruchverhalten des Kieselgels 100

Bei Batch-Adsorptionsversuchen von α -Pinen-Borneol an Kieselgelen mit verschiedenen Porengrößen wurde mit Kieselgel 40 (Porendurchmesser 4 nm) die höchste Terpenoid-Beladung erzielt (s. Abschnitt 2.2.2.1.3). Für einen Einsatz in einer Festbettschüttung musste

jedoch auf Material anderer Morphologie (35-70 anstatt 70-230 mesh Partikeldurchmesser) zurückgegriffen werden, da der Druckabfall entlang des Festbettes bei Kieselgel 40 so groß

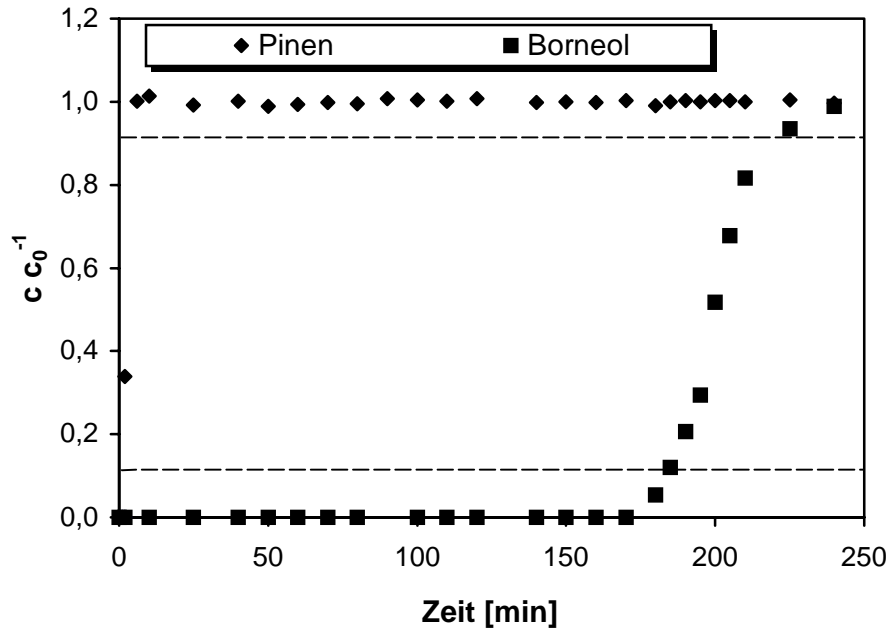


Abb. 2-47: Durchbruchverhalten der Modellmischung α -Pinen-Borneol bei Gemischadsorption an Kieselgel 100 der Aktivität I aus *n*-Hexan (Flussrate 327 mL h⁻¹)

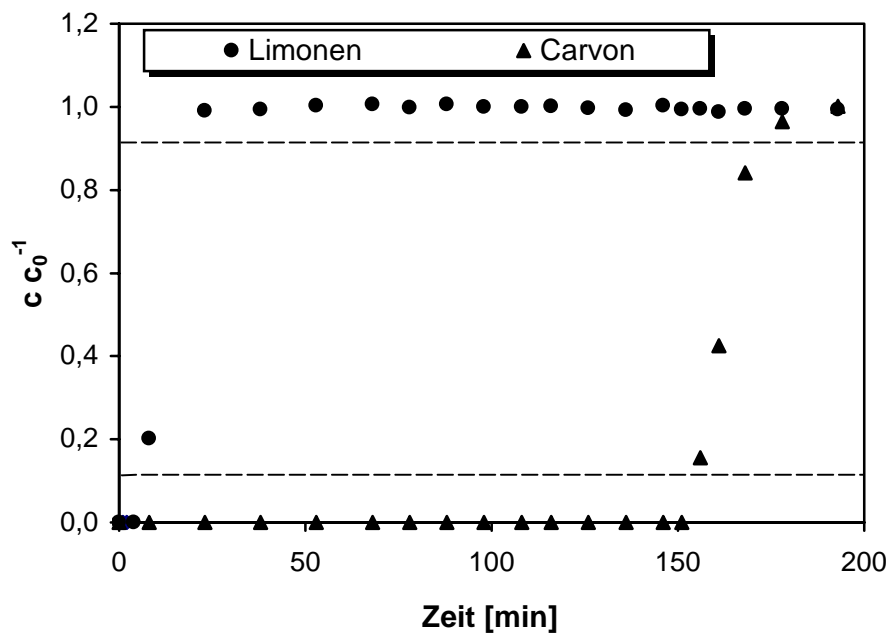


Abb. 2-48: Durchbruchverhalten der Modellmischung Limonen-Carvon bei Gemischadsorption an Kieselgel 100 der Aktivität I aus *n*-Hexan (Flussrate 303 mL h⁻¹)

war, dass die Säule nicht ohne zusätzlichen Druck betrieben werden konnte. Es wurde Kieselgel 100 der Aktivität I verwendet, mit dem nur unwesentlich schlechtere Beladungen erreicht worden waren.

Die Durchbruchskurve der Modellmischung α -Pinen-Borneol (Abb. 2-47) zeigte eine vollständige Trennung des Terpenoids vom Terpen mit einem Säulendurchbruch des Borneols bei 183 min (Flussrate 327 mL h⁻¹). Daraus errechnete sich ein Durchbruchsvolumen von 997 mL. Für die Modellmischung Limonen-Carvon (Abb. 2-48) konnte eine ähnlich gute Trennung mit einem Terpenoid-Säulendurchbruch von 154 min (Flussrate 303 mL h⁻¹) erzielt werden, woraus sich ein Durchbruchsvolumen von 778 ml ergab. In beiden Fällen wurde ein steiler und damit für eine praktische Anwendung günstiger Kurvenverlauf mit einer Säulensättigung bei $c_0^{-1} = 0,90$ nach 218 min (α -Pinen-Borneol) bzw. 173 min (Limonen-Carvon) verzeichnet. Die mit jeweils 250 mL Methanol desorbierte Terpenoid-Menge entsprach jedoch nur 74 % (α -Pinen-Borneol) bzw. 82% (Limonen-Carvon) der bis zum Säulendurchbruch $c_0^{-1} = 0,10$ adsorbierten Menge (Werte nicht gezeigt). Eine vollständige Desorption war mit Methanol trotz seiner großen Elutionskraft nicht möglich.

2.2.2.2.3 Durchbruchsverhalten des starken Kationenaustauschers Amberlite 200

Das Durchbruchsverhalten starker Kationenaustauscher wurde exemplarisch anhand von Amberlite 200 untersucht, da es mit einer Kapazität von 4,2 mmol g⁻¹ einen ähnlichen Funktionalisierungsgrad wie das zum Vergleich verwendete sulfonierte XAD 16 aufwies. Zudem hat dieses Material mit 20 %-DVB-Anteil die höchste Vernetzung aller Austauschmedien auf PS-Basis und kommt damit der polymeren Struktur des XAD 16 am nächsten.

Auch mit diesem PS-DVB-Harz konnte eine eindeutige Terpen-Terpenoid-Trennung für die Modellmischung Limonen-Carvon beobachtet werden (Abb. 2-49), wobei der Durchbruchskurvenverlauf jedoch wesentlich weniger steil verlief als bei Einsatz von Kieselgel 100 (s. Abschnitt 2.2.2.2.2). Der Säulendurchbruch des Carvon erfolgte bei einer Flussrate von 282 mL h⁻¹ nach 36 min. Mit dem daraus errechneten Durchbruchsvolumen von 169 mL wurden nur 22 % der entsprechenden Beladung von Kieselgel 100 erhalten. Bei der Desorption wurde ein anderes Problem sichtbar. Aufgrund des unterschiedlichen Schwellverhaltens von PS-DVB-Copolymeren in Abhängigkeit vom Lösungsmittel [14] war die Desorption mit einem Volumenverlust von 10 % beim Wechsel vom *n*-Hexan zum

Methanol begleitet und konnte nur im Batch-Verfahren außerhalb der verwendeten Glassäule erfolgen.

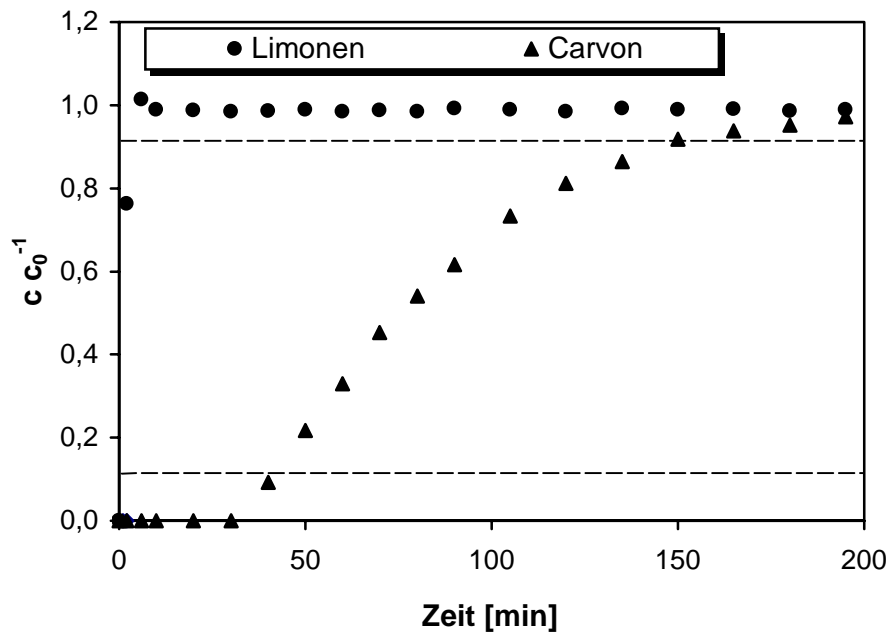


Abb. 2-49: Durchbruchverhalten der Modellmischung Limonen-Carvon bei Gemischadsorption an Amberlite 200 aus *n*-Hexan (Flussrate 282 mL h⁻¹)

Tab. 2-25: Schwellverhalten starker Kationenaustauscher bei Lösungsmittelwechsel im Adsorptions - Desorptions-Zyklus (Mr: makroretikulär; G: gel-type)

	Matrix	DVB-Anteil [%]	Korngröße [mesh]	ΔV [H ₂ O- <i>n</i> -Hexan]	ΔV [MeOH- <i>n</i> -Hexan]
Amberlite 200	Mr	20	16 - 50	12 %	10 %
Amberlyst 15	Mr	0	16 - 50	14 %	11 %
Diaion SK 116	G	16	16 - 50	19 %	11 %
Dowex N-437	G	0	27	36 %	19 %

Eine Untersuchung zum Schwellverhalten starker Kationenaustauscher beim Wechsel des Lösungsmittels für die Adsorption (*n*-Hexan) zum Lösungsmittel für die Desorption (MeOH) zeigte (Tab. 2-25), dass diese Volumenänderung bei geringeren DVB-Anteilen des Harzes noch stärker ausgeprägt war. In jedem Fall war der Volumenverlust bei der Desorption ≥ 10 %. Bei einem für die Regeneration nötigen Wechsel zum Wasser wurde das Volumen im Falle von Dowex N-437 sogar um mehr als ein Drittel verringert. Das anschließende Anschwellen des Festbettes im Adsorptionszyklus in der jeweils gleichen Größenordnung lässt eine praktische Anwendung problematisch erscheinen, weil dadurch lange

Equilibrierungen nach Lösungsmittelwechsel erforderlich sind, um wieder eine optimale (gasblasenfreie, kanalfreie) Schüttung zu erhalten.

2.2.2.2.4 Durchbruchverhalten des sulfonierten XAD 16

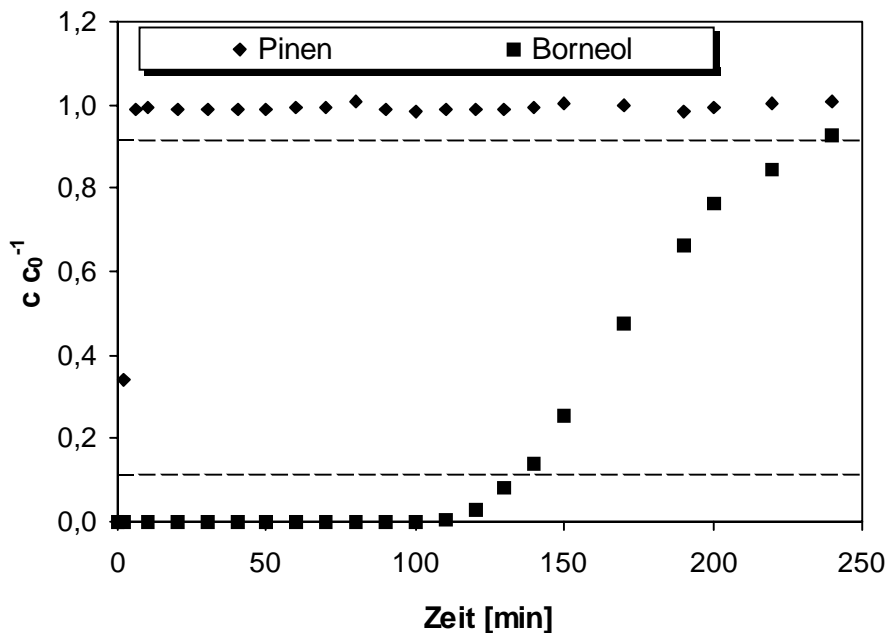


Abb. 2-50: Durchbruchverhalten der Modellmischung α -Pinen-Borneol bei Adsorption an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75) aus *n*-Hexan (Flussrate 360 mL h^{-1})

Bei Adsorption der Modellmischung α -Pinen-Borneol an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75) konnte wiederum eine vollständige Trennung beobachtet werden, bei der das Terpenoid adsorbiert wurde und sein Kohlenwasserstoffprecursor in der organischen Phase verblieb (Abb. 2-50). Der Borneol-Säulendurchbruch ($c \text{ } c_0^{-1} = 0,10$) wurde bei 133 min registriert und ergab bei einer Flussrate von 360 mL h^{-1} ein Durchbruchvolumen von 798 mL. Im Vergleich zu den zuvor verwendeten Adsorbentien war der Durchbruchkurvenverlauf steiler als bei Amberlite 200 und weniger steil als bei Einsatz von Kieselgel 100 ausgeprägt.

2.2.2.2.5 Wiederverwendung von Adsorbentien

Die Wiederverwendung für einen potentiellen kontinuierlichen Einsatz wurde für Kieselgel 100 und das sulfonierte Harz genauer untersucht, da mit beiden Adsorbentien ähnlich gute

Durchbruchvolumina erzielt worden waren. Auf einen erneuten Einsatz des Kationenaustauschers Amberlite 200 wurde wegen seines deutlich schlechteren Durchbruchvolumens und seines unpraktikablen Schwellverhaltens beim Wechsel des Lösungsmittels verzichtet.

Um leicht unterschiedliche Flussraten berücksichtigen zu können, die sich nach jedem Adsorptions-Desorptions-Zyklus durch ihre erneut zu erfolgende Einstellung zwangsläufig ergaben, wurden die Durchbruchkurven nun zeitunabhängig gegen die Desorbatmenge aufgetragen. Auf die Darstellung der jeweiligen Terpen-Durchbruchkurve wurde verzichtet, da in allen Fällen zuvor vollständige Trennungen beobachtet und jeweils weniger als 50 mg Terpen von der Säule desorbiert wurden.

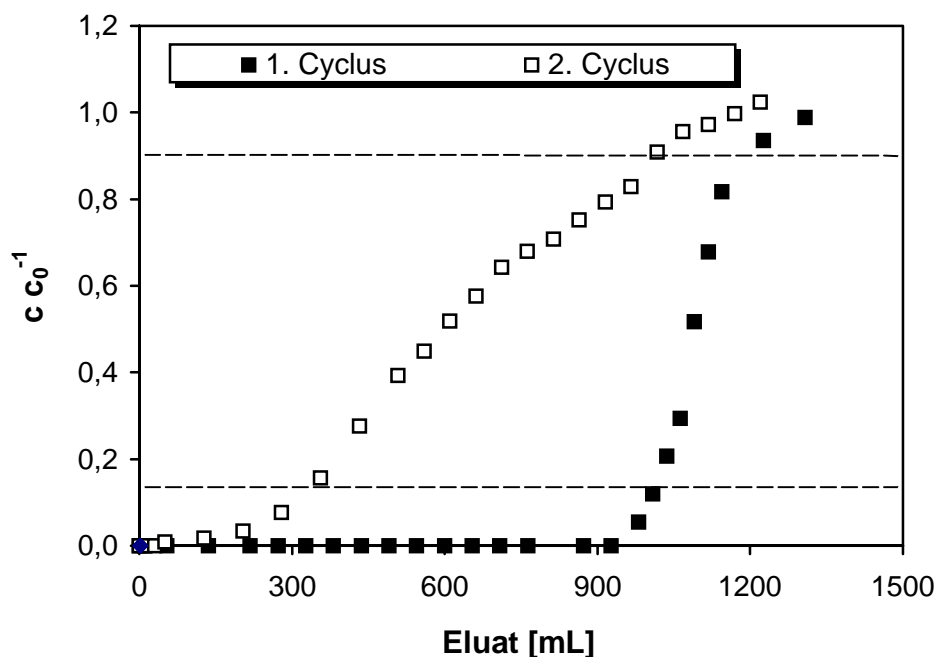


Abb. 2-51: Durchbruchsverhalten des Borneols bei Gemischadsorption an aktiviertes Kieselgel 100 aus *n*-Hexan (2 Adsorptions-Desorptions-Zyklen)

Bei Wiederverwendung von Kieselgel 100 der Aktivität I für die Adsorption der Modellmischung α -Pinen-Borneol unmittelbar nach erfolgter Desorption und ohne erneute Einstellung der Aktivität wurde eine deutliche Verschlechterung des Terpenoid-Durchbruchverhaltens bereits im zweiten Zyklus festgestellt (Abb. 2-51). In Analogie zu in Batch-Versuchen erzielten Ergebnissen (s. Abschnitt 2.2.2.1) wurde damit erneut deutlich, dass die Verwendung von Kieselgel mit ungenauer Aktivitätseinstellung zu einer unvollständigen Desorption führt. Als Folge davon wird in kontinuierlichen adsorptionsdynamischen Versuchen die Adsorptionsleistung des Adsorbens im folgenden Zyklus stark reduziert. Das Durchbruchvolumen des Borneols ($c/c_0^{-1} = 0,10$) verringerte sich

von 997 mL im ersten Zyklus auf 305 mL im zweiten Zyklus. Daraus wurde eine Verringerung der Adsorptionsleistung des Kieselgels von $136,7 \text{ mg g}^{-1}$ eingesetztem Adsorbens im ersten Zyklus auf $41,8 \text{ mg g}^{-1}$ nach der zweiten Adsorption bestimmt (Tab. 2-26).

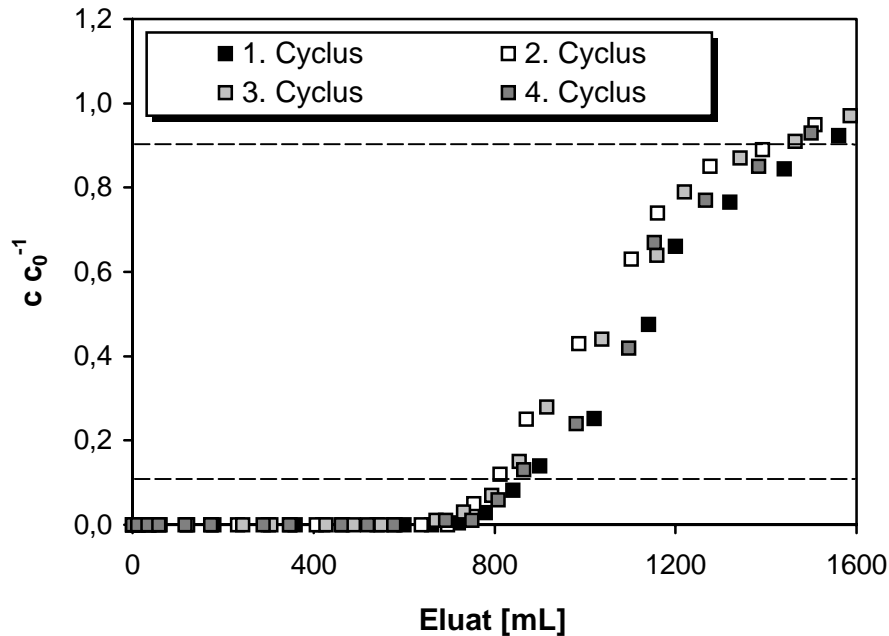


Abb. 2-52: Durchbruchverhalten des Borneols bei Gemischadsorption an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75) aus *n*-Hexan (4 Adsorptions-Desorptions-Zyklen)

Tab. 2-26: Vergleich der Beladungen verschiedener Adsorbentien bei (mehrmaliger) Adsorption von Terpen-Terpenoid-Modellmischungen

Adsorbens	Modellmischung	Zyklus	Flussrate	t_b (Terpenoid)	Beladung
			[mL h ⁻¹]	[min]	
Sulfoniertes XAD 16	α -Pinen - Borneol	1	360	133	109,4
		2	348	128	101,8
		3	366	124	103,7
		4	346	135	106,7
		Batch-Adsorption (Abb. 2-49)			
Kieselgel 100	α -Pinen - Borneol	1	327	183	136,7
		2	305	60	41,8
Kieselgel 100	Limonen - Carvon		303	154	103,8
Amberlite 200	Limonen - Carvon		282	36	22,6

Die zeitunabhängige Auftragung des Terpenoid-Durchbruchverhaltens der Modellmischung α -Pinen-Borneol bei viermaliger Adsorption und Desorption an sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75) zeigte hingegen einen kontinuierlichen Verlauf (Abb. 2-52). Bei einem konstanten Durchbruchvolumen von etwa 800 mL wurde jeweils 105 mg (± 4 %) Borneol g^{-1} sulfoniertes XAD 16 adsorbiert und anschließend ohne Beeinträchtigung der Kapazität der Säule wieder desorbiert (Tab. 2-26). Die Versuche zur Adsorptionsdynamik mit diesem Adsorbens führten in jedem Fall auch zu einer höheren Beladung als sie im Batch-Verfahren (s. Abschnitt 2.2.2.1.4) erreicht wurden und zu einer nahezu vollständigen Abtrennung des Borneols bis zum Säulendurchbruch. Damit wurden die bereits aufgeführten Vorteile des Festbettadsorbens bestätigt (s. Abschnitt 2.2.2.2).

2.2.2.2.6 Teilzusammenfassung

Untersuchungen zur Adsorptionsdynamik unter Verwendung von Kieselgel 100 der Wasseraktivität I, dem starken Kationenaustauscher Amberlite 200 und sulfoniertem XAD 16 (FG = 0,75) zeigten die bereits in Batch-Versuchen detektierte Selektivität einer bevorzugten Terpenoid-Adsorption.

Der Kationenaustauscher Amberlite 200 wies die geringste Beladung aller Adsorbentien auf und zeigte bei einem für die Desorption notwendigen Lösungsmittelwechsel ein Schwellverhalten, das dieses Material für eine kontinuierliche Nutzung ausschloß.

Kieselgel 100 wies zwar die höchste Beladung auf, zeigte aber bei Versuchen zur Wiederverwendbarkeit, dass eine sehr genaue Einstellung der Wasser-Aktivität notwendig ist, um eine vollständige Desorption zu gewährleisten. Das ursprünglich günstige Durchbruchverhalten ging bei unvollständiger Desorption sofort verloren. Eine genaue Einstellung der Wasser-Aktivität des Kieselgels läßt sich zwar vor der Säulenbeschickung erreichen, geht aber beim Wechsel zum für die Desorption notwendigen polaren Lösungsmittel verloren und müßte aufwendig vor dem zweiten Adsorptionszyklus erneut eingestellt werden. Dies läßt eine kontinuierliche Anwendung als nicht praktikabel erscheinen.

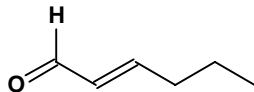
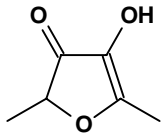
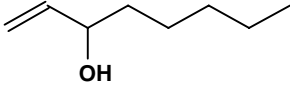
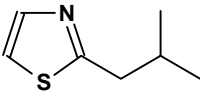
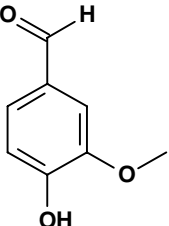
Sulfoniertes XAD 16 (FG = 0,75) zeigte hingegen bei Versuchen zur Wiederverwendung eine gleichbleibend hohe Beladung und Selektivität in vier aufeinanderfolgenden Zyklen und bot sich für eine praktische Anwendung im kontinuierlichen Betrieb an.

2.3. Adsorption einer Aromastoffmischung

Untersuchungen an geringvernetzten PS-DVB-Copolymeren ohne Porenstruktur hatten gezeigt, dass das Adsorptionsvermögen durch zunehmende Funktionalisierung stark erhöht werden kann (s. Abschnitt 2.2.1.3.2). Durch die Anknüpfung einzelner Aminosäuren über ihre Carboxylgruppe an denselben polymeren Support wurden Reste mit mehreren Funktionalitäten implementiert (s. Abschnitt 2.1.7). Diese funktionalisierten Polystyrene besitzen aufgrund der Verwendung unterschiedlicher Aminosäuren neben der Benzylestergruppe als Verknüpfungsstelle zum Polymer und der im letzten Schritt der Reaktionssequenz freigesetzten Aminofunktion jeweils verschiedene Seitenketten-gruppierungen. Wechselwirkungen mit Adsorptiven sollte durch diese Funktionalität beeinflusst werden.

Bei der olfaktorischen Wahrnehmung finden Wechselwirkungen zwischen Proteinen und aromawirksamen Molekülen statt. Durch die Verknüpfung der Aminosäuren untereinander stehen nur wenige freie Amino- und Carboxylgruppen zur Verfügung, so dass ein Großteil

Tab. 2-27: Bestandteile der Aromastoff-Modellmischung

Aromastoff	Struktur	Molmasse [g mol ⁻¹]	Geruchsschwelle [µg kg ⁻¹ , H ₂ O]	log P _{ow} [77]
(2E)-Hexenal		98,15	17 [78]	1,58
2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon (Furaneol®)		128,13	0,04 [79]	0,82
(±)-1-Octen-3-ol		128,22	1 [78]	2,60
2-Isobutylthiazol		141,24	3 [80]	2,94
Vanillin		152,15	200 - 20 [78]	1,05

der molekularen Erkennung durch die Seitenkettengruppierung bewirkt wird. Der Einfluss dieser die proteinogenen Aminosäuren unterscheidenden Funktionalität auf die Adsorption von Aromastoffen wurde daher anhand einer Modellmischung untersucht.

In diesem Gemisch waren Aromastoffe mit unterschiedlichen Funktionalitäten vertreten, um die detektierte Adsorptionspräferenz an Struktur-Wechselwirkungs-Beziehungen festmachen zu können. Aufgrund der geringen Geruchsschwellen wurde von besonders ausgeprägten Wechselwirkungen ausgegangen. Des Weiteren bilden die unterschiedlichen Molekülgrößen und –strukturen sowie die Wasserlöslichkeit (repräsentiert durch $\log P_{OW}$) einen repräsentativen Querschnitt der Aromenchemie (Tab.2-27).

2.3.1 Adsorption aus wässriger Phase

Die Modellmischung enthielt eine Aromastoff-Eingangskonzentration von jeweils 4,0 mmol L⁻¹ (392,6 - 608,6 mg L⁻¹) in deion. Wasser mit 10 % (v/v) Methanol, so dass in 25 mL Adsorptionslösung jeweils 0,1 mmol Aromastoff absolut zur Verfügung standen. Durch Vergleich der Adsorptivkonzentrationen in der wässrigen Phase vor und nach Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts unter Einbeziehung der Verluste über die Gasphase, die über einen Blindwert ohne Adsorbens bestimmt wurden, wurde die adsorbierte Aromastoffmenge in Prozent der eingesetzten Menge berechnet.

Für die erste Versuchsreihe wurden jeweils 500 mg der nach *Ansatz a* in Abschnitt 4.2.1.9 synthetisierten polystyren-gebundenen Aminosäuren mit 2,04 - 2,68 mmol AS g⁻¹ Polymer (FG = 0,32 – 0,43) eingesetzt, so dass 1,02 - 1,34 mmol Aminosäure absolut in 25 mL Adsorptionslösung vorhanden waren. Für die zweite Versuchsreihe wurden 250 mg der nach *Ansatz b* synthetisierten Derivate mit 1,30 - 1,66 mmol AS g⁻¹ Polymer (FG = 0,17 – 0,22) verwendet. Es standen 0,33 - 0,42 mmol polystyren-gebundene Aminosäuren absolut in 25 mL Lösung und damit etwa ein Drittel im Vergleich zur ersten Versuchsreihe zur Verfügung.

Die Blindwertbestimmung zeigte, dass die Wiederfindung in wässriger Lösung für 2-Isobutylthiazol, 1-Octen-3-ol und Vanillin bei dieser für Aromastoffe relativ hohen Konzentration nach 16 h Agitation jeweils über 90 % lag (Tab. 2-28). Für die beiden flüchtigsten Aromastoffe dieser Modellmischung wurde ein Verlust von 34 % für (2E)-Hexenal (Sdp. 146 °C) und 44 % für Furaneol[®] (Subl. 78 °C) über die Gasphase ermittelt.

Bei Einsatz von 500 mg Amberlite XAD 16 konnten fast alle Aromastoffe aus der Lösung quantitativ abgetrennt werden (Tab. 2-28). Die Adsorptionsraten von (2E)-Hexenal, Vanillin und 2-Isobutylthiazol waren in diesem Fall größer als ihre Wiederfindungen bei Bestimmung

des Blindwertes, was durch die schnelle Kinetik dieses Adsorbens [19] verursacht wird. Furaneol[®] wurde mit 30 % Adsorptionsrate aufgrund seiner sehr guten Wasserlöslichkeit am schlechtesten adsorbiert. Diese Tendenz stellte sich in der zweiten Versuchsreihe unter Verwendung der halben Menge Adsorbens (Tab. 2-29) noch deutlicher heraus, bei der Furaneol[®] nur noch zu 8 % adsorbiert wurde. Das nur wenig schlechter wasserlösliche Vanillin wurde hingegen fast vollständig adsorbiert.

Tab. 2-28: Gemischadsorption von Aromastoffen an polystyren-gebundene Aminosäuren und Vergleichsmaterialien (500 mg Adsorbens; 25 mL Wasser; 0,1 mmol je Aromastoff)

Funktionalität X	mmol -X g ⁻¹ Polymer	FG	Adsorption [%]					Gesamtbeladung [mmol]
			(2E)-Hexenal	2-Isobutylthiazol	1-Octen-3-ol	Furaneol [®]	Vanillin	
Blindwert			65,6	94,7	90,3	56,4	98,9	
XAD 16			70,2	99,8	88,0	30,8	99,2	0,388
-SO ₃ Na ^a	4,51	0,75	14,6	22,4	16,6	6,5	47,6	0,108
-CH ₂ -Cl ^b	4,30	0,58	28,8	19,3	14,4	5,2	13,5	0,081
-CH ₂ -Asp ^b	2,48	0,40	61,2	57,6	57,4	28,7	65,7	0,271
-CH ₂ -His ^b	2,04	0,32	62,0	56,3	60,3	18,6	63,1	0,260
-CH ₂ -Ile ^b	2,60	0,43	35,0	21,1	21,7	2,5	6,8	0,087
-CH ₂ -Thr ^b	2,68	0,43	62,4	79,4	75,0	30,8	82,2	0,330

^{a)} Amberlite XAD 16, ^{b)} PS-DVB Copolymer (2 % DVB)

Bei Verwendung des sulfonierten XAD 16 (FG = 0,75) wurde wie schon bei der Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen (s. Abschnitt 2.2.1.3) eine starke Verringerung der Adsorptionsrate beobachtet. Während für alle anderen Aromastoffe die Adsorptionsrate auf ca. 20 % des nichtfunktionalisierten Polymers sank, lag der Wert für Vanillin noch bei etwa der Hälfte. Die Reihenfolge der Adsorptive wurde ansonsten nicht beeinflusst und entsprach der des nicht-funktionalisierten Harzes.

Chlormethyliertes Polystyren als Ausgangsmaterial der polystyren-gebundenen Aminosäuren adsorbierte (2E)-Hexenal bevorzugt. Insgesamt wurden mit diesem Material die geringsten Beladungen erreicht.

Bei Einsatz polystyren-gebundener Aminosäuren wurden in beiden Versuchsreihen jeweils die schlechtesten Adsorptionsaffinitäten für das Isoleucin-Derivat bestimmt, dass als einzige der vier untersuchten Aminosäuren einen verzweigten unpolaren Rest aufweist. Die Beladungen aller anderen immobilisierten Aminosäuren waren in der Summe mindestens doppelt so hoch.

Tab. 2-29: Gemischadsorption von Aromastoffen an polystyren-gebundene Aminosäuren und Vergleichsmaterialien (250 mg Adsorbens; 25 mL Wasser; 0,1 mmol je Aromastoff)

Funktionalität X	mmol -X g ⁻¹ Polymer	FG	Adsorption [%]					Gesamtbeladung [mmol]
			(2E)-Hexenal	2-Isobutylthiazol	1-Octen-3-ol	Furaneol [®]	Vanillin	
Blindwert			65,6	94,7	90,3	56,4	98,9	
XAD 16			50,9	92,3	87,2	8,2	98,9	0,338
-SO ₃ Na ^a	4,51	0,75	8,5	12,5	5,6	3,8	19,5	0,050
-CH ₂ -Cl ^b	2,10	0,24	10,7	6,0	3,9	1,8	2,5	0,025
-CH ₂ -Asp ^b	1,51	0,20	39,3	26,8	36,8	15,0	32,5	0,150
-CH ₂ -His ^b	1,30	0,17	41,4	31,0	33,6	6,8	31,4	0,144
-CH ₂ -Ile ^b	1,57	0,21	13,8	17,3	20,2	1,2	9,3	0,062
-CH ₂ -Thr ^b	1,66	0,22	42,8	42,5	43,1	16,8	56,6	0,202

^{a)} Amberlite XAD 16, ^{b)} PS-DVB Copolymer (2 % DVB)

Die Adsorptionsrate für (2E)-Hexenal war besonders an Histidin und Asparaginsäure im Vergleich zum nicht-funktionalisierten XAD 16 deutlich erhöht und übertraf damit die der beiden am schlechtesten wasserlöslichen Adsorptive 1-Octen-3-ol und 2-Isobutylthiazol (höchste log P_{OW}-Werte). Dieser Effekt wurde in der ersten Versuchsreihe auch für das Isoleucin und in der zweiten für das immobilisierte Threonin festgestellt.

Für die beiden letztgenannten Adsorptive kehrte sich die Adsorptionspräferenz im Vergleich zum XAD 16 um. Das 1-Octen-3-ol wurde jetzt, bis auf eine Ausnahme (Threonin, 1.Versuchsreihe), gegenüber dem 2-Isobutylthiazol bevorzugt adsorbiert, obwohl es über den niedrigeren log P_{OW}-Wert der beiden Adsorptive verfügt. Besonders ausgeprägt war

dieser Effekt bei polystyren-gebundener Asparaginsäure, als eine geringere Menge dieses Materials verwendet wurde (2. Versuchsreihe, Tab. 2-29).

Das Adsorptiv mit der jeweils geringsten Affinität zu den polystyren-gebundenen Aminosäuren war wie schon bei der Adsorption an XAD 16 das Furaneol[®]. Deutliche Unterschiede ergaben sich jedoch beim Vergleich der Adsorptionsraten für Furaneol[®] an die einzelnen polystyren-gebundenen Aminosäuren. Asparaginsäure- und Threonin-Derivate zeigten eine deutlich erhöhte Adsorptionsaffinität zu diesem Aromastoff.

Vanillin ließ bei Adsorption an polystyren-gebundene Asparaginsäure und Histidin die schon für XAD 16 bestimmte hohe Adsorptionsaffinität erkennen. Für das Isoleucin-Derivat wurde jedoch im Vergleich zu den beiden Adsorptiven mit den höchsten $\log P_{OW}$ -Werten eine überproportional schlechte, für polystyren-gebundenes Threonin hingegen eine überproportional hohe Vanillin-Adsorptionsrate festgestellt.

Insgesamt wurden bei Verwendung der Threonin-Derivate in beiden Versuchsreihen die höchsten Adsorptionsraten festgestellt. In der ersten Versuchsreihe wurden insgesamt 0,33 mmol und damit zwei Drittel der eingesetzten Aromastoffmenge adsorbiert. Da insgesamt 1,34 mmol Threonin polystyren-gebunden zur Verfügung stand (500 mg mit 2,68 mmol g⁻¹ Polymer (Tab. 2-28)), fanden also Wechselwirkungen zwischen jeder vierten Aminosäure und einem Aromastoffmolekül statt. In der zweiten Versuchsreihe wurden 0,42 mmol Threonin (250 mg mit 1,66 mmol g⁻¹ Polymer (Tab. 2-29)) eingesetzt. Bei einer Gesamtadsorption von 0,2 mmol Aromastoffen wurde hier ein Wechselwirkungsverhältnis von einem Aromastoffmolekül mit 2,1 polystyren-gebundenen Aminosäuren erreicht. Für das Isoleucin-Derivat mit den geringsten Adsorptionsraten aller polystyren-gebundenen Aminosäuren lieferte die gleiche Berechnung eine weitaus geringere Relation. Für die erste Versuchsreihe wurde ein Wechselwirkungsverhältnis von einem Aromastoffmolekül mit 14,9 Aminosäuren, in der zweiten Versuchsreihe mit 6,3 Aminosäuren bestimmt. Die Beladungen aller Aminosäure-Derivate, selbst die des Isoleucin-Derivats lagen in jedem Fall aber höher als die des chlormethylierten Ausgangsmaterials, was als Indiz für zusätzlich aufgetretene Wechselwirkungen anzusehen ist.

2.3.2 Adsorption aus organischer Phase

Wie bei der Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen (s. Abschnitt 2.2.2) sollte die Rolle des Wassers als polarstem aller Lösungsmittel und mögliche polare Wechselwirkungen störender Konkurrenten zurückgedrängt werden. Es wurde auf Dichlormethan zurückgegriffen, da es relativ unpolar ist ($E_T(30) = 40,7$; $E_T^N = 0,309$ [70]) und

geringvernetzte Polystyren-Harze in diesem Lösungsmittel am besten anschwellen [14]. Dadurch sollte als weiterer Effekt eine bessere Erreichbarkeit der polystyren-gebundenen Aminosäuren bewirkt werden. Alle anderen Versuchsparameter entsprachen denen in wässriger Lösung. Auf die Verwendung von Amberlite XAD 16 wurde verzichtet, da Versuche in *n*-Hexan gezeigt hatten (s. Abschnitt 2.2.2.1.2), dass mit diesem unpolaren Adsorbens in unpolarer Lösung keine nennenswerte Beladungen zu erzielen waren.

Tab. 2-30: Gemischadsorption von Aromastoffen an polystyren-gebundene Aminosäuren und Vergleichsmaterialien (500 mg Adsorbens; 25 mL Dichlormethan; 0,1 mmol je Aromastoff)

Funktionalität X	mmol -X g ⁻¹ Polymer	FG	Adsorption [%]					Gesamtbeladung [mmol]
			(2E)-Hexenal	2-Isobutylthiazol	1-Octen-3-ol	Furaneol [®]	Vanillin	
Blindwert			87,4	99,1	97,1	76,4	99,6	
-SO ₃ Na ^a	4,51	0,75	3,0	6,7	4,2	49,2	24,6	0,088
-CH ₂ -Cl ^b	4,30	0,58	4,3	6,3	5,9	16,6	8,3	0,042
-CH ₂ -Asp ^b	2,48	0,40	66,6	2,8	3,2	21,3	36,8	0,131
-CH ₂ -His ^b	2,04	0,32	84,7	4,1	3,9	29,9	36,7	0,159
-CH ₂ -Ile ^b	2,60	0,43	80,1	4,8	8,7	18,4	39,5	0,152
-CH ₂ -Thr ^b	2,68	0,43	81,2	1,9	2,4	18,1	32,4	0,136

^{a)} Amberlite XAD 16, ^{b)} PS-DVB Copolymer (2 % DVB)

Die Blindwertbestimmung ohne Adsorbens zeigte, dass bei 16stündiger Agitation auf dem Schüttler geringere Verluste über die Gasphase als in wässriger Lösung zu verzeichnen waren (Tab. 2-30). Mit 13 % Verlust beim (2E)-Hexenal und 24 % beim Furaneol[®] waren wiederum die beiden flüchtigsten Aromastoffe der Modellmischung davon betroffen. Die Wiederfindung aller anderen Adsorptive war nahezu quantitativ.

Bei Verwendung von sulfoniertem XAD 16 wurden die höchsten Adsorptionsraten für Furaneol[®] (49,2 bzw. 37,9 %) und Vanillin (24,6 bzw. 11,7 %) erreicht (Tab. 2-30 und 2-31). Damit wurden die beiden polarsten Aromastoffe mit dem niedrigsten log P_{OW} der

Modellmischung adsorbiert, die damit in organischer Lösung die geringste Löslichkeit aufweisen sollten.

Die Adsorption an chlormethyliertes Polystyren lieferte ähnliche Ergebnisse. Die Affinität zum Furaneol[®] (16,6 bzw. 12,7 %) und zum Vanillin (8,3 bzw. 5,0 %) war jedoch weniger stark ausgeprägt, so dass von zusätzlichen polaren Wechselwirkungen des sulfonierten XAD 16 zu diesen Adsorptiven auszugehen ist.

Tab. 2-31: Gemischadsorption von Aromastoffen an polystyren-gebundene Aminosäuren und Vergleichsmaterialien (250 mg Adsorbens; 25 mL Dichlormethan; 0,1 mmol je Aromastoff)

Funktionalität X	mmol -X g ⁻¹ Polymer	FG	Adsorption [%]					Gesamtbeladung [mmol]
			(2E)-Hexenal	2-Isobutylthiazol	1-Octen-3-ol	Furaneol [®]	Vanillin	
Blindwert			87,4	99,1	97,1	76,4	99,6	
-SO ₃ Na ^a	4,51	0,75	1,7	4,8	1,9	37,9	11,7	0,058
-CH ₂ -Cl ^b	2,10	0,24	2,5	5,4	4,8	12,7	5,0	0,030
-CH ₂ -Asp ^b	1,51	0,20	57,3	0,5	1,9	15,4	25,5	0,101
-CH ₂ -His ^b	1,30	0,17	76,2	2,0	2,2	25,3	24,3	0,130
-CH ₂ -Ile ^b	1,57	0,21	73,7	3,9	7,4	14,3	27,3	0,127
-CH ₂ -Thr ^b	1,66	0,22	73,2	0,0	0,0	12,7	22,2	0,108

^{a)} Amberlite XAD 16, ^{b)} PS-DVB Copolymer (2 % DVB)

Bei Einsatz der polystyren-gebundenen Aminosäuren wurden in jedem Fall die höchsten Adsorptionsraten für (2E)-Hexenal bestimmt. Vanillin wies durchweg die zweithöchste und Furaneol[®] jeweils die dritthöchste Affinität zum Polymer auf. Diese Reihenfolge war jedoch innerhalb der einzelnen Aminosäuren unterschiedlich stark ausgeprägt. Unter Berücksichtigung seines jeweils niedrigsten Funktionalisierungsgrades zeigte das Histidin-Derivat vergleichsweise hohe Affinitäten zum Furaneol[®] und zum (2E)-Hexenal.

Die beiden Adsorptive mit dem höchsten log P_{OW}-Wert, 1-Octen-3-ol und 2-Isobutylthiazol, die in organischer Lösung am besten löslich sein sollten, wurden kaum adsorbiert. Die

höchsten Adsorptionsaffinitäten zu beiden Aromastoffen wurden noch mit dem polystyren-gebundenen Isoleucin erzielt.

Insgesamt wurden in Dichlormethan geringere Adsorptionsraten als in Wasser detektiert. Dies verdeutlicht die Berechnung des Wechselwirkungsverhältnisses, die bereits in wässriger Lösung durchgeführt worden war (s. Abschnitt 2.3.1) und hier exemplarisch auf das polystyren-gebundene Histidin angewandt wurde, da mit dieser Aminosäure bei jeweils niedrigstem Funktionalisierungsgrad die höchsten Gesamtbeladungen erreicht worden waren. Für die erste Versuchsreihe wurde eine Wechselwirkung von einem Aromastoffmolekül mit 6,4 Aminosäuren, in der zweiten Versuchsreihe mit 2,5 Aminosäuren festgestellt. Die in wässriger Lösung festgestellte Abnahme der Gesamtbeladung beim Übergang von polystyren-gebundenen Aminosäuren mit polaren Seitenkettengruppierungen zum Isoleucin konnte in Dichlormethan nicht festgestellt werden.

2.3.3 Teilzusammenfassung

Die Adsorption einer Aromamodellmischung an mit Aminosäuren funktionalisierten geringvernetzten Polystyrenen zeigte erneut (s. Abschnitt 2.2.1.3.2), dass die Beladung dieser Polymere durch Implementierung von Funktionalitäten im Vergleich zum Ausgangsmaterial erhöht werden kann.

Die Adsorptionspräferenzen der beiden Adsorptive mit dem höchsten $\log P_{OW}$ -Wert folgten in etwa ihrer Löslichkeit. In wässriger Lösung wurden für 1-Octen-3-ol und 2-Isobutylthiazol hohe Adsorptionsraten erzielt, während in Dichlormethan mit diesen Aromastoffen jeweils die geringsten Beladungen verzeichnet wurden.

Für Furaneol[®] war ebenfalls eine Korrelation des Adsorptionsverhaltens mit dem $\log P_{OW}$ -Wert möglich. Aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit zeigte dieses Adsorptiv in wässriger Lösung an allen Adsorbentien die geringsten Beladungen, während in Dichlormethan deutlich höhere Adsorptionsraten erzielt wurden.

Die Adsorptionspräferenzen der Aromastoffe (2E)-Hexenal und Vanillin konnten nicht mit ihren $\log P_{OW}$ -Werten korreliert werden. Obwohl diese beiden Adsorptive im Vergleich zu den anderen Aromastoffen der Modellmischung mittlere Löslichkeiten aufweisen, wurden überproportional hohe Adsorptionsraten sowohl in Wasser als auch in Dichlormethan festgestellt. Diese Verschiebung der Adsorptionspräferenzen machte in Dichlormethan eine nahezu selektive (2E)-Hexenal-Adsorption möglich, während in wässriger Lösung bis auf Furaneol[®] alle anderen Aromastoffe unselektiv adsorbiert wurden.

In wässriger Lösung wurden für polystyren-gebundenes Histidin, Asparaginsäure und Threonin durchweg höhere Beladungen als in Dichlormethan festgestellt. Lediglich die Isoleucin-Derivate wiesen in Dichlormethan etwa doppelt so hohe Adsorptionsraten wie in Wasser auf. Bezogen auf die Adsorption aus wässriger Lösung zeigten polystyren-gebundenes Histidin, Asparaginsäure und Threonin eine um den Faktor 2,5 – 4 höhere Gesamtbeladung als das Isoleucin-Derivat, so dass die überproportional hohe (*2E*)-Hexenal- und Vanillin-Adsorption auf der Basis vorwiegend polarer Wechselwirkungen diskutiert werden muss.

3 Diskussion

3.1 Biotechnologische Erzeugung monoterpenoider Aromastoffe

3.1.1 Vorkommen und Gewinnung von Monoterpenen

Monoterpene sind verzweigte C₁₀-Kohlenwasserstoffe, die aus zwei Isopren-Einheiten aufgebaut sind. Mehr als 400 azyklische, mono- und bityklische Strukturen dieser Stoffklasse sind in der Pflanzenwelt zu finden [81]. In terrestrischen Organismen sind sie nur in geringen Mengen, z. B. als Pheromone oder Abwehrstoffe, und in marinen Organismen teilweise halogeniert anzutreffen. Sie sind Hauptbestandteil von etherischen Ölen, deren Gewinnung zu 80 % aus Nadelhölzern erfolgt. Durch Wasserdampfdestillation können deren Harzen und abgestorbenen Hölzern etherische Öle als sogenanntes Terpentinöl entzogen werden. Aus den 260.000 t a⁻¹ Terpentinöl werden 160.000 t a⁻¹ α-Pinen und 26.000 t a⁻¹ β-Pinen gewonnen. Durch Erhitzen von bityklischem β-Pinen auf 385 °C entsteht durch doppelten Ringbruch Myrcen [50]. Dieses azyklische Terpen ist das wichtigste Ausgangsmaterial zur Synthese diolefinischer Aromastoffe [82].

Durch kaltes Auspressen von Orangenschalen wird Orangenöl in einer Größenordnung von 20.000 t a⁻¹ gewonnen, dessen Destillat bis zu 97 % des monozyklischen Terpens Limonen enthält [50].

Monoterpenkohlenwasserstoffe haben wegen ihres geringen sensorischen Wertes und ihrer Lagerinstabilität als aromawirksame Stoffe nur eine untergeordnete Bedeutung und werden daher aus etherischen Ölen vor deren Verwendung abgetrennt, um die sensorisch interessanteren oxyfunktionalisierten Monoterpene anzureichern. Dieser Unterschied in der sensorischen Aktivität wird durch das Vorhandensein eines hydrophilen Molekülteils neben dem überwiegenden hydrophoben Rest verursacht, der zu einer gewissen Wasserlöslichkeit (Tab. 2-10) und damit zu oberflächenaktiven Eigenschaften führt. Diese Voraussetzungen erfüllen die Terpenkohlenwasserstoffe nur unzureichend.

Durch ihre Abtrennung stehen der chemischen Industrie aber große Mengen dieser Stoffklasse zur Verfügung, die bei einem günstigen Preis in einer Größenordnung von 2 - 4 US \$ kg⁻¹ [83] als Startmaterial für die Umwandlung in wertvollere Terpenoide genutzt werden können.

3.1.2 Darstellung monoterpenoider Aromastoffe

Terpenoide Aromastoffe können durch chemische Synthese ausgehend von kostengünstigen Terpenkohlenwasserstoffen (s. Abschnitt 3.1.1) dargestellt werden [84]. Im Zuge ein wachsendes Gesundheits- und Ernährungsbewußtsein der Bevölkerung werden diese naturidentischen Aromastoffe jedoch zunehmend durch natürliche Aromen [85] ersetzt [86]. Traditionell erfolgt die Gewinnung natürlicher Aromen aus pflanzlichem Material durch physikalische Prozesse wie Destillation oder Extraktion, was allerdings mit einigen Nachteilen behaftet ist:

- ◆ Abhängigkeit von äußeren Einflüssen (Wetter, Saison, Pflanzenkrankheiten), die zu Schwankungen in der Ausbeute und der Zusammensetzung der natürlichen Quelle führen,
- ◆ aufwendige und damit kostenintensive Isolation aufgrund geringer Konzentrationen des gewünschten Monoterpenoids,
- ◆ ökologische Nachteile (hoher Lösungsmittel- und Energieverbrauch).

Dagegen existieren viele Möglichkeiten einer biotechnologischen Darstellung von Monoterpenoiden über Isoprenoid-Biosynthesen (*de novo* Synthesen) und mikrobielle Biotransformationen [87, 88, 89]. Aufgrund der Vielfalt der Strukturen (s. Abschnitt 3.1.1) bietet sich daher ein großes ökonomisches Potential, z. B.:

- ◆ für die Bildung von Terpenoiden aus leicht verfügbaren und günstigen Monoterpenen wie Limonen und α -Pinen,
- ◆ für die Biotransformation von *neuen natürlichen* Aromen mit einzigartigen organoleptischen Eigenschaften,
- ◆ für die biotechnologische Erzeugung von Terpenoiden starker sensorischer Qualität, die nicht aus anderen biologischen oder natürlichen Quellen erhältlich sind.

Nach dem bisherigen Kenntnisstand konnte kein kommerziell genutzter Monoterpen-Biotransformationsprozess etabliert werden. Dies liegt nicht zuletzt an der schwierigen technischen Durchführung [89], die durch folgende Probleme verursacht wird:

- ◆ chemische Instabilität des Precursors (führt zu unklaren Aussagen über chemisch oder über Biotransformation gebildete Produkte) und des Produkts (führt zu Produktgemischen und einer Reduktion der Ausbeute),
- ◆ geringe Wasserlöslichkeit und hohe Flüchtigkeit des Precursors (s. Tab. 2-10) führt zu limitierter Verfügbarkeit des Substrats,
- ◆ hohe Cytotoxizität von Produkten und Edukten,

- ◆ geringe Transformationsraten führen zu geringen Produktkonzentrationen und Ausbeuten,
- ◆ Fehlen einer Produktakkumulation durch fortschreitenden Produktabbau,
- ◆ lange Inkubationszeiten,
- ◆ multiple metabolische Wege [90, 91, 92] führen zu einem schwierig zu trennenden Produktgemisch.

Einen Lösungsansatz für das letztgenannte Problem bietet *genetic engineering*. Damit sollte es möglich sein, modifizierte Stämme herzustellen, die einen metabolischen Weg katalysieren, der in der Bildung eines einzigen Produkts mündet [93].

Die geringe Wasserlöslichkeit des Substrats könnte unter Umständen durch eine Zugabe des Substrats über die Gasphase [94], durch kontinuierliche Fütterung oder durch Kultivierung in Zweiphasensystemen umgangen werden. Weitere der genannten Probleme sollten durch das Aufarbeitungsverfahren zu lösen sein (s. Abschnitt 3.2).

3.2 *In situ* Produktgewinnung flüchtiger Aromastoffe

Traditionell wurden thermische Aufarbeitungsverfahren wie Vakuum- oder Wasserdampfdestillation oder Lösungsmittlextraktionen zur Aufarbeitung der Produkte einer biotechnologischen Erzeugung angewandt. Außer bei Vorliegen von Zweiphasensystemen ist damit jedoch nur eine diskontinuierliche Produktabtrennung zu erreichen. Mit einer kontinuierlichen *in situ* Produktgewinnung kann die Ausbeute und Produktivität eines Prozesses durch drei Effekte verbessert werden [95]:

- ◆ Minimierung von Störungen der produzierenden Zelle durch Produktakkumulation (Endprodukthemmung, cytotoxische Produktkonzentrationen),
- ◆ Minimierung von Produktverlusten durch Schutz des biochemisch instabilen Produkts in Gegenwart abbauender Enzyme und unkontrollierter Entfernung aus dem System (Verflüchtigung),
- ◆ Verringerung nachfolgender Aufarbeitungsschritte.

Eine Anwendung dieser Produktgewinnung für einen anvisierten Prozess zur biotechnologischen Erzeugung monoterpenoider Aromastoffe erscheint daher vorteilhaft. Einige etablierte Techniken bieten sich für eine *in situ* Produktgewinnung an [96]:

- ◆ Verdampfungs-techniken wie z. B. Vakuumfermentation, Gas stripping oder Pervaporation (besonders bei flüchtigen Molekülen geringer Molmasse),

- ◆ Extraktionen in andere Phasen, z. B. in eine nicht wassermischbare organische Phase, überkritische Phase oder zweite wässrige Phase,
- ◆ gröÙenselektive Permeation basierend auf Membrandialyse,
- ◆ reversible Komplexbildung mit löslichen Reagenzien (z. B. Bildung einer Schiffschen Base), die zu löslichen oder unlöslichen Komplexen führt (Aromastoffe könnten nach dieser Trenntechnik allerdings nicht mehr als „natürlich“ [85] deklariert werden) oder
- ◆ Produktimmobilisierung über Adsorption oder spezifische Bindung an wasserunlösliche polymere Träger.

Denkbar sind auch Kombinationen zweier oder mehrerer der obengenannten Techniken. Vom technischen Aufwand und unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten betrachtet, ist die Adsorption eine vielversprechende Lösung [97]. Hier ergeben sich konkret folgende Vorteile [98]:

- ◆ Hohe Produktakkumulation,
- ◆ reduzierter Lösungsmiteleinsetz,
- ◆ geringer Energieverbrauch,
- ◆ keine thermische Belastung der Produkte,
- ◆ Einsatz auch in Mehrphasensystemen möglich,
- ◆ Erhalt eines vitalen Biokatalysators.

Einige *in situ* Produktadsorptionen biotechnologisch erzeugter Aromen sind in der Literatur bereits beschrieben worden (Tab. 3-1). Mit dem tetrazyklischen Diterpen Taxol wurde ein den Monoterpenen verwandtes, aber nicht aromawirksames Molekül als aktuelles Beispiel in die Übersicht aufgenommen.

Für alle Aromastoffe mit Ausnahme des 4-Decanolids und des Taxols wurden bei *in situ* Produktadsorption Ausbeutesteigerungen bis um den Faktor 30 beobachtet. Im Falle des biotechnologisch erzeugten 4-Decanolids wurde durch Adsorbenszugabe erreicht, dass der transformierende Organismus nach Biokonversion dem toxischen Effekt des Produkts durch dessen *in situ* Adsorption entzogen wurde. Eine Übersicht über *in situ* Produktgewinnungen anderer Stoffklassen mit Hilfe der Adsorption stellten *Belin et al.* [99] und mittels anderer Techniken *Freeman et al.* [96] zusammen.

Es muss jedoch festgehalten werden, dass in allen Fällen die Adsorption einer Summe von Produkten [100, 101, 103, 104] oder aber eines einzigen Produkts [19, 102, 105], das durch vollständige Umsetzung erzeugt wurde, beschrieben wurde. Eine selektive *in situ* Produktadsorption aus einem Gemisch wurde somit nicht beschrieben.

Tab. 3-1: *In situ* Produktadsorption mikrobiell erzeugter Aromastoffe und Taxol

Produkt(e)	Mikroorganismus	Ausbeutesteigerung	Literatur
Monoterpen-Alkohole	<i>Ambrosiozyma monospora</i>	Faktor 4,0	[100]
2-Phenylethanol/ 2-Phenylacetat	<i>Kluyveromyces marxianus</i>	Faktor 7,0	[100]
Benzaldehyd	<i>Ischnoderma benzoinum</i>	Faktor 2,0	[19]
Vanillin/ Vanillylalkohol	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Faktor 1,4	[101]
Taxol	<i>Taxus cuspidata</i>	Faktor 1,4 - 1,7	[102]
Flüchtige Komponenten eines etherischen Öls	<i>Hypomyces odoratus</i>	Faktor 27,0 - 30,0	[103]
Monoterpen-Alkohole	<i>Ceratocystis variopora</i>	Faktor 3,8	[104]
4-Decanolid	<i>Sporidiobolus salmonicolor</i>	Schutz der Hefe vor dem toxischen Effekt des Produkts	[105]

3.3 Funktionalisierte PS-DVB-Harze in der Festphasenextraktion

PS-DVB-Harze zeigen von allen organischen Adsorberpolymeren die höchste Affinität zu unpolaren Molekülen. Mit steigender Molekülmasse erhöhen sich die Adsorptionsraten, während mit steigender Polarität der Analyten ein Absinken der Adsorptionsraten zu beobachten ist. Durch Einführung verschiedener Funktionalitäten wurde daher versucht, die Adsorptionsraten polarer Substanzen in Festphasenextraktionen zu erhöhen und damit Materialien mit Umkehrphasencharakter herzustellen, die im Gegensatz zu Silikagelen über ein unpolares polymeres Gerüst mit polaren Funktionalitäten verfügen.

Fritz und Sun [37, 57] implementierten dazu $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CH}_2\text{CN}$ und $-\text{COCH}_3$ (jeweils $\approx 1,2 \text{ mmol Funktionalität g}^{-1}$ Polymer) auf hochvernetzten Adsorbentien und geringvernetzten Copolymeren auf PS-DVB-Basis. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial und Silikagel zeichneten sich die modifizierten Adsorbentien durch eine erhöhte Selektivität und höhere Adsorptionsraten gegenüber polaren Analyten aus. Dieser Effekt wurde vor allem der verbesserten Benetzbarkeit des Polymers zugeschrieben. Um ein Optimum an

Wiederfindung zu erreichen, war eine genaue Einstellung des Funktionalisierungsgrades notwendig [23].

Masqué et al. [106, 20] setzten acetylierte (FG = 0,30) und benzoyleierte (FG = 0,60) PS-DVB-Adsorbentien ein, um eine bessere Abtrennung von phenolischen Komponenten aus Abwässern zu erreichen. *Schmidt* [107] verwendete ebenfalls acetylierte PS-DVB-Harze, um Phenol aus wässrigen Proben zu entfernen, indem er eine Membran mit den funktionalisierten PS-DVB-Harzen imprägnierte. Für das gleiche Trennproblem wurden auch PS-DVB-Harze mit Kationenaustausch-Funktionen (-COOH, FG bis 0,55) eingesetzt [108].

Einen konkreten Einsatz funktionalisierter PS-DVB-Harze in der Biotechnologie beschrieb *Casillas* [109]. Amberlite XAD 2 und 4 wurden mit -CH₂CH₂Br-Gruppen funktionalisiert (keine Angabe über Funktionalisierungsgrade) und in der Abtrennung von Aminosäuren und eines Dipeptids eingesetzt.

3.3.1 Anwendungsbereiche sulfonierter Adsorberpolymere

Sulfonierte PS-DVB-Harze werden seit vielen Jahren zur Ionenaustausch-Chromatographie von Kationen und anderen Analyten benutzt [110]. Für moderne Ionen-Chromatographie werden die gewünschten Polymere unter milden Bedingungen sulfoniert, so dass nur geringe Austauschkapazitäten vorliegen. *Sevenich und Fritz* [111] führten beispielsweise Trennungen von Metallkationen mit sulfonierten Harzen durch, die eine Austauschkapazität von lediglich 6,1 $\mu\text{mol g}^{-1}$ aufwiesen.

Schmidt und Fritz [112] benutzten sulfonierte Harze mit geringer Austauschkapazität zur Aufkonzentrierung und anschließenden Trennung organischer Solute aus wässrigen Matrices.

Sun [113] und *Chambers* [114] benutzten sulfonierte stationäre Phasen in der HPLC. Die Anwendung neuer Kationenaustausch-Typen in der HPLC auf der Basis sulfoacylierter hochvernetzter PS-DVB-Harze wurde von *Seubert et al.* [115] beschrieben.

Dumont et al. [116] berichteten über den Einsatz sulfonierter makroporöser PS-DVB-Harze in der Ionenaustausch-Chromatographie in nichtwässrigen Medien. Die Ergebnisse deuteten darauf hin, dass eine verbesserte Solvatation der stationären Phase entscheidend zur Erhöhung der Selektivität beiträgt. Für den Kationenaustausch verschiedener Amine wurde in dieser Phase ein reiner Kationenaustausch-Mechanismus festgestellt, anstatt des in wässriger Phase ablaufenden gemischten Mechanismus, der zusätzlich hydrophobe Wechselwirkungen der Analyte mit dem polymeren Träger der Sulfonsäuregruppen beinhaltet. Insgesamt waren mit nichtwässrigen Eluenten Trennungen möglich, die in

wässrigen mobilen Phasen nur schwer zu erreichen sind. Durch Hinzufügen eines Kronenethers konnte die Trennung durch Komplexbildung verbessert werden.

Dumont und Fritz [117] untersuchten sulfonierte PS-DVB-Materialien (8 µm) in Studien zur Festphasenextraktion. Sie konnten ebenfalls zeigen, dass die Oberflächenmodifizierung den Kontakt zwischen den gelösten Soluten und der Oberfläche des Packungsmaterials verbessert. Die besten Wiederfindungen für polare Komponenten wurden bei einer Funktionalisierung von 0,6 mmol -SO₃H g⁻¹ Polymer erreicht.

Im Lebensmittelbereich wurden sulfonierte PS-DVB-Harze zur Analyse von Zuckern und Alkoholen in Wein eingesetzt. Dabei kam ein gel-type sulfoniertes Polystyren mit Calcium als Gegenion in wässriger Phase zum Einsatz [118].

3.4 Darstellung funktionalisierter PS-DVB-Harze

3.4.1 Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades vom Porenvolumen

Anhand einer regioselektiven Bromierung (s. Abschnitt 2.1.2) waren aus einer Gruppe von sechs Adsorbentien auf PS-DVB-Basis mit unterschiedlichen physikalischen Kenngrößen (Tab. 2-1) die beiden Adsorbentien mit den höchsten Funktionalisierungsgraden für weitere Funktionalisierungen ausgewählt worden. Für Lewatit OC 1062 und Amberlite XAD 16 konnten bei dieser Modellreaktion besonders hohe, für Lewatit EP 63 mit Abstand die niedrigsten Funktionalisierungsgrade erreicht werden (Tab. 2-2). Im Falle des letztgenannten Adsorbens korrelierte der geringe Funktionalisierungsgrad mit dem kleinsten Porendurchmesser aller Harze.

Tab. 3-2: Klassifizierung der Porengröße nach IUPAC [119]:

Klassifizierung	Porengröße [nm]
Mikroporen	<2
Mesoporen	2 – 50
Makroporen	>50

Schröder und Radeke [120] untersuchten den Einfluss der Porenstruktur von Adsorbentien auf ihre Adsorptionseigenschaften, wobei sie mit den Lewatiten OC 1062 und EP 63 auch zwei der in der Modellreaktion (s. Abschnitt 2.1.2) eingesetzten Adsorbentien

miteinbezogen. Eine genaue Bestimmung der Porengrößenverteilung zeigte, dass Lewatit EP 63 ein um den Faktor 2 – 3,5 (je nach Methode) größeres Mikroporenvolumen (Tab. 3-2) als Lewatit OC 1062 besitzt (Tab. 3-3). Im Bereich der Mesoporen ist das Gesamtvolumen für Lewatit OC 1062 jedoch ca. um den Faktor 9 größer als das des Lewatit EP 63. Aus den nach jeweils zwei Methoden berechneten Volumina für die jeweilige Porenklasse wurde ein Mittelwert berechnet und daraus ein mittleres Gesamtporenvolumen im Bereich der Mikro- und Mesoporen für das jeweilige Adsorbens bestimmt. Insgesamt ergibt sich dabei ein um den Faktor 2,4 größeres mittleres Gesamtporenvolumen für Lewatit OC 1062. Dieser Faktor ergibt sich auch bei der Korrelation der bei der Bromierung erreichten Funktionalisierungsgrade für beide Adsorbentien.

Tab. 3-3: Porenstruktur [120] und Funktionalisierungsgrade verschiedener PS-DVB Adsorbentien nach Bromierung

Adsorbens	Mikroporenvolumen		Mesoporenvolumen		Mittleres Gesamt-Porenvolumen	FG ^e
	[cm ³ g ⁻¹]		[cm ³ g ⁻¹]			
	1 ^a	2 ^b	1 ^c	2 ^b	[cm ³ g ⁻¹] ^d	
EP 63	0,47	0,35	0,13	0,11	0,53	0,26
OC 1062	0,24	0,10	1,09	1,14	1,28	0,60
Diaion HP 21	keine Daten verfügbar				0,95 ^f	0,58
Amberlite XAD 16	keine Daten verfügbar				1,82 ^f	0,61

^{a)} Horvath-Kawazoe-Methode, ^{b)} Density Functional Theorie, ^{c)} Baret-Joyner-Halenda-Methode [120],

^{d)} Summe der Mittelwerte der nach beiden Methoden berechneten Volumina, ^{e)} s. Abschnitt 2.1.2,

^{f)} lt. Herstellerangaben

Für Amberlite XAD 16 und Diaion HP 21 waren Herstellerangaben über das mittlere Porenvolumen verfügbar (Tab. 3-3). Im Vergleich zum Lewatit OC 1062 wurde deutlich, dass bei einem größeren mittleren Porenvolumen (XAD 16) auch der bei der Bromierung als Modellreaktion erreichte Funktionalisierungsgrad höher lag und bei einem kleinerem mittleren Porenvolumen (Diaion HP 21) entsprechend geringer war. Eine genaue Korrelation mit den gut übereinstimmenden Werten der Lewatite war aber in diesen Fällen nicht möglich.

In *vergleichenden* Untersuchungen ist das mittlere Porenvolumen *der* Parameter eines Adsorbens, mit dem bei Funktionalisierungen unter *gleichen* Reaktionsbedingungen eine Aussage über den zu erreichenden Funktionalisierungsgrad möglich oder abschätzbar ist. Liegen detaillierte Untersuchungen wie im Fall der beiden Lewatite vor, ist sogar eine relativ gute Korrelation möglich. Erschwert wird diese Korrelation dadurch, dass die

Porenstrukturuntersuchungen in Abhängigkeit von der verwendeten Methode teilweise recht divergierende Ergebnisse liefern (Tab. 3-3) und Angaben des Herstellers entweder eine relativ große Bandbreite haben (s. Porendurchmesser, Tab. 2-1) oder aber keine Angabe über die Methode und den Messbereich und damit keinen genauen Vergleich ermöglichen. Weiterhin muss in Betracht gezogen werden, dass die mittleren Porenvolumina in trockenem Zustand bestimmt werden, während Funktionalisierungen in verschiedenen Lösungsmitteln stattfinden, die ein unterschiedliches Schwellverhalten des Polymers und damit eine mehr oder weniger große Veränderung des detektierten Wertes zur Folge haben.

3.4.2 Implementierung sterisch anspruchsvoller Reste

Einige Reaktionen zur Funktionalisierung von Adsorbentien auf PS-DVB-Basis hatten die Implementierung sterisch anspruchsvoller zyklischer Reste beinhaltet. Es wurden Funktionalisierungsgrade von 0,09 bis 0,15 (Tab. 3-4) und damit deutlich geringere als bei Bromierungen erreicht (Tab. 2-2). Berücksichtigt man, dass 90 % der spezifischen Oberfläche eines Adsorbens im Inneren des Polymers liegen, wurde mit diesen Funktionalisierungen nur eine Modifizierung der äußeren Oberfläche durchgeführt.

Ein Größenvergleich verschiedener Funktionalitäten sollte darüber Aufschluss geben, ob sterische Limitierungen höhere Funktionalisierungsgrade verhindern.

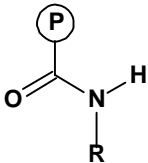
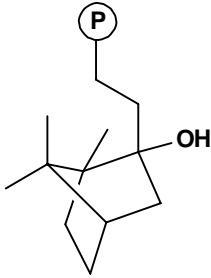
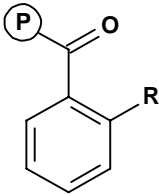
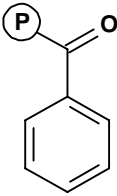
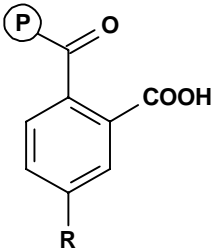
Ein aromatisches Ringsystem weist beispielsweise mit 0,7 nm einen um den Faktor 3 größeren Durchmesser als Brom mit einem Kovalenz-Radius von 0,114 nm [121] auf. Werden weitere Substituenten am Aromaten hinzugerechnet, kann man von einem Durchmesser von etwa 1 nm ausgehen. Damit sollte funktionalisierten Aromaten genügend Raum in den größten Mikroporen (<2 nm) zur Verfügung stehen. Berücksichtigt werden muss dabei jedoch der Mechanismus der jeweiligen Funktionalisierung.

Die Implementierung eines 2-Chlorbenzoyl-Restes verläuft beispielsweise als Friedel-Crafts-Acylierung unter Zuhilfenahme des Lewis-Säure-Katalysators Zinn(IV)chlorid. Dabei wird durch Anlagerung des Katalysators an den Sauerstoff des entsprechenden Säurechlorids zunächst ein Acylium-Komplex gebildet. Berücksichtigt man alle Bindungslängen und Kovalenzradien der beteiligten Atome und Bindungen (Abb. 3-1), so scheint eine Ausbildung dieses Komplexes in Mikroporen aus sterischen Gründen nur schwer durchführbar zu sein.

Mit einem Adsorbens wie Lewatit EP 63 sollte daher aufgrund eines überwiegenden Mikroporenvolumen-Anteils am Gesamtporenvolumen (Tab. 3-3) nur ein geringer Funktionalisierungsgrad zu erreichen sein. Für Lewatit OC 1062 mit einem überwiegenden Mesoporenvolumen-Anteil am Gesamtporenvolumen erscheint dagegen aus *sterischen*

Gründen ein hoher Funktionalisierungsgrad möglich. Das sollte auch der Fall sein, wenn das Adsorbens bereits funktionalisiert ist und weiter chemisch modifiziert wird. Dies erfolgt z. B. bei der Implementierung zyklischer Carbonsäureamide und von Borneol-Derivaten (s. Abschnitt 2.1.3), die ausgehend von lithiierten PS-DVB-Harzen dargestellt werden.

Tab. 3-4: Implementierung sterisch anspruchsvoller Reste an PS-DVB-Adsorbentien

Adsorbens	Funktionelle Gruppe -X	mmol -X g ⁻¹ Polymer	FG	Quelle	
a, b) Lewatit OC 1062		a) R = C ₆ H ₅ , b) R = C ₆ H ₁₁	a) 0,86 b) 0,80	a) 0,10 b) 0,09	Abschnitt 2.1.3.1
a, b) Amberlite XAD 16		a) mit Dimethylspacer b) ohne Dimethylspacer	a) 0,82 b) 1,14	a) 0,10 b) 0,15	Abschnitt 2.1.3.2
a) Amberlite XAD 16 b) Lewatit OC 1062		a) R = H, b) R = Cl	a) 1,12 b) 1,04	a) 0,13 b) 0,13	Abschnitt 2.1.5
Amberchrom 161 M (Tab. 2-1)			k. A.	ca. 0,60	[20]
a, b) Amberchrom 161 M (Tab. 2-1)		a) R = COOH, b) R = NO ₂	a) 0,53 b) 0,62	a) 0,06 b) 0,07	[122]

Bei einem Kovalenzradius des Lithiums von 0,152 nm [121] bliebe selbst bei beidseitiger Funktionalisierung einer Mikropore von 2 nm Durchmesser und der daraus resultierenden

Porenverengung von etwa 0,3 nm genügend Raum für ein elektrophil angreifendes zyklisches Reagenz, für das mit Substituenten ein Durchmesser von etwa 1 nm veranschlagt werden kann. Eine Funktionalisierung in den kleinsten Mesoporen sollte aus sterischen

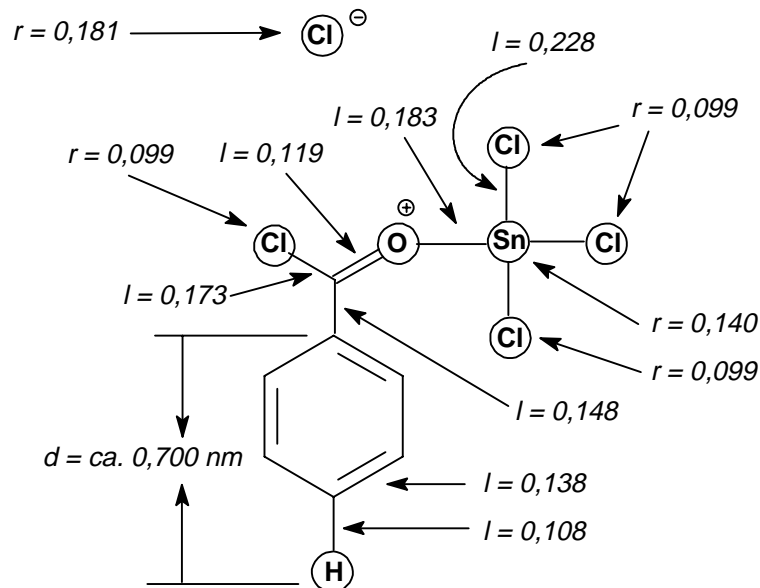


Abb. 3-1: Bindungslängen l [nm] [123] und Kovalenz- und Ionenradien r [nm] [121] im Acylium-Komplex der 2-Chlorbenzoylierung von Lewatit OC 1062

Gründen noch möglich sein. Die geringen Funktionalisierungsgrade bei Implementierung zyklischer Reste in der Größenordnung um 0,10 bei einem Mesoporenvolumenanteil am Gesamtporenvolumen von ca. 90% zeigen, dass eine tiefgreifendere chemische Modifizierung der Adsorbentien mit höheren Funktionalisierungsgraden also offensichtlich auch aus anderen Gründen verhindert wird. Hierbei kann man sich ein Verschließen der Pore nach erfolgter Funktionalisierung am Poreneingang vorstellen, was ein tieferes Eindringen der Reaktanden in die Porenstruktur verhindern würde.

In der Literatur [66] wird davon ausgegangen, dass die Oberfläche der Adsorbentien mit Spuren von adsorbiertem Wasser oder Sauerstoff verunreinigt sind, so dass im physikalisch-chemischen Sinne keine reinen Oberflächen vorliegen. Weiterhin besitzen fast alle porösen Adsorbentien energetisch heterogene Oberflächen. Diese Tatsachen setzen Grenzen hinsichtlich der Interpretation solcher Reaktionen. Die theoretische Erfassung wird noch zusätzlich dadurch erschwert, dass der Stofftransport bei der Diffusion und Adsorption der Reaktanden im Hohlraumssystem sehr kompliziert ist.

Eine Einschätzung der erreichten Funktionalisierungsgrade sollte aber durch Vergleich mit Funktionalisierungen aus der Literatur möglich sein. *Masqué et al.* [20, 122] funktionalisierten

mit Amberchrom 161 M (Tab. 2-1) ein Adsorbens, dass bei einer Modellreaktion (s. Abschnitt 2.1.2) geringere Funktionalisierungsgrade als Lewatit OC 1062 und Amberlite XAD 16 hervorgebracht hatte. Bei Benzoylierung dieses Adsorbens [20] erreichten sie aber unabhängig von der Reaktionsdauer ohne Angabe der Bestimmungsmethode jeweils Funktionalisierungsgrade von ca. 0,60, während die nach der gleichen Synthesvorschrift durchgeführte Funktionalisierung von Amberlite XAD 16 nur einen Funktionalisierungsgrad von 0,13 hervorbrachte (s. Abschnitt 2.1.5). Die Unabhängigkeit des Funktionalisierungsgrades von der Reaktionsdauer konnte durch die eigenen Untersuchungen anhand einer anderen Reaktion *nicht* bestätigt werden (s. Abschnitt 2.1.5.1). Die von dem gleichen Autor durchgeführte Implementierung zweier sterisch anspruchsvollerer zyklischer Reste [122] stimmt dagegen mit den eigenen Ergebnissen überein. Mit 0,06 bzw. 0,07 liegen die bei Implementierung disubstituierter benzoylierter Derivate erreichten Funktionalisierungsgrade unterhalb der für Lewatit OC 1062 und Amberlite XAD 16 detektierten und bestätigen damit das bei der Bromierung erhaltene Ergebnis, dass für das von *Masqué* verwendete Adsorbens geringere Funktionalisierungsgrade zu erreichen sind. Damit wurde bei diesen Derivaten ebenso nur eine Modifizierung der äußeren Oberfläche erreicht.

3.4.3 Maximaler Funktionalisierungsgrad

Bei der Bromierung (s. Abschnitt 2.1.2) und der Sulfonierung (s. Abschnitt 2.1.5.2) hochvernetzter Adsorbentien waren Reaktionsparameter in einigen Ansätzen sukzessive erhöht worden, um eine Aussage über den für die ausgewählten Adsorbentien maximal zu erreichenden Funktionalisierungsgrad treffen zu können.

Von insgesamt zwanzig mit verschiedenen Funktionalitäten derivatisierten Adsorbentien wies neben dem unter extremen Reaktionsbedingungen bromierten (FG = 0,73) und sulfonierten Adsorbens (FG = 0,75) ein formyliertes (FG = 0,81) PS-DVB-Harz den höchsten Funktionalisierungsgrad auf. In allen drei Fällen wurden dabei relativ kleine Reste über einstufige Synthesen auf Amberlite XAD 16 implementiert.

Eine vollständige Substitution aller aromatischen Ringe ist damit nicht möglich. Vom Mechanismus aus betrachtet, wäre dies durchaus vorstellbar, da ein Alkylrest als „Erstsubstituent“ sich auf eine elektrophile aromatische Zweitsubstitution aktivierend auswirkt und *ortho/para*-dirigierend ist. Es muss aber berücksichtigt werden, dass der Funktionalisierungsgrad eine statistisch errechnete Größe ist (s. Abschnitt 4.2.1.2). Daher kann man annehmen, dass einige Aromaten aufgrund der beschriebenen aktivierenden

Wirkung des „Erstsubstituenten“ mehrfach substituiert werden. Für die Sulfonierung [40] und die Bromierung [24] wird unter den Reaktionsbedingungen allerdings aus sterischen Gründen vorwiegend von Monosubstitution in *p*-Stellung ausgegangen.

Hodge et al. [14] postulierten, dass eine Funktionalisierung hochvernetzter Polymere wegen des zunehmenden Verbleibs von Verunreinigungen auf der Polymeroberfläche nicht mehr als zwei bis drei Reaktionsstufen umfassen sollte. Bei der Darstellung des formylierten Derivates über eine dreistufige Synthese (s. Abschnitt 2.1.3.1) wurde nur ein Funktionalisierungsgrad von 0,63 erreicht. Der um 0,19 geringere Funktionalisierungsgrad des formylierten Adsorbens bei mehrstufiger Synthese stützt dieses Postulat, wobei aber berücksichtigt werden muss, dass *beide* Reaktionswege nicht optimiert und jeweils nur einmal durchgeführt wurden.

Spezialfall Sulfonierung:

Für die Sulfonierungsreaktion (Tab. 2-7) ist sichergestellt, dass keine wesentlich weitere Erhöhung des Funktionalisierungsgrades mehr zu erwarten ist, da bereits bei 130 °C die Desulfonierung vorwiegend an disubstituierten Aromaten, die aufgrund eines hohen Vernetzungsgrades im Adsorbens größtenteils vorliegen sollten, einsetzt [14]. Eine höhere thermische Stabilität könnte zwar durch *Sulfoalkylierung* erreicht werden [124], beinhaltet aber aufgrund der größeren Raumerfüllung dieser Funktionalität wieder die Gefahr einer sterischen Limitierung. Eine weitere Erhöhung der Reaktionsdauer erscheint nicht sinnvoll, da bereits nach kurzer Reaktionsdauer die Oberfläche weitestgehend hydrophiliert ist und damit die Diffusion polarer Reaktanden in die Porenstruktur erleichtert sein sollte.

Insgesamt kann also bei einstufigen Funktionalisierungen maximal ein Funktionalisierungsgrad in der Größenordnung um 0,80 erreicht werden. Abweichungen von diesem Richtwert sollten auf sterische Unterschiede der verschiedenen Funktionalitäten zurückzuführen sein. Zieht man erneut die bereits in Abschnitt 3.4.1 zitierte Untersuchung zur Porenstruktur der Adsorbentien hinzu [120], so wird deutlich, dass sich 78 – 91 % (je nach Meßmethode) des Gesamtporenvolumens von Lewatit OC 1062 auf die Mesoporen erstreckt. Da für Amberlite XAD 16 aufgrund des Funktionalisierungsverhaltens von einem analogem Verhältnis der Porenvolumina ausgegangen werden kann, deutet die prozentuale Übereinstimmung von maximalem Funktionalisierungsgrad und Anteil der Mesoporen am Gesamtporenvolumen auf eine ausschließliche Funktionalisierung in den Mesoporen hin.

3.4.4 Mechanismus der Sulfonierung

Der Mechanismus der Sulfonierung beinhaltet zunächst den elektrophilen Angriff des Aromaten unter Bildung eines σ -Komplexes, dem eine Abspaltung des Wasserstoffs durch eine Lewis-Base wie HSO_4^- oder H_2SO_4 folgt. Die vorherrschende elektrophile sulfonierende Species und der exakte Reaktionsweg hängen von den jeweiligen Reaktionsbedingungen ab [125]. In wässrigen Schwefelsäurelösungen ist das Elektrophil eine Kombination aus H_2SO_4 und H_3O^+ (H_3SO_4^+), während bei Konzentrationen über 80 % wie bei den eigenen Sulfonierungen (s. Abschnitt 2.1.5.1) eine Kombination aus SO_3 und H_2SO_4 ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$) vorliegt. Die meisten Sulfonierungen werden durchgeführt, um eine maximale Kapazität (Funktionalisierungsgrad) zu erreichen. Da mit den untersuchten PS-DVB-Harzen unpolare Polymere vorliegen, ist es für eine hochpolare Substanz wie Schwefelsäure schwierig, in die Poren des Polymers einzudringen. So ist zunächst nur eine Sulfonierung der äußersten Schichten eines Polymers möglich. Ist die äußere Oberfläche des Polymers sulfoniert, ist auch ihre Polarität erhöht und erlaubt ein tieferes „schichtweises“ Eindringen der sulfonierenden Species in Richtung auf die Mitte des Polymerkügelchens. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen sulfonierter PS-DVB-Harze zeigen [126], dass bei Sulfonierung in Gegenwart von Essigsäure (s. Abschnitt 4.2.1.7.7) als polarer Diffusionshilfe eine wesentlich homogenere Verteilung der Sulfonsäuregruppierungen als bei einfacher Sulfonierung allein mit konz. Schwefelsäure erreicht wird. Eine zusätzliche Quervernetzung durch Bildung von Schwefelbrücken ist in jedem Fall möglich [127], erreicht aber nicht das Ausmaß, das bei der Chlormethylierung beobachtet wird.

Untersuchungen haben gezeigt, dass die Sulfonierung sehr schnell verläuft und bei Einsatz geringvernetzter Polymere daher schwierig zu kontrollieren ist. Soll eine definierte Kapazität erreicht werden, muss auf höhervernetzte polymere Träger zurückgegriffen werden. Dann muss allerdings davon ausgegangen werden, dass nur eine Sulfonierung der äußeren Schichten stattfindet. *Sevenich und Fritz* konnten dies bei der Sulfonierung eines PS-Harzes mit 12 % DVB-Anteil (Partikeldurchmesser: 12-15 μm) zeigen [128]. Anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen wurde deutlich, dass nach Ersatz des Gegenions H^+ durch UO_2^+ eine Agglomeration der Sulfonsäuregruppen an der Oberfläche dieses im Vergleich zu Adsorberpolymeren relativ gering vernetzten Polymers stattgefunden hatte. Durch Vergrößerung der Aufnahmen wurde die durch Sulfonierung hinzugewonnene Schichtdicke auf **20** nm beziffert.

Bei der Sulfonierung dünner Polystyrenfilme (142 ± 1 nm) mit 50 und 96 %iger Schwefelsäure wurde ebenfalls die Oberflächenbeschaffenheit der sulfonierten PS-Filme

untersucht [129]. Durch Ellipsometrie wurde nach Sulfonierung eine um 4 nm erhöhte Schichtdicke des PS-Films bestimmt. Aufgrund der Morphologie des Materials (keine Hohlraumstruktur) konnte im Gegensatz zu den Adsorbenzien *keine* Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades von der Reaktionsdauer festgestellt werden.

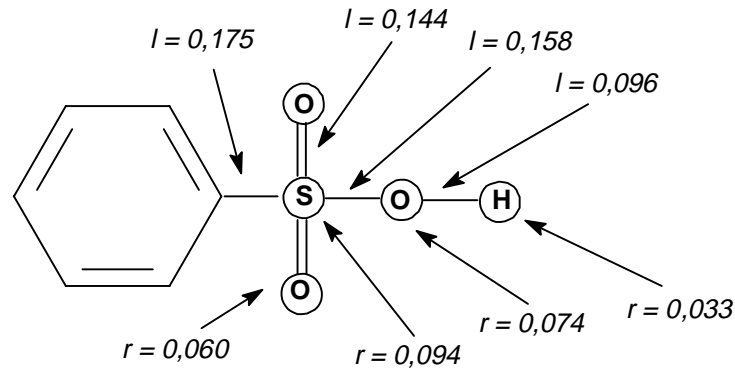


Abb. 3-2: Bindungslängen I [nm] [123] und Kovalenzradien r [nm] [121] in der Sulfonsäuregruppierung

Die räumliche Verteilung der SO₃⁻-Gruppen auf dem funktionalisierten PS-Film wurde durch Fluoreszenzmikroskopie anhand der Wechselwirkung von Rhodamin B mit den Funktionalitäten untersucht. Dabei wurde eine recht heterogene Morphologie mit Stellen nicht abreagierten Polystyrens und Orten hoher Funktionalisierungsdichte festgestellt. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass ein Fortschreiten der Funktionalisierung vorwiegend dort geschieht, wo bereits polare Gruppierungen auf dem Polymer vorhanden sind.

Durch die Messung der Kontaktwinkel von Wassertropfen auf dem Polystyren-Film vor und nach Sulfonierung konnte die starke Hydrophilierung der Polymeroberfläche verdeutlicht werden.

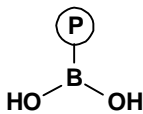
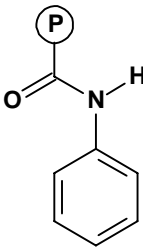
Eine Aussage über die Verteilung der Sulfonsäuregruppierungen auf dem hochvernetzten Adsorbens ist nur schwer zu treffen. Einerseits spricht die ausgeprägte Hohlraumstruktur der Polymere für eine heterogene, andererseits der Einsatz von Essigsäure als polarer Diffusionshilfe (s. Abschnitt 4.2.1.7.7) für eine homogene Verteilung der Sulfonsäuregruppierungen. Dass Diffusionsvorgänge bei der Funktionalisierung dieses im Gegensatz zu den Polystyren-Filmen hochvernetzten Materials aber eine entscheidende Rolle spielen, wird dadurch deutlich, dass durch Titration in jedem Fall (Tab. 2-5) geringere Funktionalisierungsgrade bestimmt wurden als mit Hilfe der Elementaranalyse oder der Gravimetrie (s. Abschnitt 2.1.5.1). Der Austausch aller Gegenionen ist an schwer zugänglichen Sulfonsäuregruppierungen innerhalb der für diese Bestimmungsmethode benötigten Zeit offensichtlich nicht möglich.

Die in der zitierten Literatur aufgeführten Zunahmen der Schichtdicken des Polymers durch Sulfonierung von 4 nm [129] bzw. 20 nm [128] würden die in Abschnitt 3.4.3 geführte Diskussion stützen, nach der eine Funktionalisierung der Mikroporen anscheinend nicht möglich ist. Betrachtet man aber die Kovalenzradien und Bindungslängen dieser Funktionalität (Abb. 3-2), so ist bei Addition dieser Größen und der Annahme von Mehrfachsubstitutionen aus rein chemischer Sicht eine Zunahme der Schichtdicke auf dem Polymer nur in der Größenordnung von 1 bis 1,5 nm denkbar.

3.4.5 Vergleich der Funktionalisierung geringvernetzter Copolymere mit hochvernetzten Adsorbentien

Die Aminierung chlormethylierter PS-DVB-Harze hatte gezeigt, dass unter gleichen Reaktionsbedingungen an einem 2 % quervernetzten Copolymer unabhängig vom Funktionalisierungsgrad des Edukts konstant 80-82 % bzw. 88 % der Chloridreste gegen Trimethyl- bzw. Dimethylaminreste ausgetauscht wurden, während an chlormethyliertem

Tab. 3-5: Vergleich der Funktionalisierungsgrade geringvernetzter PS-DVB-Copolymere und hochvernetzten PS-DVB-Adsorbentien bei gleicher Reaktionsausführung

Bromierter Precursor			Produkt			
Polymer	mmol -Br g ⁻¹ Edukt ^a	FG ^a	Funktionelle Gruppe -X	mmol -X g ⁻¹ Polymer	FG	Ausbeute [%]
a) Biobeads S-X 1	a) 2,89	0,39		a) 3,15	0,38	a) 97 [17]
b) Lewatit OC 1062	b) 3,96	0,60		b) 2,57	0,31	b) 52
(Tab. 2-3)						
a) Biobeads S-X 1	a) 2,89	0,39		a) 2,20	0,31	a) 80 [17]
b) Lewatit OC 1062	b) 3,96	0,60		b) 0,86	0,10	b) 17
(Tab. 2-3)						

Amberlite XAD 16 die entsprechenden Austauschraten nur bei 18 bzw. 31 % lagen (Tab. 2-5). Die sterischen Limitierungen, denen hochvernetzte Adsorbentien bei Funktionalisierung

ausgesetzt sind und die bereits beim Übergang vom Dimethyl- zum etwas sterisch anspruchsvolleren Trimethylamin deutlich werden, zeigen sich auch im Vergleich ausgewählter eigener Ergebnisse mit den in der Literatur nach der gleichen Reaktionsvorschrift erzielten.

Farall et al. [17] setzen für die Lithiierung bromierter PS-DVB-Harze und anschließende Umsetzung dieser Intermediate mit Elektrophilen Biobeads S-X 1 mit nur 1 % DVB-Anteil ein. Bei der Darstellung polystyren-gebundener Borsäure konnten sie insgesamt 97 % der Brom-gegen Borsäure-Reste austauschen (Tab. 3-5). An hochvernetztem Lewatit OC 1062 war nur ein Austausch von 52 % der Brom-Reste möglich. Bei der Implementierung eines zyklischen Carbonsäureamids traten prägnantere Unterschiede zutage. Die Ausbeute des Ersatzes von Brom durch das sterisch anspruchsvollere Amid betrug für das geringvernetzte Copolymer immerhin noch 80 %, während am hochvernetzten Lewatit OC 1062 nur noch 17 % der Brom-Atome durch Amid-Funktionen ersetzt wurden.

Bei Funktionalisierung von geringvernetzten Copolymeren sind somit im Vergleich zu hochvernetzten Adsorbentien in jedem Fall höhere Funktionalisierungsgrade zu erreichen. Dies gilt insbesondere bei der Implementierung sterisch anspruchsvoller Reste. So verläuft selbst die Funktionalisierung chlormethylierter PS-DVB-Copolymere mit Aminosäureresten in hohen Ausbeuten (s. Abschnitt 2.1.7). Aufgrund des Fehlens einer Porenstruktur ist die konkrete Anwendung dieser funktionalisierten PS-DVB-Copolymere in der Adsorption dafür eingeschränkt.

3.5 Mechanismus der Festphasenextraktion

Prinzipiell werden drei Mechanismen in Festphasenextraktionen zur Trennung und Isolation ausgenutzt: *Normal-Phase*, *Umkehr-Phase* und *Ionenaustausch* [130]. Daneben sind aber auch *gemischte Mechanismen* möglich.

Der *Normalphasenmechanismus* beruht auf der Adsorption eines Analyten an eine polare Phase. Der Zusatz „Normal“ rührt von der Anwendung dieser Standardtechnik bereits in der klassischen Flüssigchromatographie (vor 1960) her. Hierbei werden polare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol- und induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mittlerer Energie ausgenutzt (Tab. 3-6). Als Adsorbentien kommen Silikagele, Aluminiumoxide und Magnesiumsilikate (Florisil), aber auch gebundene Phasen wie Aminopropyl-, Cyanopropyl und Propyldiol zum Einsatz. Wasser wird in diesem Fall nicht als Lösungsmittel benutzt, da es sich an die aktiven Stellen des Adsorbens adsorbiert und damit die Wechselwirkung zwischen Analyt und Adsorbens behindert. Die Retention eines Analyten wird also durch Lösen in einem nicht polaren Lösungsmittel ermöglicht, das nicht mit den polaren Stellen auf dem Adsorbens wechselwirkt.

Tab. 3-6: Energien von Wechselwirkungskräften in der Festphasenextraktion [12]

Wechselwirkung	Energie [kJ mol ⁻¹]
van der Waals- (Dispersions- und Induktions-) Kräfte	5 - 20
Dipol – induzierter Dipol	8 - 25
Dipol – Dipol	25 - 40
Wasserstoffbrückenbindung	25 - 40
Ionische Bindung	250 - 1050
Kovalente Bindung	670 - 3360

Der *Umkehrphasenmechanismus* beinhaltet eine Verteilung oder Adsorption [131] von organischen Soluten aus einer polaren mobilen Phase wie Wasser an ein nichtpolares Adsorbens, wie z. B. eine C₁₈-Phase. Der Mechanismus ist eine nichtpolare Wechselwirkung basierend auf van der Waals- (Dispersions- und Induktions-) Kräften geringer Energie (Tab. 3-7). Er entspricht der Trennung eines Moleküls aus Wasser durch Flüssig-flüssig-Extraktion mit dem Unterschied, dass die organische Phase chemisch gebunden ist. Die Bezeichnung kommt durch die Umkehr der Polarität der flüssigen und festen Phase im Vergleich zum *Normalphasenmechanismus* zustande.

Beim Mechanismus des *Ionenaustauschs* wird ein geladenes organisches Molekül aus einer polaren oder nichtpolaren Phase an ein entgegengesetzt geladenes Ionenaustausch-Adsorbens gebunden. Diese Wechselwirkung ist mit hohen Wechselwirkungskräften (Tab. 3-7) verbunden, so dass selbst polare Moleküle aus polaren Lösungsmitteln gebunden werden können. Die Retention an einem Ionenaustauschharz wird durch die Ladungsverteilung des Analyten und der konkurrierenden Moleküle beeinflusst. Je größer und höher geladen ein Ion ist, desto besser wird es gebunden.

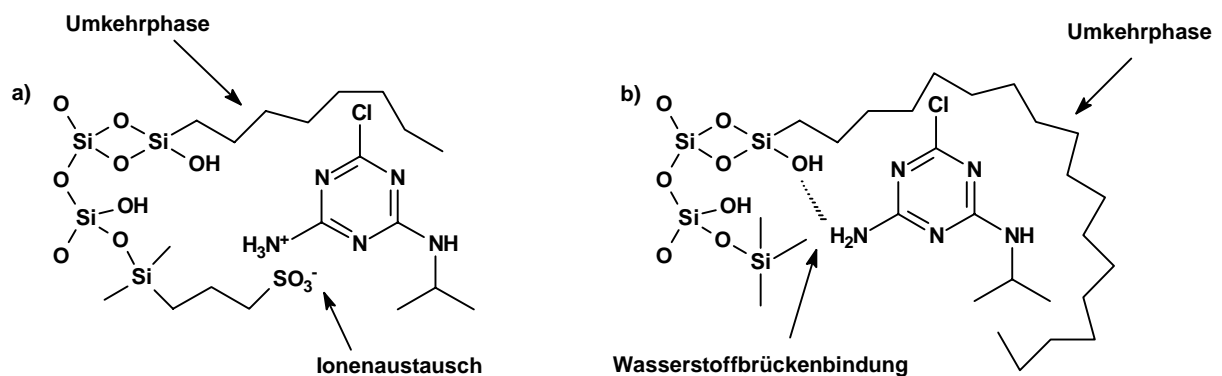


Abb. 3-3: Retention durch gemischte Mechanismen [130]

Durch die Verwendung eines Adsorbens mit zwei verschiedenen Funktionalitäten ist ein *gemischter Mechanismus* möglich. Dies kann am Beispiel der Adsorption eines Herbizid-Metaboliten (Abb. 3-3) verdeutlicht werden. Neben der Bindung des aromatischen Bestandteils des Moleküls nach einem Umkehrphasenmechanismus (mit einer C_8 oder C_{18} -Phase) ist über die Aminofunktion zusätzlich eine Ionenaustauschbindung (a)) oder eine Wasserstoffbrückenbindung bei Gebrauch einer C_{18} -Phase mit nicht deaktivierten verbliebenen Silanolgruppen auf dem Silikagel (nicht „endcapped“) (b)) möglich. Eine bessere Retention sollte mit Material a) möglich sein, da neben den schwachen Wechselwirkungen über den Alkylrest mit dem zusätzlichen Ionenaustauschmechanismus eine sekundäre Wechselwirkung stärkerer Energie als mit Material b) aufgebaut wird.

3.5.1 Gemischadsorption

Die kompetitive Adsorption zweier oder mehrerer Adsorptive wird durch die Unterschiede in der Energie der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv bestimmt, wenn nicht die Möglichkeit einer Größenselektion der Adsorptive mit Adsorbentien definierter Struktur wie Molekularsieben oder Zeolithen besteht [132]. In der Regel sind recht kleine

Unterschiede in den Adsorptionskräften dafür verantwortlich, dass Selektivitäten beobachtet werden. Qualitativ ist eine Beurteilung durch die Unterschiede der Polaritäten von Adsorbentien und Adsorptiven möglich [133]. Um eine selektive Abtrennung des Terpenoids aus den Modellmischungen zu erreichen, muss also die Differenz der Wechselwirkungsenergien **1-3** die Differenz der Wechselwirkungsenergien **5-4** übertreffen (Abb. 3-4).

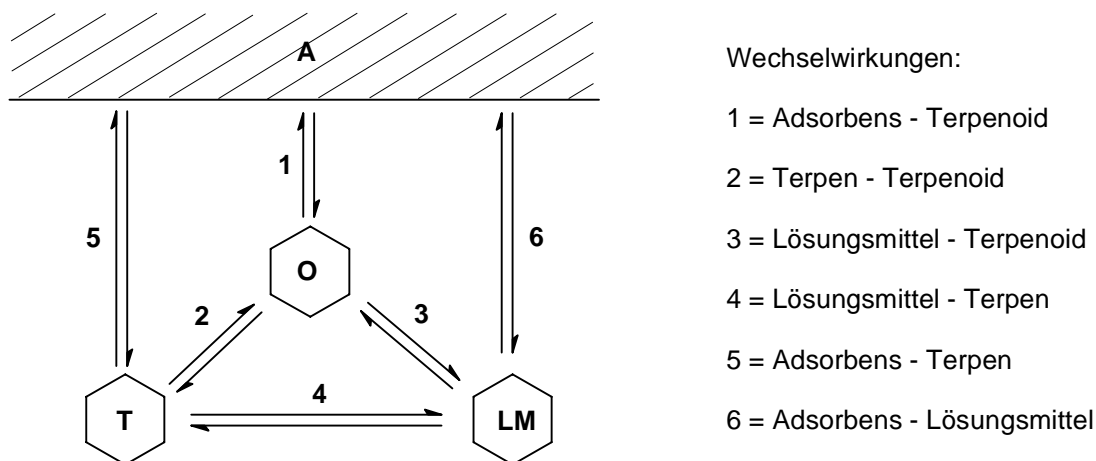


Abb. 3-4: Wechselwirkungen im binären Adsorptionssystem Terpen-Terpenoid (**A** = Adsorbens, **O** = Terpenoid, **T** = Terpen, **LM** = Lösungsmittel)

3.5.2 Charakterisierung funktionalisierter Adsorberpolymere

3.5.2.1 Umkehrphasencharakter

Die Implementierung von Funktionalitäten auf PS-DVB-Harzen soll die Möglichkeit eröffnen, über zusätzliche Wechselwirkungen eine verbesserte und im Idealfall selektive Adsorption oxyfunktionalisierter Monoterpene gegenüber ihren Kohlenwasserstoff-Precursoren zu erreichen. Dies kann nur über die Einführung polarer Funktionalitäten zum Ziel führen, da dann stärkere Wechselwirkungskräfte (Tab. 3-6) als die bei Adsorbentien auf PS-DVB-Basis bereits wirkenden hydrophoben und π - π -Wechselwirkungen möglich sind. Um viele zusätzliche Wechselwirkungen zu ermöglichen, wurde versucht, möglichst hohe Funktionalisierungsgrade zu erreichen (s. Abschnitt 2.1.2 und 2.1.5.1).

Die Hydrophilierung eines PS-DVB-Harzes führt neben potentiellen zusätzlichen Wechselwirkungen auch zu einer Verbesserung des Wassertransports in die Porenstruktur des Adsorbens und fördert einen effektiveren Massentransport und damit bessere

Adsorptions- und Desorptionseigenschaften [116]. Zu diesem Zweck sulfoniert die Firma IST ihre PS-DVB-Harze bereits leicht und die Firma Waters fügt aus dem gleichen Grund *N*-Vinylpyrrolidon der Styren-Matrix hinzu [130].

Tab. 3-7: Umkehrphasencharakter funktionalisierter PS-DVB-Harze im Vergleich mit funktionalisierten Silikagelen [130]

Adsorbens	Struktur	C-Massenanteil [%]
Octadecyl-Silikagel	$-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$, endcapped, trifunktional	18
Octyl-Silikagel	$-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, endcapped, trifunktional	14
Cyclohexyl-Silikagel	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$, endcapped, trifunktional	14
Amberlite XAD 16	s. Tab. 2-1	91,6
sulfoniertes Amberlite XAD 16	4,56 mmol $-\text{SO}_3\text{H g}^{-1}$ Polymer (FG = 0,75)	58,2
bromiertes Amberlite XAD 16	4,54 mmol $-\text{Br g}^{-1}$ Polymer (FG = 0,73)	58,8
nitriertes Amberlite XAD 16	3,31 mmol $-\text{NO}_2 \text{g}^{-1}$ Polymer (FG = 0,42)	78,0
formyliertes Amberlite XAD 16	6,38 mmol $-\text{CHO g}^{-1}$ Polymer (FG = 0,81)	82,3

Durch Implementierung polarer Funktionalitäten auf ein unpolares polymeres Gerüst erlangen funktionalisierte PS-DVB-Adsorbentien einen bestimmten Umkehrphasenanteil. Sie stehen damit in Konkurrenz zu Umkehrphasenmaterialien auf Silikagelbasis. Neben einer größeren pH-Stabilität besitzen nichtfunktionalisierte PS-DVB-Harze den Vorteil einer höheren Kapazität für polare Komponenten. *Hennion et al.* [134] zeigten beispielsweise, dass bei Einsatz von Adsorbentien auf PS-DVB-Basis die Kapazitäten polarer aromatischer Komponenten bei Adsorption aus Wasser um den Faktor 20-40 höher lagen als die einer C_{18} -Phase, die die größte Hydrophobizität aller Umkehrphasen auf Silikagelbasis besitzt.

Die Hydrophobizität einer C_{18} -Phase basiert auf einem maximalen C-Massenanteil von 18 %, der erreicht wird, wenn alle endständigen Silanolgruppen funktionalisiert werden (Tab. 3-7). Bei der Einführung von Octyl- oder Cyclohexylresten beträgt der C-Massenanteil immerhin noch 14 %. Die Hydrophilierung von Adsorbentien auf PS-DVB-Basis führt zu größeren Veränderungen des Polymers, da theoretisch eine Funktionalisierung aller Aromaten der polymeren Struktur und nicht nur endständiger Funktionalitäten wie die der Silanolgruppen des Silikagels möglich ist. Bei der Sulfonierung (FG = 0,75) und der Bromierung (FG = 0,73) sinkt der C-Massenanteil des Harzes dabei von ursprünglich 91,6 % auf nur noch rund 58 % ab. Bei geringeren Funktionalisierungsgraden liegen dementsprechend geringere C-Massenanteile vor.

3.5.2.2 Dipolare Eigenschaften

Die empirische Bestimmung der dipolaren Eigenschaften von Adsorbentien mit einheitlicher Struktur wie Silikagel [72] oder Aluminiumoxid [71] gelingt durch spektrale Adsorption eines solvatochromen Farbstoffs ähnlich wie bei Lösungsmitteln [70]. Der daraus resultierende Parameter der Polarität $E_T(30)$ (dimensionslos: E_T^N) zeigt, dass unmodifiziertes Silikagel etwa 84 % der Polarität des Wassers als polarstem Lösungsmittel aufweist (Tab. 3-8). Durch vollständige Funktionalisierung endständiger Silanolgruppen mit Methyl- oder Octylresten ist ein Absenken der Polarität auf knapp 61 % möglich. Die Abhängigkeit der Polarität vom Funktionalisierungsgrad zeigt der Vergleich der beiden methylierten Derivate. Aluminiumoxid wird nach dieser Untersuchung eine höhere Polarität als dem polarstem Lösungsmittel Wasser zugerechnet, was sich allein schon aus der größeren Elektronegativitätsdifferenz der beiden beteiligten Atome ergibt.

Tab. 3-8: Oberflächenpolarität [72] von modifizierten Silikagelen $-(OH)_{3-x}O_x-Si-R$ und Aluminiumoxid im Vergleich zum polarsten und unpolarsten Lösungsmittel

Adsorbens	R	x	$E_T(30)$ [kcal mol ⁻¹]	E_T^N
Aerosil (getrocknet)	-	-	58,0 ± 0,5	0,843
Aerosil	-CH ₃	1	55,0	0,750
Aerosil	-CH ₃	3	50,3	0,605
Aerosil	-CH ₂ C ₆ H ₅	2	54,3	0,728
Aerosil	-(CH ₂) ₁₇ CH ₃	2	53,5	0,704
Aerosil	-(CH ₂) ₇ CH ₃	3	50,3	0,605
Aluminiumoxid	-	-	65	1,059
Wasser	-	-	63,1	1,000
Tetramethylsilan	-	-	30,7	0,000

Für die funktionalisierten Adsorbentien auf PS-DVB-Basis zeigte die Diskussion in Abschnitt 3.4.4, dass unter den richtigen Reaktionsbedingungen eine homogene räumliche Verteilung der implementierten Funktionalitäten zu erreichen ist. Da aber keine vollständige Funktionalisierung zu erreichen ist (s. Abschnitt 3.4.3), ist die betrachtete Oberfläche noch so inhomogen, dass eine Bestimmung der Oberflächenpolarität durch spektrale Adsorption eines solvatochromen Farbstoffs bei dieser Adsorbensklasse nicht zum gewünschten Erfolg führte. Abhilfe leisten kann deshalb nur eine idealisierte Vorstellung, bei der die Vorgänge an

einer einzelnen funktionalisierten Polystyren-Einheit betrachtet werden. Als physikalischer Parameter zur Beurteilung der dipolaren Eigenschaften wird dazu das elektrische Dipolmoment μ herangezogen, das das erste Moment einer Verteilung elektrischer Ladung mit einer bestimmten Ladungsdichte beschreibt. Als vektorielle Summe aller Bindungsmomente eines Moleküls ergibt sich daraus ein elektrisches Dipolmoment, das durch die Symmetrieeigenschaften des Moleküls bestimmt wird [135]. Mit steigendem permanenten elektrischen Dipolmoment sollte ein Molekül vermehrt in der Lage sein, polare

Tab. 3-9: Elektrische Dipol- und Bindungsmomente mono- und disubstituierter Aromaten

Verbindung	Dipolmoment μ [10^{-30} C m]	Bedingungen [136]	Bindung	Bindungsmoment [10^{-30} C m]
C_6H_6	0,00	Gas, 53 - 207 °C	$C_{ar}-H$	0,00
$C_6H_5CH_3$	1,13	Benzen, 25 °C	$C_{sp^2}-C_{sp^3}$	0,30
$C_6H_4(CH_3)_2$	1,2-subst.: 1,47	flüssig, -20 - 130 °C		
	1,3-subst: 1,13	flüssig, -40 - 120 °C		
	1,4-subst: 0	flüssig, 20 - 130 °C		
$C_6H_5C(CH_3)_3$	2,33	Gas, 70...230 °C		
$C_6H_5SCH_3$	4,23	Benzen, 21 °C		
C_6H_5SH	4,43	Benzen, 20 °C		
C_6H_5Br	5,10	Benzen, 20 °C	$C_{ar}-Br$	5,24
C_6H_5COOH	5,47	Benzen, 30 °C		
$C_6H_5CH_2Cl$	6,07	Benzen, 25 °C		
$C_6H_5B(OH)_2$	6,17	Benzen, 21 °C		
C_6H_5CHO	9,17	Benzen, 25 °C	$C=O$	8,34
$C_6H_5CONH_2$	12,00	Dioxan, 20 °C		
$C_6H_5NO_2$	13,37	Benzen, 25 °C	$C_{ar}-NO_2$	13,34
$C_6H_4CH_3NO_2$	1,2-subst: 12,30	Benzen, 20 °C		
	1,3-subst: 13,90	Benzen, 20 °C		
	1,4-subst: 14,80	Benzen, 25 °C		
$C_6H_5SO_3H$	12,57	Benzen, k. A.		

^{a)} C_{ar} : aromatisches C-Atom

Wechselwirkungen auszubilden. Generell besitzt ein aromatisches System aufgrund des Vorliegens eines Inversionszentrums kein permanentes Dipolmoment (Tab. 3-9), so dass Benzen als Lösungsmittel zur Bestimmung des elektrischen Dipolmoments anderer

Substanzen verwendet werden kann. Da dieses Ringsystem im PS-DVB-Adsorbens aber mindestens einfach und bei Quervernetzung wenigstens zweifach alkyliert vorliegt, ergibt sich außer bei *p*-Substitution ein relativ kleines permanentes Dipolmoment (Tab. 3-9).

Mit der Implementierung eines verzweigten Alkylrestes verdoppelt sich das elektrische Dipolmoment. Die Monosubstitution mit polaren Funktionalitäten führt nun zu unterschiedlich stark ausgeprägten Erhöhungen des Dipolmoments.

Für die beiden Aromaten mit *S*-haltigen Substituenten ergeben sich vergleichsweise geringe Erhöhungen des elektrischen Dipolmoments. Neben verschiedenen weiteren substituierten Aromaten mit leicht darüber liegenden Dipolmomenten weisen Benzaldehyd (9,17), Nitrobenzen (13,37) und Benzensulfonsäure (12,57) die höchsten Dipolmomente aller substituierten Aromaten auf (Tab. 3-9). Für den formylierten Aromaten zeigt sich aber anhand des Bindungsmoments, dass das Dipolmoment nicht allein nur durch die polare Carbonylgruppe zustande kommt, während sich beim Brombenzen und Nitrobenzen das elektrische Dipolmoment fast ausschließlich auf die Dipolbildung entlang der Bindung Funktionalität-Aromat beschränkt. Am Beispiel des nitrierten Toluens wird deutlich, dass das Dipolmoment durch die Stellungsisomerie beeinflusst wird. Ein polymer gebundener Aromat, der wie im Fall der regioselektiven Bromierung (s. Abschnitt 2.1.2) in *p*-Stellung substituiert wird, sollte damit jeweils das maximal mit dieser Funktionalität zu erreichende Dipolmoment aufweisen. Eine Mehrfachsubstitution sollte dagegen eine Verminderung des Gesamtdipolmoments des Aromaten zur Folge haben.

Für die sulfonierten Adsorbentien muss eine gesonderte Überlegung ins Kalkül gezogen werden. Säurekatalysierte chemische Reaktionen des Limonens, die in Screening-Versuchen bei Einsatz dieses Adsorbens festgestellt wurden (s. Abschnitt 2.2.1.5.2), konnten in anschließenden Versuchen durch Verwendung des Gegenions Natrium unterbunden werden. Als Nebeneffekt wurde das elektrische Dipolmoment dieses funktionalisierten Aromaten noch gesteigert, da nun ein wesentlich weniger elektronegatives Gegenion ($EN(\text{Na}) = 1,0$ gegenüber $EN(\text{H}) = 2,2$) an die Sulfonsäuregruppierung gebunden war.

Die elektrischen Dipolmomente der substituierten Benzene sollten auf die mit diesen Funktionalitäten ausgestatteten Adsorbentien übertragbar sein und damit eine Einschätzung der Polarität der einzelnen PS-DVB-Harze erlauben. Danach sind die nitrierten und sulfonierten PS-DVB-Harze die Adsorbentien mit den polarsten zusätzlichen Funktionalitäten.

Berücksichtigt werden muss weiterhin der Funktionalisierungsgrad des jeweiligen Adsorbens. Ein hoher Funktionalisierungsgrad bedeutet, dass auch viele Funktionalitäten mit

der entsprechenden Polarität zur Verfügung stehen. Aufgrund dieser additiven Wirkung stellt sulfoniertes Amberlite XAD 16 mit $FG = 0,75$ ein zu besonders vielen und starken polaren Wechselwirkungen befähigtes Adsorbens dar. An Polymerstellen, an denen keine Funktionalisierung stattgefunden hat, sollten aber weiterhin auch hydrophobe Wechselwirkungen möglich sein.

3.5.3 Dipolare Eigenschaften von Terpenen und Terpenoiden

Die Betrachtung der dipolaren Eigenschaften der Adsorptive sollte neben der Wasserlöslichkeit (Tab. 2-10) und dem $\log P_{OW}$ -Wert als physikalischer Größe zur Beschreibung der lipophilen oder hydrophilen Eigenschaften einer chemischen Substanz ebenfalls Aufschlüsse hinsichtlich der beobachteten Adsorptionsaffinitäten liefern. Dabei wird deutlich, dass zwischen den Terpenen und den Terpenoiden erhebliche Unterschiede in den Dipoleigenschaften bestehen (Tab. 3-10). Die Differenz zwischen den verschiedenen

Tab. 3-10: Elektrische Dipolmomente und $\log P_{OW}$ -Werte von Terpenen, Terpenoiden und Lösungsmitteln

Terpen bzw. Terpenoid	Dipolmoment μ [10^{-30} C m]	Bedingungen	Quelle	$\log P_{OW}$ [124]
(+)-Limonen	5,20	Benzen, 25 °C	[136]	4,83
Carvon	10,57	Benzen, k. A.	[136]	3,07
α -Pinen	2,67	Benzen, -	[137]	4,27
Borneol	5,20	Benzen, 22 °C	[136]	2,85
Myrcen		keine Daten verfügbar		4,88
Myrcenol		keine Daten verfügbar		3,46
zum Vergleich:				
Wasser	6,14		[123]	-1,38
Acetonitril	11,47	Benzen, 20 °C	[136]	-0,15
Methanol	5,63	Gas, 25 ...206 °C	[136]	-0,63
<i>n</i> -Hexan	0	flüssig, -90 °C – Kp.	[136]	3,29
Campher	9,80	Benzen, 22 °C	[136]	3,04
Menthol	5,40	Benzen, 7 °C	[136]	3,38

oxyfunktionalisierten Terpenen sind aber noch stärker ausgeprägt. Die Terpenalkohole (Borneol und Menthol) besitzen ein etwa nur halb so großes elektrisches Dipolmoment wie die Terpenketone (Carvon und Campher), deren elektrisches Dipolmoment sogar größer als das des Wassers ist. In jedem Fall ergeben sich bei Vorliegen eines Bicyklus immer etwas niedrigere Dipolmomente als für monozyklische Terpene.

3.5.4 Adsorption an nichtfunktionalisierte PS-DVB-Harze

Die Gemischadsorption binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen an nicht-funktionalisierte Adsorbentien auf PS-DVB-Basis folgte der von Aiken et al. [138] abgeleiteten Korrelation zwischen Verteilungskoeffizient und molarer Wasserlöslichkeit der Adsorptive. Danach wird eine Substanz um so besser adsorbiert, je schlechter wasserlöslich sie ist. Diese Rangfolge wird unter der Voraussetzung gleicher Adsorptionsmechanismen besonders bei wenig zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätzen deutlich (Abb. 2-10). Physikalische Grundlage dieses Vorgangs ist der sogenannte „Eisbergeffekt“. Danach wird bei der Adsorption die Orientierung vieler Schichten von Wassermolekülen, die ein hydrophobes organisches Molekül umgeben und dadurch solvatisieren, durch die Anlagerung an eine feste Phase aufgehoben. Die zuvor geordnet vorliegenden Wassermoleküle werden verteilt, was zu einer Erhöhung der Entropie führt. Dies führt wiederum zu einer Abnahme der Freien Energie, so dass der Prozess spontan abläuft [12].

Die Terpene sind innerhalb der binären Modellmischungen die Adsorptive mit der geringeren Wasserlöslichkeit (Tab. 2-10). Sie bilden im Vergleich zu den Terpenoiden weniger stabile Komplexe mit Lösungsmittelmolekülen („Solvate“, in Wasser: „Hydrate“) aus, da aufgrund der Oxyfunktionalisierung bei Terpenoiden stärkere zwischenmolekulare Kräfte zwischen Lösungsmittel und gelöstem Teilchen möglich sind. Damit ist die Energie der Wechselwirkung **4** geringer als die von **3** (Abb. 3-4). Aufgrund der höheren Hydratationsenergie bildet sich um die Terpenoide eine energiereichere Hydrathülle und ihr Bestreben ist geringer, sich an eine feste unpolare Phase anzulagern.

Eine andere Möglichkeit, Adsorptionsaffinitäten vorherzusagen oder zu erklären, besteht in der Verwendung des Octanol-Wasser Verteilungskoeffizienten ($\log P_{OW}$ -Wert). Sind keine Löslichkeitsdaten verfügbar, ist eine Abschätzung dieses Wertes über eine Atom-Fragment-Verteilung und Korrekturfaktoren [139] möglich und sollte für die Adsorption eine Aussage

über die Verteilung eines Stoffes zwischen einer unpolaren festen und einer polaren flüssigen Phase erlauben.

In wässriger Adsorptionslösung wurden neben dem Monoterpen Limonen Carvon als Beispiel für ein Monoterpenoid mit einer Ketofunktion und Borneol als Beispiel für ein oxyfunktionalisiertes Monoterpen mit einer Alkoholfunktion eingesetzt. Während Borneol im Vergleich zum Carvon die geringere Wasserlöslichkeit aufweist (Tab. 2-10), besitzt es einen geringeren $\log P_{OW}$ -Wert (Tab. 3-10) und damit eine höhere Affinität zu einer hydrophilen Phase als Carvon. Unter gleichen Adsorptionsbedingungen (Tab. 2-14 bis 2-19) wurden bei Einsatz nicht-funktionalisierter PS-DVB-Harze für das binäre Gemisch Limonen - Carvon in jedem Fall kleinere Selektivitätsfaktoren α und damit höhere Adsorptionsraten für das Monoterpenoid als für die Modellmischung Limonen - Borneol erhalten. Das zeigt, dass eine Abschätzung der Adsorptionsaffinitäten durch den $\log P_{OW}$ -Wert zwar tendentiell möglich ist, die Wasserlöslichkeit aber der exaktere Parameter ist.

3.5.4.1 Adsorption an Polymethylmethacrylate

Die für PS-DVB-Harze festgestellte Präferenz der Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen wurde auch bei Einsatz eines Polymethylmethacrylats konstatiert (s. Abschnitt 2.2.1.2.3). Während die Größe der inneren Oberfläche des Amberchrom 71M (Tab. 3-11) ca. 61 % der des Amberlite XAD 16 (Tab. 2-1) beträgt, beläuft sich die Gesamtbeladung dieses Harzes bei der Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen jedoch nur auf 39 bzw. 42 % der des Amberlite XAD 16 (Tab. 2-12).

Tab. 3-11: Physikalische Kenngrößen der verwendeten Polymethylmethacrylate Amberlite XAD 7 und Amberchrom 71M (lt. Herstellerangaben)

Adsorbens	Innere Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Porendurchmesser [nm]	Partikeldurchmesser [mm]
Amberlite XAD 7	450	9	0,25 - 0,84
Amberchrom 71M	500	25	0,10 – 0,05

Diese überproportional verringerte Gesamtbeladung muss auf die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit der Harze zurückgeführt werden, da die physikalischen Kenngrößen bis auf die innere Oberfläche vergleichbar sind. Anhand der Dipolmomente und $\log P_{OW}$ -Werte der jeweiligen am Aufbau des Polymers beteiligten Monomere wird deutlich

(Tab. 3-12), dass die dipolaren Eigenschaften des PMMA-Harzes erheblich größer als die des PS-DVB-Harzes sein sollte. Für Divinylbenzen als Quervernetzer des PS-DVB-Harzes können keine Angaben gemacht werden, da es jeweils als Isomergemisch vorliegt [14].

Tab. 3-12: Elektrische Dipolmomente μ und $\log P_{OW}$ -Werte der Monomere von Adsorbentien auf PMMA- und PS-DVB-Basis

Monomer	Dipolmoment μ [10^{-30} C m]	Bedingungen	$\log P_{OW}$ [77]
Methacrylsäuremethylester	5,57 [136]	Benzen, k. A.	1,28
Styrol	1,23 [136]	Benzen, 30 °C	2,89

Für die Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen bedeutet das eine verstärkte Lösungsmitteladsorption an das dipolarere Adsorbens, was eine insgesamt verringerte Gesamtbeladung an Amberchrom 71M zur Folge hat. Durch die weniger zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze wird die Adsorption des weniger wasserlöslichen Adsorptivs bevorzugt und die Selektivität verschiebt sich in Richtung auf eine vermehrte Terpen-Adsorption (Tab. 2-12). Die dipolaren Eigenschaften des PMMA-Harzes reicht also damit nicht aus, die erwünschte Selektivitätsumkehr zu erreichen.

3.5.5 Adsorption an funktionalisierte PS-DVB-Harze

Die Betrachtung der elektrischen Dipolmomente und damit der dipolaren Eigenschaften funktionalisierter Adsorbentien und der Adsorptive kann zur Diskussion der Ergebnisse der Gemischadsorption binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen herangezogen werden.

Die angestrebte Selektivitätsumkehr mit einer bevorzugten Terpenoid-Adsorption konnte lediglich bei Einsatz eines sulfonierten Harzes hohen Funktionalisierungsgrades an der Modellmischung Limonen-Carvon erreicht (Tab. 2-14, 2-16) werden.

Durch Einsatz des Adsorbens mit der polarsten aller implementierten Funktionalitäten (s. Abschnitt 3.5.2.2) und des polarsten aller eingesetzten Adsorptive (s. Abschnitt 3.5.3.1) konnten hier offensichtlich zusätzliche polare Wechselwirkungen aufgebaut werden, so dass die Differenz der Wechselwirkungsenergie **1-3** die von **5-4** übertraf (Abb. 3-4). Dies sorgte für eine Umkehr der Adsorptionspräferenz, die bei Verwendung nichtfunktionalisierter Adsorbentien noch von der Wasserlöslichkeit bestimmt wurde.

Wurde ein funktionalisiertes Adsorbens mit ähnlichem Funktionalisierungsgrad, aber unpolarer Funktionalität und ähnlicher mittlerer Molmasse pro Polystyren-Einheit, wie z. B. das bromierte Adsorbens verwendet (Tab. 3-10), konnte diese Selektivitätsumkehr nicht beobachtet werden.

In der Modellmischung Limonen – Borneol lag ein Terpenoid vor, das das gleiche elektrische Dipolmoment wie das Terpen aufweist (Tab. 3-10). Hier wurden bei Einsatz sulfonierter Adsorbentien besonders schlechte Adsorptionsraten für Borneol erzielt (Tab. 2-17, 2-19). Postuliert man erneut eine besonders starke Wechselwirkung zwischen einem dipolarem Adsorbens und dem dipolarsten Adsorptiv, so scheint in diesem Fall eine besonders hohe Adsorptionsrate des Lösungsmittels Wasser vorzuliegen, das in diesem System das höchste Dipolmoment aller Adsorptive besitzt (Tab. 3-10). Das führt dazu, dass alle polaren Adsorptionsplätze vom im Überschuss vorliegenden Wasser eingenommen werden und teilweise keine Adsorption des Borneols mehr beobachtet wird. Dadurch wird die ohnehin schon geringe Gesamtbeladung der sulfonierten Adsorbentien bei Adsorption der Modellmischung Limonen-Borneol (Tab. 2-17) gegenüber der erreichten Beladung bei Adsorption des binären Gemisches Limonen-Carvon (Tab. 2-14) noch einmal verringert.

Der entscheidende Einfluss der Stärke der Wechselwirkung wird durch Vergleich des nitrierten (FG = 0,42) mit bromiertem (FG = 0,58) Amberlite XAD 16 deutlich. Mit nitriertem Amberlite XAD 16 konnte bei Adsorption der Modellmischung Limonen-Carvon (Tab. 2-16) im Vergleich zum nichtfunktionalisierten Adsorbens eine etwas verbesserte Terpenoid-Adsorption erreicht werden. Das bromierte Adsorbens besitzt zwar mehr Funktionalitäten, kann aber nur schwächere Wechselwirkungen ausbilden, die zu keiner Erhöhung der Carvon-Adsorption führen.

Zusammenfassend müssen zur Beurteilung der Adsorptionsaffinitäten funktionalisierter PS-DVB-Harze also folgende Parameter berücksichtigt werden:

- ◆ Polarität (elektrisches Dipolmoment) der Funktionalität des Adsorbens,
- ◆ Polarität (elektrisches Dipolmoment) aller Adsorptive,
- ◆ Polarität (elektrisches Dipolmoment) des Lösungsmittels,
- ◆ Funktionalisierungsgrad (Menge der zur Verfügung stehenden Polaritäten) des Adsorbens.
- ◆ weiterhin bestehende van der Waals-Kräfte

Eine detaillierte Korrelation zwischen den detektierten Adsorptionsaffinitäten mit den implementierten Funktionalitäten der Adsorbentien ist aufgrund der Vielzahl der dafür zu

berücksichtigenden Parameter nicht exakt durchführbar. Am Beispiel der beiden zyklischen Carbonsäurederivate (Tab. 2-16, 2-19), deren Dipolmoment anhand des Benzamids abgeschätzt werden (Tab. 3-10) kann, wird deutlich, dass bereits bei einem geringen Funktionalisierungsgrad, aber einer hochpolaren funktionellen Gruppe deutliche Effekte auf die Adsorptionsaffinität zu verzeichnen sind. Insgesamt besitzen aber die Nitro- und Sulfonsäuregruppe die höchsten Dipolmomente aller Substituenten, so dass mit keiner anderer Funktionalität - selbst bei sehr hohen Funktionalisierungsgraden - eine noch stärkere Änderung der Adsorptionsaffinität zu erreichen sein sollte.

Eine Aussage über die Größe der Wechselwirkungsenergie machten *Xianglin et al.* [140] bei der Adsorption von Coffein aus wässriger Lösung an makroporöse sulfonierte Adsorbentien. Aus der Adsorptionsisotherme konnten sie nach Clausius-Clapeyron eine Adsorptionenthalpie von 19-24 kJ mol⁻¹ bestimmen. Durch infrarotspektroskopische Untersuchungen wurde das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen bewiesen. Nimmt man diese Größe auch für die Wechselwirkung zwischen sulfoniertem Harz und Carvon an, so liegen damit relativ geringe polare Wechselwirkungen vor, die die van der Waalschen Kräfte der Limonen-Adsorption nur geringfügig übertreffen.

3.5.5.1 Adsorption an starke Kationenaustauscher

Kun et al. [141] stellten über den starken Kationenaustauscher Amberlyst 15, der in eigenen Adsorptionsversuchsreihen mit sulfoniertem Amberlite XAD 16 in wässriger Lösung eingesetzt worden war (s. Abschnitt 2.2.1.5), detaillierte Untersuchungen an. Dieses ohne Quervernetzung (Tab. 2-22) synthetisierte Polymer zeigt deutliche Unterschiede zu der Porenstruktur des sulfonierten Amberlite XAD 16. Während der mittlere Porendurchmesser des Kationenaustauschers 56 % größer (Tab. 3-13) als der des Amberlite XAD 16 (Tab. 2-1) ist, beträgt die innere Oberfläche nur ca. 6 % (Tab. 2-1) und das Gesamtporenvolumen nur 20 % der des Adsorbens (Tab. 3-3). Die divergierende Auslegung der Strukturen beider Materialien resultiert aus ihrem unterschiedlichen Anwendungsbereich. Die großporigere Struktur der Kationenaustauscher erlaubt eine schnelle Erreichbarkeit von Ionen-Austauschplätzen, während das engporigere Netzwerk des Adsorbens eine größere innere Oberfläche und damit eine größere Anzahl von Adsorptionsplätzen zur Verfügung stellt. Die Austauschkapazität des Kationenaustauschers im trockenen Zustand wird dabei größer, je kleiner die Vernetzung ist und umgekehrt, während die Austauschkapazität pro Volumen mit kleinerer Vernetzung aufgrund der stärkeren Quellung abnimmt (Tab. 2-22). Mit höherer Vernetzung nimmt das Quellverhalten der Austauscher ab (Tab. 2-25). Entscheidend ist

jedoch die Austauschgeschwindigkeit, die umso niedriger ist, je höher der Quervernetzungsanteil ist [40]. Amberlite 200 (Tab. 2-22) kommt einerseits mit einem DVB-Anteil von 20 % den Adsorbenzien auf PS-DVB-Basis noch am nächsten, stellt aber andererseits den äußersten Kompromiss einer vertretbaren Austauschgeschwindigkeit dar.

Tab. 3-13: Physikalische Kenngrößen des Kationenaustauschers Amberlyst 15 [99b]

Gesamt-Porenvolumen	0,363 cm ³ g ⁻¹
Innere Oberfläche	47,2 m ² g ⁻¹
Porengrößenverteilung	<120 - 300 nm
Mittlerer Porendurchmesser	180 nm

Selbst unter der Annahme, dass durch Sulfonierung von Amberlite XAD 16 Einschränkungen in der Erreichbarkeit von Adsorptionsplätzen auftreten und durch den größeren Porendurchmesser des Amberlyst 15 der Massentransport der Adsorptive in dessen Porenstruktur begünstigt ist, sollte durch die wesentlich geringere innere Oberfläche und das kleinere Porenvolumen des Kationenaustauschers insgesamt eine geringere Anzahl von Adsorptionsplätzen vorhanden sein. Dies führt dazu, dass bei ungefähr gleicher Anzahl an Sulfonsäuregruppierungen (Funktionalisierungsgrad = Austauschkapazität) bei Adsorption der Modellmischung Limonen-Carvon an Kationenaustauschern aufgrund der beschriebenen Wechselwirkungen (s. Abschnitt 3.5.5) zwar auch eine bevorzugte Terpenoid-Adsorption, in jedem Fall aber wegen der wesentlich kleineren inneren Oberfläche und des geringeren Porenvolumens wesentlich kleinere Adsorptionsraten beobachtet werden (Abb.2-29).

3.5.5.2 Adsorption an PS-DVB-Harze mit implementiertem Adsorptiv

Aufgrund der Betrachtungen zu den dipolaren Eigenschaften funktionalisierter PS-DVB-Harze (s. Abschnitt 3.5.2.2) und von Terpenen bzw. Terpenoiden (s. Abschnitt 3.5.3.1) sollte die Implementierung des Borneols als potentiellm Adsorptiv zu keiner tiefgreifenden Veränderung der dipolaren Eigenschaften des Polymers führen. Der dipolare Anteil beider Funktionalitäten beschränkt sich jeweils auf die Hydroxylgruppe, während der überwiegende Rest der Funktionalität wie das Polymer selber hydrophober Natur ist. Durch die sterisch bedingten geringen Funktionalisierungsgrade (s. Abschnitt 3.4.2) der Funktionalitäten ergeben sich nur geringe Änderungen in der Adsorptionspräferenz gegenüber dem Ausgangspolymer (Tab. 2-20). Die Hydroxylfunktion sorgt für eine vermehrte Wasser-Adsorption und führt dementsprechend beim höheren Funktionalisierungsgrad (0,15) auch

zu einer stärkeren Verschiebung des Selektivitätsfaktors α . Die funktionalisierten Harze geringeren Funktionalisierungsgrades (0,10) weisen trotz geringerer Wasser-Adsorption kleinere Gesamtbeladungen auf. In diesem Fall muss angenommen werden, dass das Polymer durch die Implementierung des dimethylabstandsgruppierten Borneols zwei zusätzliche Reaktionsschritte durchlaufen hat und deshalb etwas mehr Verunreinigungen auf dem Polymer zurückgeblieben sind (s. Abschnitt 3.4.3), die für eine überproportionale Reduktion der Gesamtbeladung sorgen.

3.5.5.3 Adsorption an ein spacer-funktionalisiertes PS-DVB-Copolymer

Durch Implementierung einer C₆-gebundenen Hydroxylgruppe (s. Abschnitt 2.1.6) sollten die dipolaren Eigenschaften des derart funktionalisierten PS-DVB-Copolymers nicht entscheidend verändert werden (s. Abschnitt 3.5.2.2). Erneut ist anzunehmen, dass die implementierte Hydroxylfunktion zu einer vermehrten Wasser-Adsorption führt. Dies kann durch Vergleich mit dem Ausgangspolymer nicht belegt werden, da hier aufgrund zu geringer Adsorptionsfähigkeit überhaupt keine Terpenoid-Adsorption festgestellt werden konnte (Abb. 2-28). Es wurde aber wiederum deutlich (s. Abschnitt 2.2.1.4.2), dass auf einem geringvernetzten Copolymer erst durch Funktionalisierung Adsorptionsplätze entstehen, die zu einer Erhöhung der Gesamtbeladung um ein Vielfaches führen. Dabei konnte erstmals auch ein geometrischer Einfluss der implementierten Funktionalität festgestellt werden. Während am hochvernetzten Adsorbens XAD 16 mit der monozyklischen Modellmischung Limonen-Carvon die höchste Gesamtbeladung erreicht wurde (Abb. 2-13), zeigte am spacer-funktionalisierten Copolymer das binäre Gemisch Myrcen-Myrcenol die höchsten Adsorptionsraten (Abb. 2-28). Die Anlagerung acylischer Adsorptive an die C₆-Kette ist damit gegenüber der Adsorption mono- und bityklischer Terpene bzw. Terpenoide begünstigt. Es ist anzunehmen, dass eine parallele Anordnung eines azyklischen Adsorptivs zu einer kettenförmigen Funktionalität energetisch günstig ist, während das Umklammern der mono- bzw. bityklischen Adsorptive zur Ausbildung derselben Anzahl von hydrophoben Wechselwirkungen energetisch ungünstiger ist und deswegen weniger oft ausgebildet wird.

3.5.6 Adsorption aus organischer Lösung

3.5.6.1 Variation des Methanolgehalts

Das Wassermolekül verfügt über zwei Protonen und zwei einsame Elektronenpaare, so dass es jeweils zweimal als Protonendonator und Protonenakzeptor fungieren und eine Vielfalt unterschiedlicher Assoziatstrukturen mit differenzierten H-Brücken aufbauen kann [142]. Dem dipolaren Methanol fehlt dagegen ein Proton, so dass es schon in geringen Mengen entassoziierend auf die Wasserstruktur wirkt und das Wasser vermehrt als Monomer vorliegt. Ein steigender Methanol-Gehalt im Wasser sollte für die beiden Adsorptive der Modellmischung Limonen-Carvon unterschiedliche Effekte zur Folge haben: Die Löslichkeit des hydrophoben Limonens wird durch Anwesenheit eines etwas unpolaren Lösungsmittels (Tab. 3-10) nur geringfügig erhöht und führt deshalb auch nur zu einer etwas verringerten Adsorptionsrate (Abb. 2-33). Die Adsorption des Carvons aus Wasser an die dipolare Sulfonsäuregruppierung ist aufgrund der Verringerung der Ordnung des Wassers durch Aufgabe der Hydrathülle des Adsorptivs und der damit verbundenen Entropiezunahme energetisch begünstigt. Nach obigen Betrachtungen erfolgt mit zunehmendem Methanol-Anteil aber bereits eine Zunahme der Entropie des Systems. Die durch Carvon-Adsorption aus dem Mischsystem Wasser-Methanol hervorgerufene Entropiezunahme sollte daher schwächer ausfallen und diesen Vorgang energetisch weniger begünstigen. Der Rückgang in der Gesamtbeladung mit steigendem Methanol-Gehalt geht daher fast ausschließlich zu Lasten des Carvons. Methanol besitzt eine geringere Affinität zu den dipolaren Adsorptionsplätzen als Carvon, kann dieses Adsorptiv aber verdrängen, wenn der Methanolgehalt zu groß wird. Dies führt dazu, dass bei Variation des für die Adsorptionsversuche unvermeidlichen (s. Abschnitt 2.2.1) Methanolgehalts die mit sulfoniertem Amberlite XAD 16 erreichte Selektivitätsumkehr bei einem MeOH-Gehalt >10 % (v/v) verloren geht und erneut das Terpen bevorzugt adsorbiert wird (Abb. 2-33). Bei Adsorption der Modellmischung Limonen-Borneol ruft ein steigender Methanol-Gehalt kaum Veränderungen hinsichtlich der Adsorptionspräferenz hervor (Abb. 2-34). Das ist darauf zurückzuführen, dass sowohl Wasser als auch Methanol dipolarer als das Terpenoid sind (Tab. 3-10) und deshalb die dipolaren Adsorptionsplätze sofort besetzen. Die Konkurrenz um die unpolaren Adsorptionsplätze verliert Methanol aufgrund seines hohen Dipolmoments, so dass sich im Endeffekt kaum signifikante Änderungen in der Adsorptionspräferenz ergeben.

3.5.6.2 Übergang zum unpolaren Lösungsmittel

In organischer Lösung wurde die Modellmischung α -Pinen–Borneol zunächst an Kieselgel 60 als Adsorbens mit durchgehend polarer Struktur adsorbiert (Abb. 2-39). Während aus Methanol und Acetonitril keine nennenswerte Adsorption beobachtet werden konnte, wurde aus *n*-Hexan das Terpenoid fast quantitativ an Kieselgel adsorbiert. Diese Präferenz lässt sich erneut durch die dipolaren Eigenschaften aller beteiligten Adsorptive erklären. Während im gänzlich unpolaren *n*-Hexan Borneol das Adsorptiv mit dem höchsten Dipolmoment ist, besitzen Methanol und Acetonitril ein höheres Dipolmoment als das Terpenoid (Tab. 3-10) und liegen im großen Überschuss vor, so dass sie alle Adsorptionsplätze auf dem dipolaren Silikagel belegen. Die Löslichkeit der Adsorptive ist in organischen Lösungsmitteln auf jeden Fall höher als in Wasser und spielt daher nur eine untergeordnete Rolle. Das unpolare Terpen ist im polarsten untersuchten Lösungsmittel Methanol noch am wenigsten löslich und wird daher in einem geringen Umfang an Kieselgel adsorbiert.

3.5.6.3 Einsatz funktionalisierter PS-DVB-Harze

Bei Adsorption der Modellmischungen α -Pinen-Borneol (Abb. 2-40) und Limonen-Carvon (Abb. 2-41) an funktionalisierte PS-DVB-Harze wurde in jedem Fall eine selektive Adsorption des Terpenoids beobachtet. Im Gegensatz zur wässrigen Lösung war auch eine Abtrennung des Borneols möglich, da es in Gegenwart von *n*-Hexan das dipolarste aller zur Verfügung stehenden Adsorptive darstellt. Im vollkommen unpolaren Medium reicht der zwischen Terpen und Terpenoid bestehende kleine Unterschied in den dipolaren Eigenschaften, der in den elektrischen Dipolmomenten deutlich wird (Tab. 3-10), schon zur Trennung aus. Bereits Funktionalitäten geringerer Polarität wie z. B. die Borsäure- und Dimethylaminomethyl-Derivate (Tab. 3-11) genügen jetzt für eine selektive Adsorption, da der störende Einfluss eines polaren Lösungsmittels entfällt. Die additive Wirkung der durch die implementierten Funktionalitäten verursachten polaren Wechselwirkungen wird dadurch deutlich, dass sich mit steigendem Funktionalisierungsgrad der Derivate auch die Terpenoid-Beladung erhöhte. Hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Terpen und nicht-funktionalisierten Stellen des Polymers wurden durch stärkere Lösungsmittel-Solute-Wechselwirkungen kompensiert, so dass keine Terpen-Adsorption beobachtet wurde.

3.5.6.4 Einsatz von Kieselgelen

Die chromatographische Abtrennung oxyfunktionalisierter Terpene von Kohlenwasserstoffen an Kieselgel aus *n*-Pentan/Diethylether ist bereits beschrieben [143, 144]. Die Trennung der Modellmischung α -Pinen-Borneol an Kieselgel 60 aus *n*-Hexan zeigte (Abb. 2-42), dass eine exakte Einstellung der Wasseraktivität [73, 74] erforderlich ist, um das adsorbierte Terpenoid anschließend eluieren zu können, während sulfoniertes Amberlite XAD 16 in jedem Fall vollständig desorbiert werden konnte (Tab. 2-41 und 2-42). Die höhere Affinität des Kieselgels zur Chemisorption von Wasser wird durch das doppelt so große Bindungsmoment der Si-O-Bindung im Vergleich zur S=O-Bindung deutlich (Tab. 3-14). Die dabei auftretenden Bindungsmechanismen zeigten *Nawrocki* [145] und *Hass et al.* [146] auf.

Tab. 3-14: Dipolmomente einzelner Bindungen in der Gasphase [123]

Bindung	Dipolmoment [10 ³⁰ C m]
Si-O	10,33
H-O	5,56
S=O	5,17

In adsorptionsdynamischen Versuchen zeigte Kieselgel (Abb. 2-47 und Abb. 2-48) aufgrund seiner durchgehend dipolaren Struktur im Durchschnitt etwas höhere Beladungen als ein Adsorbens (Abb. 2-50), das lediglich zu 75 % mit dipolaren Funktionalitäten ausgestattet war (sulfoniertes Amberlite XAD 16 (FG = 0,75)). Aufgrund des durch die Desorption bedingten Lösungsmittelwechsels geht aber beim Kieselgel die zur optimalen Trennung notwendige Wasseraktivität verloren und schließt dieses Adsorbens für eine praktische Anwendung aus (Tab. 2-26).

3.5.7 Auswirkungen der Funktionalisierung auf die Beladung

Der Einsatz funktionalisierter Adsorbentien war in allen Fällen mit einer Verringerung der erreichten Gesamtbeladung verbunden (Tab. 2-14 – 2-21). Die Erläuterung des *Normalphasenmechanismus* zeigt (s. Abschnitt 3.5.1), dass bei Einsatz eines Adsorbens mit dipolarer Struktur oder Funktionalität in Wasser eine konkurrierende Adsorption des Lösungsmittels berücksichtigt werden muss. Im organischen Lösungsmittel muss in Betracht

gezogen werden, dass das Polymer keine vollständige Funktionalisierung (FG bis 0,81) aufweist und nur der funktionalisierte Teil des Adsorbens polare Wechselwirkungen zu Adsorptiven aufbauen kann.

Im wässrigen Adsorptionssystem besitzt das Lösungsmittel im Vergleich zum polarsten Adsorptiv Carvon zwar ein geringeres Dipolmoment (Tab. 3-10), liegt dafür aber im sehr großen Überschuss vor. Veranschaulicht sind das bei der jeweils verwendeten Konzentration von $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ Lösung ca. 138.000 Mol Wassermoleküle pro Mol Terpen bzw. Terpenoid. Bei Einsatz sulfonierter Adsorbentien fiel die Verringerung der Gesamtbeladung mit steigendem Funktionalisierungsgrad besonders stark aus. Zwar wurde aus der Modellmischung Limonen-Carvon das Terpenoid aufgrund des höchsten Dipolmoments aller Adsorptive bevorzugt adsorbiert, aber auch hier muss von einer besonders starken Konkurrenzadsorption des Lösungsmittels ausgegangen werden. Aufschluss über die Größe dieser Konkurrenzadsorption sollte ein Vergleich mit der Beladung unter gleichen, wasserfreien Bedingungen in einem gänzlich unpolaren Medium liefern (*n*-Hexan) liefern (Tab. 3-15).

Tab. 3-15: Beladungen bei Gemischadsorption von Limonen und Carvon an (sulfoniertes) Amberlite XAD 16 aus Wasser und *n*-Hexan (Isothermenpunkt $V \text{ m}_A^{-1} = 0,5$)

Adsorbens	FG	Phase	a_{Limonen} [mg g ⁻¹]	a_{Carvon} [mg g ⁻¹]	a_{Gesamt} [mg g ⁻¹]	berechnet aus
XAD 16	-	Wasser	22,97	22,62	45,59	Abb. 2-10
sulfoniert	0,75	Wasser	2,67	3,82	6,49	Abb. 2-32
XAD 16	-	<i>n</i> -Hexan	0,36	0,65	1,01	Abb. 2-41
sulfoniert	0,75	<i>n</i> -Hexan	0,30	16,01	16,31	Abb. 2-41

Während an sulfoniertes Amberlite XAD 16 (FG = 0,75) aus Wasser über hydrophobe Wechselwirkungen 2,67 mg Limonen und über polare Wechselwirkungen 3,82 mg Carvon adsorbiert werden konnten, lag die Adsorptionsrate für Carvon in *n*-Hexan bei 16,01 mg g⁻¹ Adsorbens und vernachlässigbarer Limonen-Adsorption. Unter diesen Bedingungen sind in Wasser an polaren Funktionalitäten mehr als 76 % aller Adsorptionsplätze durch Lösungsmittelmoleküle belegt und damit für das Terpenoid nicht zugänglich. Die verringerte Limonen-Adsorptionsrate aus *n*-Hexan basiert auf im Vergleich zum Wasser stärkeren Analyt-Lösungsmittel-Wechselwirkungen, die die nun schwächeren Adsorbens-Adsorptiv-Wechselwirkung übertreffen.

3.5.8 Aussalzeffekt

Das Einbringen eines Elektrolyten in die geordnete Struktur des Wassers wird von hydrophilen Wechselwirkungen zwischen Ionen und Wassermolekülen begleitet. Je schmaler der Ionenradius und je höher die Ladungsdichte im „Hydratationszentrum“ ist, desto höher wird die Intensität dieser Wechselwirkung sein. Gleichzeitig vermindert die Bindung zwischen Wassermolekülen und den zugegebenen Ionen die Aktivität der Wassermoleküle als Donoren von Wasserstoffbrückenbindungen. Dies sollte zu einer Abnahme der Lösungsmittel-Solute-Wechselwirkungen führen [147]. Damit ist die Anlagerung des Solutes an eine feste Oberfläche erleichtert.

Tab. 3-16: Ionenstärke in Versuchen zu Aussalzeffekten

Lösung	Ionenstärke $I = 0,5 \sum_i c_i z_i^2$ [mol L ⁻¹]
4,56 mmol SO ₃ Na g ⁻¹ Polymer ^a (Isothermenpunkt $V m_A^{-1} = 0,25^b$)	0,009
$c = 50 \text{ g NaCl L}^{-1}$	0,856
$c = 100 \text{ g NaCl L}^{-1}$	1,711
$c = 300 \text{ g NaCl L}^{-1}$	5,133

^{a)} Amberlite XAD 16, ^{b)} s. Tab. 4-14

Eine Reihe von Aussalzeffekten sind in der Literatur für Umkehrphasenmaterialien beschrieben worden. Die Wiederfindung von Phenol bei Adsorption an Cyclohexyl-Silikagel-Phasen wurde in Gegenwart von 25 % NaCl (w/v) von 37 auf 95 % erhöht [148]. Die Adsorption von *p*-Chloranilin an das gleiche Adsorbens führte in Gegenwart von 300 g NaCl L⁻¹ zu einem Anstieg der Wiederfindung von 32 auf 102 % [149]. Die erneute Verwendung dieses Adsorbens zeigte neben einer Erhöhung der Phenolwiederfindung eine Abnahme der Wiederfindungen für neutrale Komponenten [150]. Den direkten Zusammenhang zwischen Ionenstärke und den Kapazitätsfaktoren organischer Solute auf Amberlite XAD 8 zeigten *Thurman et al.* [151].

Durch die unterschiedlich großen Zugaben von NaCl zu den Adsorptionlösungen wurde die Ionenstärke stark erhöht (Tab. 3-17), so dass die Gesamtbeladungen der Modellmischungen auf nichtfunktionalisiertem Amberlite XAD 16 bei $c = 300 \text{ g NaCl L}^{-1}$ um rund 25 % erhöht waren (s. Abschnitt 2.2.1.2.2). Während bei der Modellmischung Limonen-Carvon nur die Wiederfindung des Carvons erhöht wurde, gingen die höheren Adsorptionsraten der

Terpenoide bei den Modellmischungen Terpen-Terpenalkohol mit einer reduzierten Terpen-Wiederfindung einher. Da aber jeweils die Gesamtbeladung in der gleichen Größenordnung zunahm, wirkt sich der Aussalzeffekt auf die Terpenalkohole also stärker aus.

Nach den in Abschnitt 3.5.1.3 gemachten Ausführungen kommt den Terpenalkoholen im Vergleich zu den Terpenketonen ein wesentlich kleineres Dipolmoment zu. Sie sollten daher nur zu schwächeren dipolaren Wechselwirkungen befähigt sein. Mit dem Einbringen von NaCl in die Adsorptionslösung als konkurrierendem Elektrolyten sollte ein Aufbrechen der die Terpenalkohole umgebenden geordneten Wasserstruktur daher mit weniger Energieaufwand verbunden sein als die des Carvons, wo stärkere Wechselwirkungen zu den umgebenden Wassermolekülen vorherrschen. Die Adsorption der Terpenalkohole (Abb. 2-12) ist daher stärker begünstigt als die des Carvons (Abb. 2-11).

Die gleichen Beobachtungen konnten bei Aussalzeffekten an sulfoniertem Amberlite XAD 16 (FG = 0,75) gemacht werden (s. Abschnitt 2.2.1.5.4). Durch die Kationenaustausch-Struktur trägt das Adsorbens durch Abgabe des Gegenions in die wässrige Lösung selbst zur Erhöhung der Ionenstärke der Lösung bei. Unter den Versuchsbedingungen ist dieser Beitrag aber im Vergleich zum eingebrachten Elektrolyten verschwindend klein (Tab. 3-16). Insgesamt wird durch Verwendung eines zu besonders starken dipolaren Wechselwirkungen befähigten Adsorbens und unter Aussalzbedingungen eine besonders ausgeprägte selektive Terpenoid-Adsorption erreicht (Tab. 2-23).

3.5.9 Kinetik

Der zeitliche Ablauf eines Adsorptionsprozesses kann durch vier aufeinanderfolgende Teilschritte charakterisiert werden [64]:

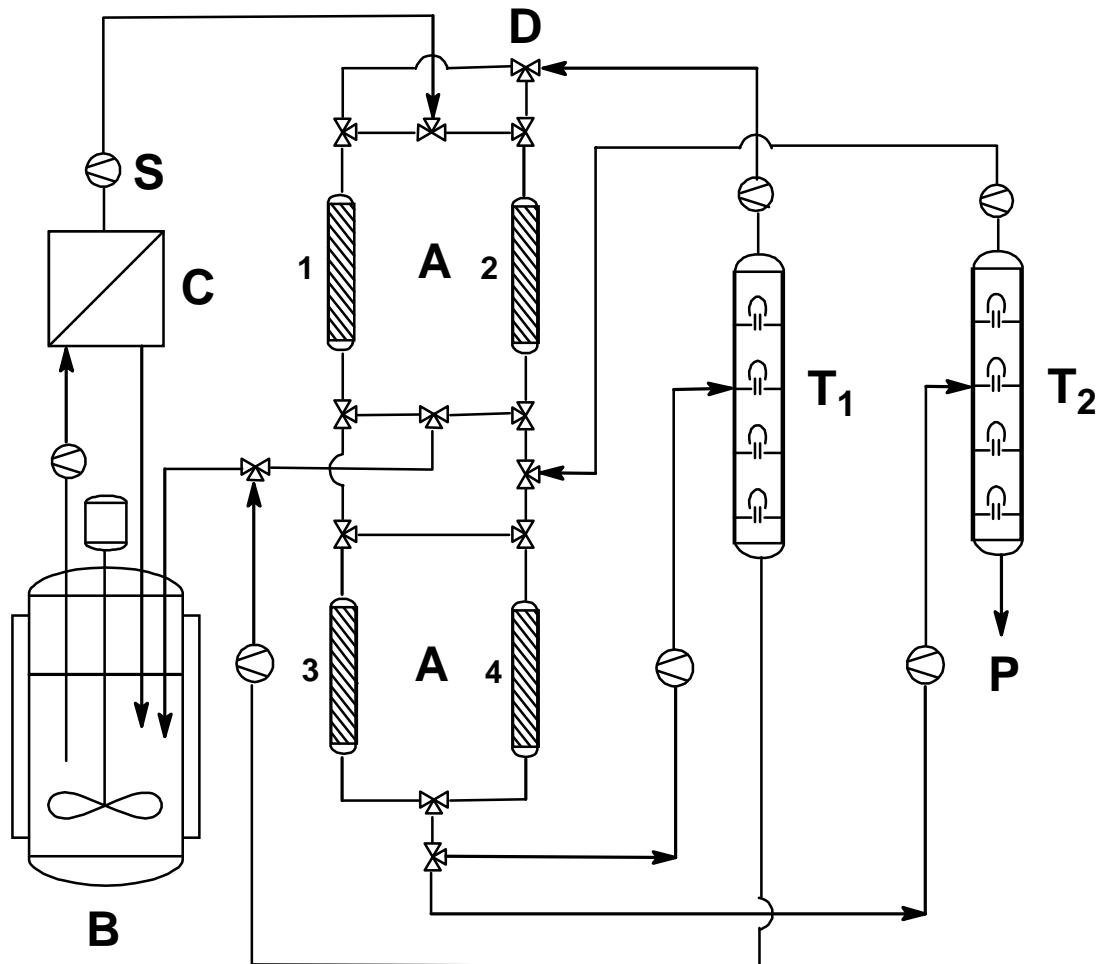
- ◆ Transport des Adsorptivs aus der Volumenphase an den Rand eines Grenzfilms um das Adsorbens,
- ◆ Transport durch den Grenzfilm an den äußeren Rand des Adsorbenskorn (Filmdiffusion),
- ◆ Transport in das Adsorbensinnere (Korndiffusion) durch Diffusion in der Porenflüssigkeit (Porendiffusion) und/oder Diffusion im adsorbierten Zustand entlang der inneren Oberfläche (Oberflächendiffusion),
- ◆ energetische Wechselwirkung der Adsorptivteilchen mit den aktivierten Zentren der eigentlichen Adsorbensoberfläche.

Die Teilschritte 1 und 4 laufen vergleichsweise schnell ab, so dass in adsorptionskinetischen Modellen meist nur die Transportmechanismen 2 und 3 als geschwindigkeitsbestimmende Schritte berücksichtigt werden.

Bei Untersuchungen zur Kinetik eines sulfonierten Harzes (s. Abschnitt 2.2.1.4.5) wurden unter jeweils gleichen hydrodynamischen Bedingungen Veränderungen in der Volumenphase des Adsorptionssystems durch Salzzugabe vorgenommen. Durch die Zugabe eines um Wassermoleküle konkurrierenden zusätzlichen Elektrolyten sollte nicht nur die Hydratation der Adsorptive erschwert, sondern auch die Hydratation der Sulfonsäuregruppen an der Oberfläche des Polymers eingeschränkt sein und damit eine Verringerung der Grenzfilmdicke zur Folge haben. Diese erleichterte Filmdiffusion führt zu einer schnelleren und vermehrten Adsorption vor allem des Adsorptivs, dessen Hydratationsenergie geringer und dessen Hydrathülle dadurch leichter aufzubrechen ist (s. Abschnitt 3.5.3.6). Aus diesem Grund bleibt die Limonen-Adsorption in jedem Fall kinetisch bevorzugt und zeigt bei einer NaCl-Konzentration von 300 g L^{-1} wegen der verringerten Grenzfilmdicke in den ersten 20 min deutlich höhere Adsorptionsraten als ohne Salzzugabe (Abb. 2-38). Bei Adsorption des Carvons muss eine höhere Hydratationsenergie überwunden werden. Dies ist zu Anfang erschwert, da nach der schnellen Adsorption des Limonens der Anteil der zur Hydratation zur Verfügung stehenden Wassermoleküle noch einmal ansteigt. Erst wenn die erhöhte Wasseraktivität überwunden wird und stabilere Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkungen zustande kommen, wird das thermodynamisch bevorzugte Terpenoid adsorbiert. Bei Salzzugabe dauert der Wechsel in der Adsorptionspräferenz länger, da diese die Kinetik der Limonenadsorption steigert und dadurch vermehrt Limonenmoleküle von Adsorptionsplätzen durch Carvon verdrängt werden müssen.

Inwieweit Diffusionsvorgänge im Adsorbensinneren eine Rolle spielen, kann nicht abschließend beurteilt werden. Für die Oberflächendiffusion, die den Stofftransport im adsorbierten Zustand entlang der inneren Oberfläche beschreibt, kann angenommen werden, dass sie bei Salzzugabe durch die verringerte Hydratation der Sulfonsäuregruppen ebenfalls erleichtert sein sollte. Über den geschwindigkeitsbestimmenden Anteil der Porendiffusion besonders in den Mikroporen kann nur spekuliert werden, da bei einer recht breiten Porengrößenverteilung unklar ist, ob die Adsorptive in der Pore noch ihre Hydrathülle besitzen oder bereits abgestreift haben.

3.6 Anwendung sulfonierter Adsorberpolymere zur kontinuierlichen *in situ* Produktgewinnung in der Biotechnologie



B: Bioreaktor

C: Crossflow-Ultrafiltration

P: Produkt

S: Schlauchpumpe

D: Dreiwegehahn

A_{1,2}: Unspezifische Adsorption aus Wasser

A_{3,4}: Spezifische Adsorption aus *n*-Hexan

T₁: Trennung Desorptionslösung - Precursor

T₂: Trennung Desorptionslösung – Produkt

Abb. 3-5: Schema einer zweistufigen Festphasen-Extraktion zur *in situ* Produkt-Abtrennung während des Fermentationsprozesses

Die selektive Trennung binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen in unpolarer organischer Phase mit sulfoniertem Amberlite XAD 16 hohen Funktionalisierungsgrades (FG = 0,75) (s. Abschnitt 2.2.2.1.2) und die Überlegenheit in adsorptionsdynamischen

Versuchen gegenüber kommerziellen Kationenaustauschern und Silikagelen (s. Abschnitt 2.2.2.2) ermöglicht eine Verwendung dieses Materials zur kontinuierlichen *in situ* Produktgewinnung in Fermentationsprozessen. Praktisch ist dies durch eine zweistufige Festphasenextraktion möglich (Abb. 3-5).

Im ersten Schritt werden das oxyfunktionalisierte Produkt und sein Kohlenwasserstoffprecursor aus wässriger Lösung nach Crossflow-Ultrafiltration an einem kommerziellen PS-DVB-Adsorbens hoher Kapazität unspezifisch adsorbiert. Die Desorption erfolgt mit einem geeigneten, anhand des elektrischen Dipolmoments auszuwählenden organischen Lösungsmittel (z. B. *n*-Hexan). Diese Lösung wird in einer zweiten Festphasenextraktion an sulfoniertem Adsorbens getrennt. Ein kontinuierlicher Betrieb wird durch jeweilige Parallelschaltung der Festbettadsorber ermöglicht. Der in der Lösung verbliebene Precursor kann nun destillativ oder adsorptiv abgetrennt werden und erneut dem Fermentationsprozess zugeführt werden. Das an der zweiten Säule spezifisch adsorbierte Produkt kann mit einem Lösungsmittel eines geeigneten Dipolmoments desorbiert werden und ebenfalls destillativ oder adsorptiv abgetrennt werden.

3.6.1 Einsatz in zweiphasigen Fermentationsprozessen

Cytotoxische Produktkonzentrationen stellen ein Problem in biotechnologischen Prozessen dar (s. Abschnitt 3.1.2). Das Produkt kann während der Fermentation durch ein zugesetztes organisches Lösungsmittel aus der wässrigen Phase entfernt werden. Die eingesetzten Lösungsmittel besitzen in der Regel einen $\log P_{OW}$ -Wert >4 , so dass sie sich aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit nicht selber in toxischen Konzentrationen in den cytoplasmischen Membranen anreichern. Bei Lösungsmitteln mit $\log P_{OW}$ -Werten im Bereich 1-4 ist dies nicht mehr gegeben, so dass nur noch lösungsmittelresistente Mikroorganismen (Bakterien) den Belastungen standhalten [152]. In der Literatur ist die Verwendung von Toluol [153] ($\log P_{OW} = 2,54$), Cyclohexan [154] ($\log P_{OW} = 3,18$), Octan [155] ($\log P_{OW} = 4,27$), und Octen [156] ($\log P_{OW} = 4,13$), Hexadecan [157] ($\log P_{OW} = 8,20$) und Tetradecan [158] ($\log P_{OW} = 7,22$) für solche Zweiphasen-Systeme beschrieben. Da es sich also durchweg um unpolare organische Lösungsmittel handelt, erscheint eine adsorptive Produktgewinnung aus dieser Phase basierend auf polaren Wechselwirkungen auch unter Zuhilfenahme eines sulfonierten Adsorbens mit hohem Funktionalisierungsgrad möglich.

3.7 Olfaktorische Wahrnehmung

3.7.1 Anatomie

Geruchsstoffe sind relativ kleine und stark hydrophobe Moleküle mit einer Molmasse von $18 - 300 \text{ g mol}^{-1}$, die mit der Atemluft an das im oberen Nasendach befindliche Riechepithel (*Regio olfactoria*, Abb. 3-6) gelangen. Dort befinden sich bis zu 50 Millionen primäre Sinneszellen (*Nervus olfactorius*), die vom Vielfachen an Stütz- und Basalzellen begleitet werden und mit einer Halbwertszeit von 10 Tagen ständig regeneriert werden. Diese bipolaren Riechneuronen sind über einen peripheren Fortsatz durch Bündel

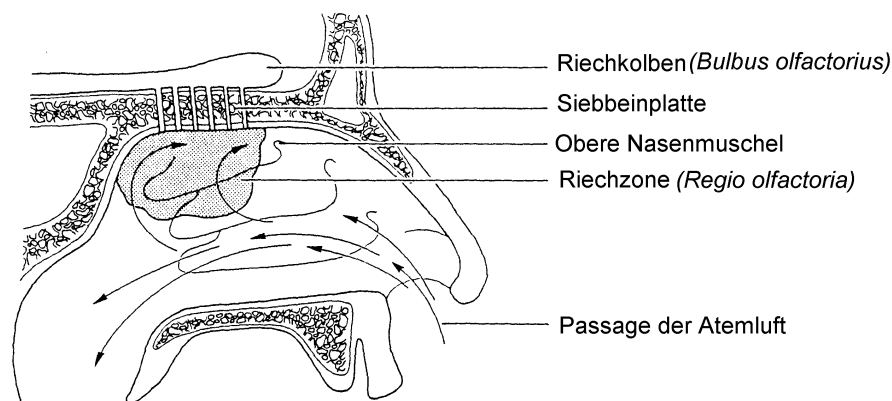


Abb. 3-6: Schematische Darstellung der lateralen Nasenhöhlenwand [50]

von geißelförmigen Riechhaaren (*cilia olfactoria*), eingebettet in der Riechschleimhaut (punktiert), mit der Außenwelt verbunden (Abb. 3-7). Über zu Tausenden gebündelte Axone (*filia olfactoria*) wird ein Reiz durch die Siebplatte des Nasenbeins in den Riechkolben (*bulbus olfactorius*) des Vorderhirns geleitet und läuft dort mit den sekundären Neuronen in knäuelartigen Ballungen (*Glomerula olfactoria*) der nachgeschalteten Mitralzellen zusammen (Konvergenz). An den Dendriten der Mitralzellen liegen die ersten Synapsen, in welchen die olfaktorischen Informationen durch Transmitter über den Riechstrang in das Riechhirn (*Rhinenzephalon*), aber auch übergeordnete Teile des Gehirns (olfaktorische Divergenz) gelangen. Daneben befinden sich über die gesamte Nasenschleimhaut verteilt Drillingsnerven (*Nervus trigeminus*), dessen durch Geruchsstoffe ausgelöste Nervenimpulse nicht über den Riechkolben verlaufen, sondern unabhängig voneinander registriert werden. Die Auslösung eines sensorischen Reizes findet durch direkten Kontakt eines Geruchsstoffes mit den Elementen der Rezeptormembran in den Riechhaaren statt. Das Ruhepotential einer elektrisch geladenen Zellmembran wird in der Folge durch partielle

Depolarisation gestört und der Erregungszustand in Nervenaktionspotentiale umgesetzt. Der Erregungsvorgang, in dem bereits alle Informationen über die molekularen Eigenschaften eines Stimulus in codierter Form enthalten sind, wird über die spezifische Reizleitung (*Tractus olfactorius*) an die höheren Zellen des Nervensystems weitergeleitet, entschlüsselt

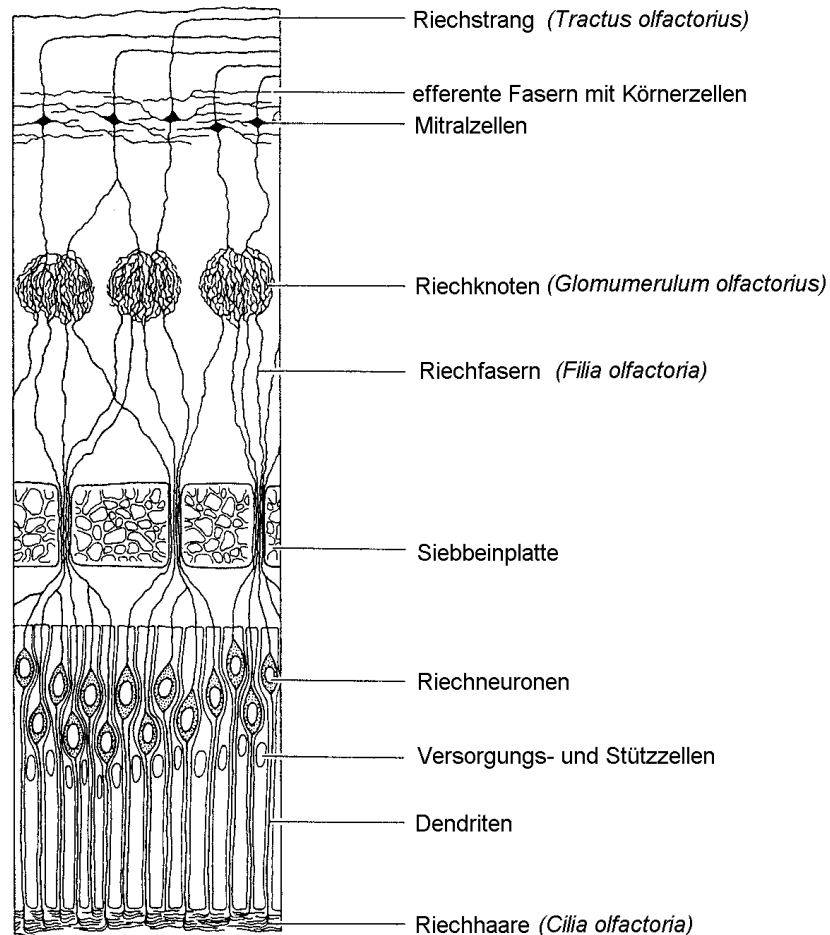


Abb. 3-7: Komponenten des olfaktorischen Nervensystems [50]

und schließlich in Geruchsempfindungen transformiert. Ihre Beschreibung ist das Ergebnis der Signalauflösung und erfolgt durch Vergleich mit abgespeicherten Geruchsmustern [50].

3.7.2 Erkennung auf molekularer Ebene

Untersuchungen über die Anatomie und molekulare Zusammensetzung der *Cilia* sowie Ergebnisse ihrer biochemischen Aktivitäten zeigen, dass die Reizauslösung an integralen

Glykoproteinen der olfaktorischen Membran stattfindet. Die variable Molekülregion **v** des Rezeptormoleküls **R** (Abb. 3-8) geht eine spezifische nicht-kovalente Bindung mit dem Stimulus **S** ein. Der reversible Komplex kann durch van-der-Waals-Kräfte, Coulombsche Anziehung oder Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden und bewirkt eine allosterische Änderung der Quartärstruktur von **R**, wodurch das GTP-Bindungsprotein **G** aktiviert wird (1. Messenger) und eine Kaskade von Enzymreaktionen auslöst. **cAMP**, durch

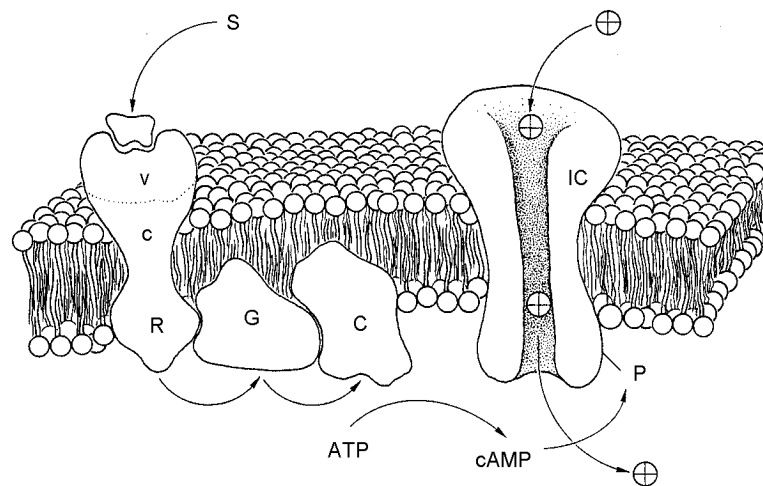


Abb. 3-8: Modell einer Riechmembran mit Ablauf der Signalübertragung [50]

Adenylatcyclase **C** aktiviert, spielt die Rolle eines 2. Messengers, indem es das Kanal-Protein **P** durch Phosphorylierung zum Öffnen anregt. Die Depolarisation der olfaktorischen Membran ist mit einem raschen Ionenaustausch verbunden. Beim Ablauf einer einzigen Enzymkaskade können Tausende von Ionenkanälen **IC** geöffnet werden, was zu einer Signalverstärkung führt und die teilweise außerordentlich geringen Schwellenwerte von Geruchsstoffen erklärt. Tatsächlich können praktisch alle Geruchsstoffe die Cyclaseaktivität verstärken. Bisher wurden mindestens fünf verschiedene G-Proteine im Geruchsepithel nachgewiesen. Weiterhin wurden in den der Riehmucosa vorgelagerten lateralen Nasendrüsen Bindungsproteine von Geruchsstoffen gefunden (Olfactory receptor protein (OR)) gefunden. Diese Proteine müssen mehrere Kriterien erfüllen: Ein relativ kleines organisches Molekül muss fest, aber nicht irreversibel gebunden werden, andere Moleküle dürfen in keinem signifikanten Ausmaß gebunden werden und es muss bei der Bindung eine Konformationsänderung stattfinden, so dass der 2. Messenger ausgelöst wird [159]. Man stellt sich vor, dass die OR's Riechstoffe stöchiometrisch abfangen und an die Rezeptoren der olfaktorischen Membran in der *Cilia* herantragen oder alternativ eine Filterfunktion ausüben, die die Rezeptorkomponenten vor Übersättigung schützen.

Durch die Isolation einzelner Gene und Untersuchungen über den Mechanismus der Genexpression sensorisch aktiver Proteine in der Mucosa konnte Aufschluss über den Aufbau der olfaktorischen Rezeptorproteine gewonnen werden [160].

Die OR's stellt man sich aus 7 α -helicalen Transmembran-Domänen (TM) aus jeweils 18-25 Aminosäuren mit einem extrazellulären Aminorest und einem intrazellulären Carboxylrest aufgebaut vor (Abb. 3-9). Die aromabindende Tasche wird aus TM 3, TM 4, TM 5 und TM 6 gebildet. Durch korrelierte Mutationsanalyse wurden in der TM 4 drei Reste identifiziert, die einer aromabindenden Tasche zugerechnet werden: His 155, Ala 156 und His 159, die sich jeweils in einer kanonischen α -Helix befinden. Insgesamt wurden 5-10 [51], teilweise sogar 15 proteinogene Aminosäuren [161] vorgeschlagen, die für eine Wechselwirkung mit Geruchsstoffen in Frage kommen.

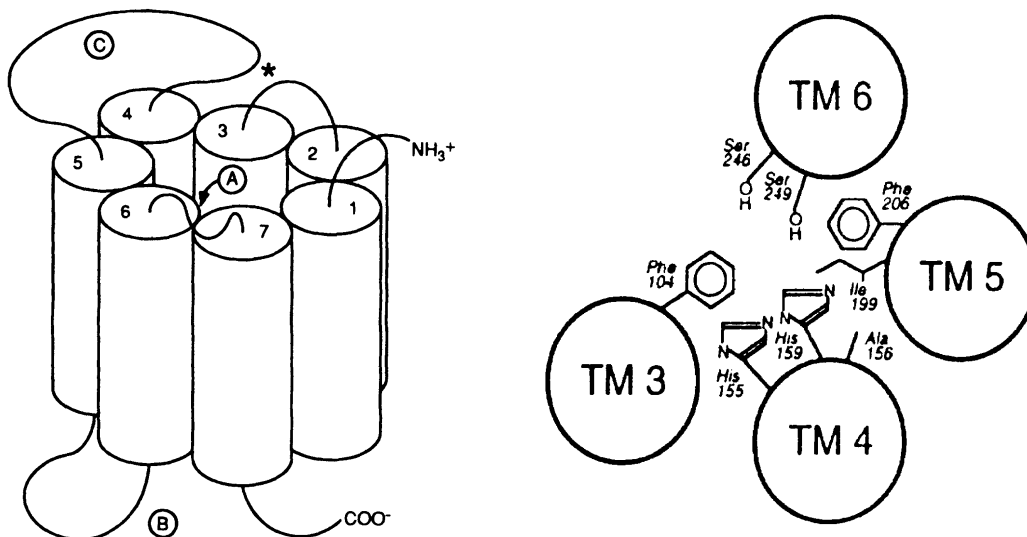


Abb. 3-9: Schematische Darstellung des olfaktorischen Rezeptors OR 5 mit postulierter aromabindender Tasche [51]

Die biophysikalischen Eigenschaften des Histidins können eine mögliche Bindung von Aromastoffmolekülen nachvollziehbar machen: Der Imidazolring ist in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische Wechselwirkungen und van der Waals Wechselwirkungen auszubilden. Mit einem pKs von 6,5 wechselt der Imidazolring vom protonierten in den deprotonierten Zustand in der Nähe des physiologischen pH. Zwei Histidinreste sollten dabei in Kooperation wirken können. Für ein Histidin-Paar wird eine besonders gute Wechselwirkung mit Aldehyden und Nitrilen vorausgesagt (Abb. 3-10). Eine Abstufung der Affinität dieses Histidin-Paares gegenüber verschiedenen polaren oder unpolaren Funktionalitäten (sog. „Determinanten“) wird aus dem Diagramm in Abb. 3-10

deutlich. Insgesamt wird für die Erkennung eines Aromastoffmoleküls eine Wechselwirkung zwischen 2-5 Aminosäurepaaren und 2-5 *Determinanten* in einer spezifischen geometrischen Umgebung angenommen. Die Variationen in den AS-Paaren führen zu verschiedenen Präferenzen gegenüber einzelnen *Determinanten*. Kosower [161] listete einige AS-Paare auf, die mit bestimmten Funktionalitäten von Aromastoffmolekülen

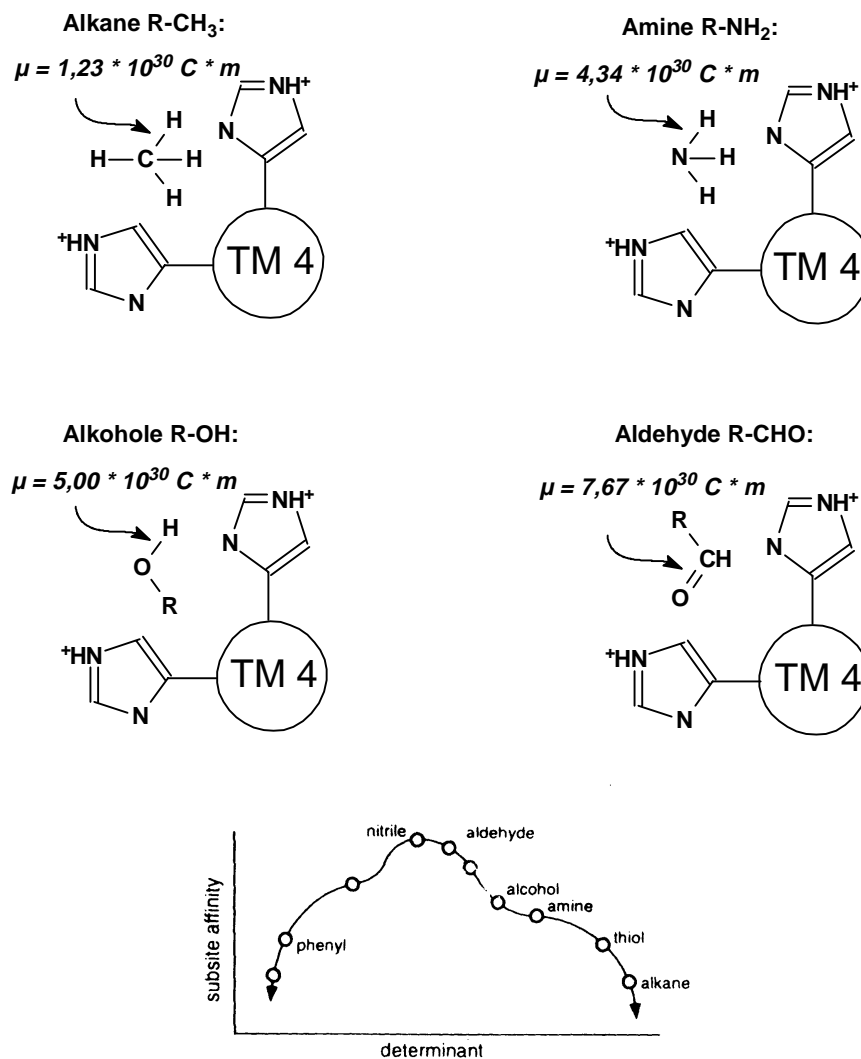


Abb. 3-10: Wechselwirkung verschiedener *Determinanten* mit einem dualen Histidinrest im TM 4 in Abhängigkeit vom Dipolmoment μ [51]

wechselwirken können. Die relativen Positionen dieser Paare in der Proteinstruktur erlauben die Unterscheidung von Isomeren und Enantiomeren. Sterische Hinderung und elektrostatische Abstoßung tragen ebenfalls zur Spezifität eines OR bei. Schätzungen gehen bei Säugetieren von etwa 1000 Subtypen dieses Proteins aus, die in der Lage sind, mehrere Tausend verschiedene Gerüche zu unterscheiden [51].

3.7.3 Wechselwirkung von Aromastoffen mit einzelnen Aminosäuren

3.7.3.1 Eigenschaften polystyren-gebundener Aminosäuren

Bei Adsorption einer Aromastoff-Modellmischung (Tab. 2-27) an polystyren-gebundene Aminosäuren (s. Abschnitt 2.3) wiesen die eingesetzten Derivate Funktionalisierungsgrade von 0,32 – 0,43 bzw. 0,17 – 0,22 auf, so dass statistisch etwa jeder dritte bzw. fünfte aromatische Ring des Polymers funktionalisiert war. Aufgrund des damit verbundenen Abstandes zweier nebeneinanderliegender Funktionalitäten ist nicht anzunehmen, dass eine Wechselwirkung eines Aromastoffmoleküls mit zwei benachbarten Aminosäuren - wie es für olfaktorische Rezeptoren in Abb. 3-10 postuliert wird - sondern nur mit einer einzelnen Aminosäure stattfand.

Die Anknüpfung der Aminosäuren an das polymere Gerüst erfolgte zudem über frei drehbare Benzylestergruppierungen, so dass eine genaue Orientierung zweier Funktionalitäten zueinander wie in einem Protein definierter Tertiär- und Quartärstruktur eher unwahrscheinlich ist. Bei einem Wechsel des Lösungsmittels vom Wasser zum Dichlormethan kommt hinzu, dass das geringvernetztes PS-DVB-Harz etwa auf das doppelte Volumen anschwillt [14] und damit der Abstand zweier benachbarter Aminosäuren in diesem Lösungsmittel noch einmal verdoppelt wird.

Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass eine Adsorption auch an das polymere Gerüst möglich ist. Diese hat sich zwar bei der Adsorption binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen als gering erwiesen (s. Abschnitt 2.2.1.3), sollte hier aber nicht unerwähnt bleiben. Zudem sind bei der Synthese aus sterischen Gründen nicht alle Chlormethylreste des Ausgangspolymers durch Aminosäuren ersetzt worden (Tab. 2-9), so dass also auch nicht umgesetzte Chlormethylreste und einige bei der abschließenden Neutralisation in triethylaminomethylierte umgewandelte Gruppierungen auf dem PS-DVB-Harz vorhanden sein sollten. Auf jeden Fall können die detektierten Adsorptionsaffinitäten aber auf Wechselwirkungen zwischen den Aromastoffen und den polystyren-gebundenen Aminosäuren zurückgeführt werden, da mit dem chlormethylierten Ausgangspolymer wesentlich geringere Adsorptionsraten erzielt wurden (Tab. 2-28 bis 2-31).

Für Wechselwirkungen mit den eingesetzten Aromastoffen kommen zwei Funktionalitäten in Frage, denn neben der für die molekulare Erkennung im Rezeptor wichtigen Seitenkettengruppierung steht noch eine freie Aminofunktion in unmittelbarer Nachbarschaft zur Verfügung. Diese liegt zwar im Rezeptor aufgrund der Peptidbindung entweder nur *N*-terminal - dann aber auch im Gegensatz zum *C*-terminalen Ende extrazellulär - oder aber bei den für die molekulare Erkennung ebenfalls wichtigen Aminosäuren Lysin, Arginin oder

Histidin [161] in der Seitenkette vor. Diese Seitenkettenfunktionalität ist das Unterscheidungsmerkmal der eingesetzten Derivate und daher für die unterschiedlichen Adsorptionsraten der Aromastoffe im Zusammenspiel mit der Aminofunktion verantwortlich.

3.7.3.2 (2E)-Hexenal

Es wurde deutlich sichtbar, dass (2E)-Hexenal im Vergleich zu den anderen Adsorptiven der Modellmischung erhöhte Adsorptionsraten aufwies, die nicht mit der Wasserlöslichkeit dieses Aromastoffs korrelierten. Dieses Adsorptiv verfügt über eine Aldehydfunktion, für die im Rezeptormodell (Abb. 3-10) eine besonders gute Wechselwirkung zu zwei benachbarten Histidinresten postuliert wird. Diese wird nur noch von Nitrilen übertroffen, die eine noch höhere Reaktivität besitzen, was sich auch in einem größeren Dipolmoment ($10,01 \cdot 10^{30}$ C m [161]) widerspiegelt.

Aufgrund der eigenen Untersuchungen wird für (2E)-Hexenal eine besonders ausgeprägte Affinität schon zu einer einzigen Aminofunktion angenommen. Während in wässriger Lösung aufgrund der hohen Flüchtigkeit dieses Aromastoffs in jedem Fall hohe Adsorptionsraten beobachtet wurden und bereits bei Adsorption an chlormethylierte Ausgangspolymere die höchsten Affinitäten auftraten (Tab. 2-28 und 2-29), zeigten sich in organischer Lösung deutlichere Effekte. Hier war (2E)-Hexenal mit großem Abstand das bevorzugte Adsorptiv, obwohl kaum eine Adsorption an das Ausgangspolymer festzustellen war (Tab. 2-30 und 2-31). Zudem weisen die beiden Histidin-Derivate die höchsten Adsorptionsraten auf, obwohl sie jeweils den geringsten Funktionalisierungsgrad besitzen. Sie besitzen aber mit dem Imidazolring eine zweite Aminofunktion, die eine zusätzliche Wechselwirkung zum (2E)-Hexenal erlaubt. Dies zeigte sich auch in wässriger Lösung, denn hier besitzen die polystyren-gebundenen Histidine von allen Aminosäuren zwar nicht die höchsten *absoluten*, bezogen auf ihre jeweils geringsten Funktionalisierungsgrade aber die höchsten *relativen* Adsorptionsraten für (2E)-Hexenal.

Polystyren-gebundenes Isoleucin zeigte in Wasser eine weitaus geringere Tendenz als alle anderen Aminosäuren, (2E)-Hexenal zu adsorbieren. Trotzdem kann auch hier davon ausgegangen werden, dass das Aldehyd eine hohe Affinität zur Aminofunktion hat, da die Adsorption aller anderen Adsorptive ebenfalls stark eingeschränkt ist. In organischer Lösung ist kein signifikanter Unterschied im Vergleich zu den anderen polystyren-gebundenen Aminosäuren festzustellen, die allesamt eine polare Seitenkette besitzen und damit zu weiteren polaren Wechselwirkungen befähigt wären. Da aber in organischer Lösung von allen polystyren-gebundenen Aminosäuren das (2E)-Hexenal in der gleichen Größenordnung

und vom Histidin bei vergleichsweise geringerer Funktionalisierung sogar besonders gut adsorbiert wurde, stützt dies die Annahme, dass allein die Aminofunktion für die bevorzugte Adsorption des Aldehyds verantwortlich ist.

Tab. 3-17: Bindung von Aromastoffen an Proteine (0,4 %ige Lösung; pH 4,5, [162, 80])

Aromastoff	Gesamtbindungskonstante K^r [L mol ⁻¹]				Dipolmoment μ [136] [10 ³⁰ C m]
	Rinderserumalbumin		Sojaprotein		
	20 °C	60 °C	20 °C	60 °C	
Butanal	9,765	11,362	10,916	9,432	8,57 (Benzen, 20 °C)
2-Butanon	4,619	5,529	5,807	5,800	9,17 (Benzen, 22 °C)
1-Butanol	2,435	2,786	2,100	2,950	5,53 (Benzen, 22 °C)
Benzoesäure	0,872				5,47 (Benzen, 30 °C)
Benzaldehyd	6,458	6,134	5,807	6,840	9,17 (Benzen, 25 °C)
Vanillin	2,070	2,490	2,040	2,335	9,01 (Benzen, 30 °C) [163]
Phenol	3,279	3,364	3,159	3,074	5,07 (Benzen, 20 °C)

Bei Untersuchungen zur Wechselwirkung von Aromastoffen mit anderen Inhaltsstoffen von Lebensmitteln [162] wurde festgestellt, dass die Bindungskonstanten azyklischer Aromastoffe an Proteine in wässriger Lösung in der Reihenfolge Aldehyde, Ketone, Alkohole abnehmen (Tab. 3-17). Die hohen Bindungskonstanten der Aldehyde wurden mit einer besonders großen Affinität gegenüber freien Amino- und SH-Gruppen von Proteinen begründet, bei der nicht nur sekundäre Bindungskräfte wirksam werden. Die detektierte Reihenfolge entspricht den unterschiedlichen Reaktivitäten der jeweiligen Funktionalitäten. Die entsprechenden Dipolmomente folgen dieser Abstufung jedoch nicht exakt.

Aufgrund der zitierten Untersuchungen wird von einer reaktiven Adsorption der Aldehydgruppe des (2E)-Hexenals mit den Aminofunktionen der Aminosäuren ausgegangen. Ein Indiz hierfür sind die schlechten Desorptionsraten dieses Aromastoffs (Tab. 5-14 bis 5-17). In *homogener* Lösung ist eine Reaktion von Aldehyden und Ketonen mit starken nukleophilen Vertretern wie primären und sekundären Aminen im allgemeinen auch ohne Zusatz von Säuren möglich, wenn die pK_s-Werte der Basen im Bereich von 9-11 liegen [164]. Da dies bei den Aminofunktionen der betrachteten Aminosäuren ausnahmslos der Fall ist (Asp: pK_{s3} = 10,00; His: pK_{s3} = 9,15; Ile: pK_{s2} = 9,76; Thr: pK_{s2} = 9,10 [165]), wird für das vorliegende *heterogene* System eine reaktive Adsorption des (2E)-Hexenals unter Bildung einer Schiffschens Base angenommen, die reversibel verläuft, da das Wasser nicht aus dem System entfernt wird.

3.7.3.3 Vanillin

Mit Vanillin enthielt die Modellmischung einen weiteren Aromastoff mit Aldehydfunktion, für den somit ein ähnlicher Effekt wie für (2*E*)-Hexenal angenommen werden kann. In organischer Lösung zeigte dieser phenylhaltige Aromastoff jedoch nur knapp halb so große Adsorptionsraten wie (2*E*)-Hexenal (Tab. 2-30, 2-31), obwohl die Löslichkeit in Dichlormethan aufgrund eines geringeren $\log P_{OW}$ -Wertes schlechter als die des (2*E*)-Hexenals sein sollte und aufgrund schwächerer Lösungsmittel-Analyt-Wechselwirkungen damit zu einer höheren Adsorptionsrate führen sollte. Andererseits wurden für Vanillin höhere Adsorptionsraten als für Furaneol[®] erreicht, das aufgrund des geringsten $\log P_{OW}$ -Wertes besonders gut adsorbiert werden sollte. In wässriger Lösung (Tab. 2-28, 2-29) lagen die Adsorptionsraten des Vanillins in der gleichen Größenordnung wie die der beiden Adsorptive mit den geringsten Löslichkeiten (1-Octen-3-ol und 2-Isobutylthiazol). Daher müssen auch für diesen Aromastoff ähnliche zusätzliche chemische Wechselwirkungen wie für (2*E*)-Hexenal angenommen werden, was sich wiederum in den im Vergleich zu den anderen Adsorptiven der Modellmischung schlechten Desorptionsraten widerspiegelt (Tab. 5-14 bis 5-17).

Aus den bereits zitierten Untersuchungen zur Wechselwirkung von Aromastoffen mit anderen Inhaltsstoffen von Lebensmitteln [162] wurde deutlich (Tab. 3-17), dass bei gleicher Funktionalität die Gesamtbindungskonstanten phenylhaltiger Aromastoffe an Proteine im Vergleich zu Azyklen wesentlich geringer sind. Für Vanillin wurde somit eine wesentlich geringere Gesamtbindungskonstante als für Butanal bestimmt. Weiterhin müssen aber noch andere Effekte eine Rolle spielen, denn im Vergleich zum Benzaldehyd ist die Affinität des Vanillins für eine Bindung an das Protein auf etwa ein Drittel verringert, obwohl durch die zusätzlichen Funktionalitäten doch die Option auf zusätzliche Wechselwirkungen und damit eine höhere Bindungskonstante bestehen sollte.

Die zusätzlichen Funktionalitäten des Vanillins üben zwar jeweils einen negativen induktiven Effekt aus, werden aber jeweils durch einen positiven mesomeren Effekt übertroffen [164]. Dies führt in der Summe zu einer Erhöhung der Elektronendichte des aromatischen Systems und damit zu einer Verringerung der Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs. Damit sollte auch das Bestreben zu einer reaktiven Wechselwirkung mit dem nukleophilen Stickstoffatom der Aminosäuren unter reversibler Schiffischer Basenbildung geringer sein.

Die verringerte Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs des Vanillins im Vergleich zum Benzaldehyd wird anhand des elektrischen Dipolmoments nicht deutlich. Während sich beim Benzaldehyd das elektrische Dipolmoment fast ausschließlich auf die dipolare

Carbonylgruppe gründet (Tab. 3-9), erstreckt sich das Gesamtdipolmoment beim Vanillin durch die zusätzlichen dipolaren Funktionalitäten über das gesamte Molekül, so dass bei annähernd gleichem elektrischen Dipolmoment die verringerte Reaktivität des Carbonylkohlenstoffs des Vanillins nicht zutage tritt.

Insgesamt führt dies bei der Adsorption an einzelne Aminosäuren dazu, dass Vanillin die beim (2*E*)-Hexenal beobachteten Effekte auch zeigt, diese aber nicht so deutlich ausgeprägt sind.

3.7.3.4 Furaneol[®]

Neben der aus Tab. 3-17 durch Vergleich des 2-Butanons mit Butanal deutlich werdenden etwa nur halb so großen Affinität eines Ketons zur Bindung an Proteine ist auch bei diesem Aromastoff mit planarer Enol-Oxo-Struktur aufgrund der zusätzlichen Funktionalitäten von einer Abschwächung der Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs ähnlich wie beim Vanillin auszugehen. Die in direkter Nachbarschaft zur Carbonylgruppe vorhandene Hydroxyl- und auch die Ethergruppe üben jeweils einen negativen induktiven Effekt aus, der durch einen positiven mesomeren Effekt übertroffen wird, so dass insgesamt ein Elektronenschub auf die Carbonylgruppe resultiert. Dies sollte eine verringerte Affinität des Carbonylkohlenstoffs zu Aminofunktionen zur Folge haben. Weiterhin wird ein deutlicheres Zutagetreten der Adsorptionsaffinität durch das Vorliegen der höchsten Wasserlöslichkeit aller untersuchten Aromastoffe verhindert. Soll eine Anlagerung an eine feste Phase bevorzugt über die Carbonylfunktion stattfinden, kann man sich eine sterische Hinderung dieser Wechselwirkung durch die Hydrathülle der benachbarten Hydroxylfunktion vorstellen, die diesen Vorgang erschweren sollte. Insgesamt zeigen sich daher in wässriger Lösung die gleichen Adsorptionsaffinitäten wie für (2*E*)-Hexenal und Vanillin, führen aber zu wesentlich kleineren Adsorptionsraten.

In Dichlormethan hat Furaneol[®] eine geringe Löslichkeit und damit ein größeres Bestreben als alle anderen Adsorptive, sich aus der Lösung an feste Oberflächen anzulagern. Dies erfolgt jeweils überproportional gut an polystyren-gebundenem Histidin (Tab. 2-30, 2-31), da hier die bereits für (2*E*)-Hexenal und Vanillin beschriebene hohe Affinität der Carbonylgruppe zur Aminofunktion aufgrund des zusätzlichen Imidazolringes vermehrt zum Tragen kommt. Die beschriebene sterische Hinderung der Ketofunktion durch die Hydrathüllen der benachbarten Funktionalitäten entfällt in diesem aprotischen Lösungsmittel und sollte daher diese Wechselwirkung nicht stören.

3.7.3.5 1-Octen-3-ol und 2-Isobutylthiazol

Für 1-Octen-3-ol und 2-Isobutylthiazol wurden aufgrund geringer Wasserlöslichkeit höhere Adsorptionsraten aus wässriger Phase erzielt (Tab. 2-28, 2-29). Polystyren-gebundenes Threonin wies mit dem jeweils höchsten Funktionalisierungsgrad auch die höchsten Beladungen dieser Adsorptive auf. In Dichlormethan waren diese beiden Aromastoffe entsprechend gut löslich und zeigten nur geringe Adsorptionsraten. Für polystyren-gebundenes Isoleucin können zusätzliche hydrophobe Wechselwirkungen über die Seitenkette postuliert werden, da die Adsorptionsraten für diese beiden Aromastoffe noch am höchsten lagen (Tab. 2-30, 2-31).

3.7.3.6 Umsetzungsprodukte reaktiver Adsorptionen

Die bei reaktiver Wechselwirkung von Aminosäuren mit Aldehyden und Ketonen möglicherweise entstehenden Produkte beschrieben *Maier und Hartmann* [166]. Ihre Untersuchungen zur Adsorption von Carbonylverbindungen an trockene Aminosäuren zeigten, dass bei Beladungen von über 100 mmol carbonylhaltiger Aromakomponente mol⁻¹ Aminosäure Verfärbungen auftraten, die auf Reaktionen vom Maillard-Typ zurückgeführt werden können. Aufgrund des unter diesen Reaktionsbedingungen niedrigen a_w -Wertes sind dabei Dehydratisierungen begünstigt, die am Ende der Reaktionssequenz zu farbigen Heterozyklen führen. Dies ist bei den eigenen Untersuchungen aufgrund des Arbeitens in wässriger Lösung nicht zu erwarten, so dass derartige Verfärbungen bei Gemischadsorption von (2E)-Hexenal, Vanillin und Furaneol® aus Wasser an die polystyren-gebundenen Aminosäuren Asp, His und Thr auch nicht beobachtet wurden, obwohl die genannte Beladung in der Summe jeweils übertroffen wurde (Tab. 2-28 bis 2-31). Wahrscheinlicher für (2E)-Hexenal ist neben der Schiffschen Basenbildung jedoch auch die Bildung von Aldolkondensationsprodukten [166]. Wegen der sehr geringen Desorptionsraten und des Fehlens zusätzlicher Peaks in den GC-Chromatogrammen der Desorptionslösungen konnten jedoch keine Aussagen über die Produkte dieser reaktiven Adsorptionen getroffen werden. Das Problem einer unvollständigen Desorption carbonylhaltiger Aromastoffe trat schon bei den Untersuchungen über die Adsorption an festen Aminosäuren auf [162] und konnte auch durch Vakuum-Desorption nicht gelöst werden.

3.7.3.7 Übertragbarkeit auf die olfaktorische Wahrnehmung

Nimmt man im Gegensatz zum Rezeptormodell (Abb. 3-10) eine starke Wechselwirkung carbonylhaltiger Aromastoffe schon mit einzelnen Aminofunktionen von Proteinen auch für die olfaktorische Wahrnehmung an, könnte dies eine Erklärung für den langen Geruchseindruck von Aromastoffen dieser Funktionalität sein. Inwieweit Anteile einer möglichen reversiblen Chemisorption dabei eine Rolle spielen, bleibt spekulativ. Die im Adsorptionsversuch erzielten schlechten Desorptionsraten deuten zwar darauf hin, sind aber nicht ohne weiteres auf den komplexeren physiologischen Vorgang übertragbar. Zwar werden mindestens 2-5 Wechselwirkungen zwischen Rezeptor und Aromastoff für die Geruchserkennung benötigt, doch sollte die stärkste Wechselwirkung zum Rezeptor auch am schwersten wieder zu lösen sein und daher für die Intensität der Reizauslösung eine entscheidende Rolle spielen. Aromastoffe mit einer Nitril-Funktion sind zwar zu noch stärkeren Wechselwirkungen befähigt, jedoch wesentlich seltener, z. B. im Headspace gekochter Kohlarten, als carbonylhaltige aromawirksame Moleküle anzutreffen.

3.8 Ausblick

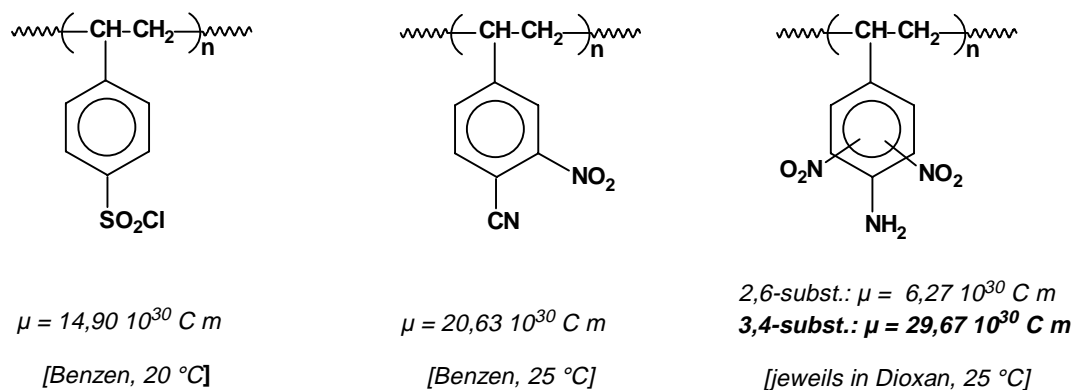


Abb. 3-11: Elektrische Dipolmomente ausgewählter substituierter Benzene [136]

Die Adsorptionseigenschaften funktionalisierter Adsorbentien auf PS-DVB-Basis wurden hinsichtlich der Trennung binärer Terpen-Terpenoid-Modellmischungen untersucht. An ein sulfoniertes Adsorbens hohen Funktionalisierungsgrades konnte aus Wasser das Terpenoid der Modellmischung Limonen-Carvon thermodynamisch bevorzugt adsorbiert werden. Während in der Literatur der Einsatz von Anionenaustauschern [167-172] und Kationenaustauschern [172-174] in Festphasenextraktionen lediglich zur Adsorption dissoziierter organischer Moleküle beschrieben ist, müssen hier polare

Wechselwirkungskräfte geringerer Energie zum Tragen (Tab. 3-7) gekommen sein, da ein undissoziiertes dipolares Adsorptiv adsorbiert wurde. Unter Einbeziehung des *elektrischen Dipolmoments* als physikalischer Grundgröße zeigte sich, dass das dipolarste aller Adsorptive (Tab. 3-11) an die dipolarste aller implementierten Funktionalitäten (Tab. 3-10) adsorbiert wurde. Durch kompetitive Wasser-Adsorption wurde die Beladung des funktionalisierten Adsorbens drastisch verringert. Eine Voraussage der Selektivität einer Gemischadsorption an ein bestimmtes Adsorbens in einem bestimmten Lösungsmittel mit Hilfe des elektrischen Dipolmoments erscheint möglich.

Eine Fortsetzung der Strategie, durch implementierte Funktionalitäten zusätzliche polare Wechselwirkungen abgestufter Stärke zu erlauben, ist durch eine Variation des Substitutionsmusters am Aromaten denkbar. Eine Sulfochloridgruppe (Abb. 3-11) würde z. B. ein noch höheres elektrisches Dipolmoment als die Sulfonsäuregruppe aufweisen und damit auch stärkere dipolare Wechselwirkungen erlauben. Durch eine Disubstitution wie z. B. der Darstellung eines *o*-Nitrophenylcyanids ist eine weitere starke Erhöhung des elektrischen Dipolmoments der implementierten Funktionalität möglich. Mehr schon theoretischer Natur ist die Implementierung dreier zusätzlicher Substituenten. Hier ist das Gesamtdipolmoment stark von der Stellung der sechs Isomere abhängig. Durch eine nachträgliche chemische Modifizierung des Aromaten ist das Substitutionsmuster, das ein maximales elektrisches Dipolmoment dieser Funktionalität zur Folge hätte, nur sehr schwierig zu synthetisieren. Durch Einbeziehung der dipolaren Eigenschaften des verwendeten Lösungsmittels kann die Selektivität einer Gemischadsorption aber auch gesteuert werden, so dass eine praktische Anwendung z. B. in biotechnologischen Aufarbeitungsprozessen zur selektiven Trennung möglich erscheint. Das in Abb. 3-4 vorgestellte Verfahren stellt damit einen Fortschritt zu einer möglichen semi- oder kontinuierlichen Fermentation mit kontinuierlicher adsorptiver Stoffgewinnung dar.

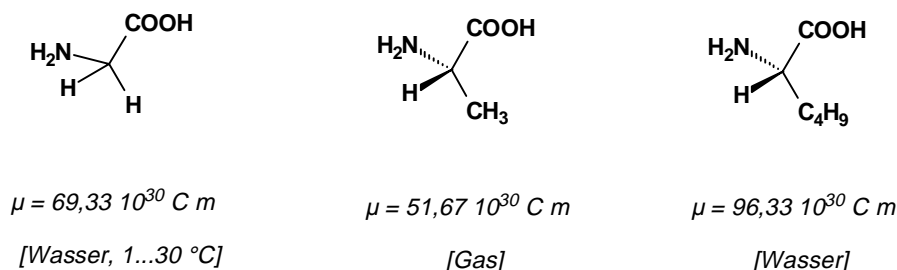


Abb. 3-12: Elektrische Dipolmomente ausgewählter Aminosäuren [136]

Substituenten mit einem sehr hohen elektrischen Dipolmoment stellen z. B. Aminosäuren dar (Abb. 3-12). Ihre Implementierung auf hochvernetzte Materialien ist zwar sterisch limitiert,

eröffnet aber wegen der ausgeprägten dipolaren Eigenschaften dieser Funktionalität die Möglichkeit zu besonders starken polaren Wechselwirkungen, die auch bei der olfaktorischen Wahrnehmung eine Rolle spielen sollten.

Die in dieser Arbeit gezeigte hohe, aber abgestufte Affinität verschiedener carbonylhaltiger Aromastoffe zu Aminofunktionen von Aminosäuren mit unter Umständen Anteilen einer reversiblen Chemisorption führte in Dichlormethan zu einer fast selektiven Abtrennung des (2E)-Hexenals, so dass sich hier Möglichkeiten für eine praktische Anwendung ergeben könnten.

Für das Verständnis der olfaktorischen Wahrnehmung ist die gezeigte Wechselwirkung jedoch nur *ein* Puzzlestück. Aufgrund der Vielfalt der in Aminosäuren und in den mit ihnen wechselwirkenden Aromastoffen vorliegenden Funktionalitäten existieren eine Reihe von weiteren Wechselwirkungsmöglichkeiten. Weitergehende in Adsorptionsversuchen an Aminosäuren und -ketten detektierte Affinitätsunterschiede sollten auf die olfaktorische Wahrnehmung übertragbar sein und ein zunehmendes Verständnis dieses Vorgangs auf molekularer Ebene erlauben.

4 Material und Methoden

4.1 Material

4.1.1 Adsorbentien

Tab. 4-1: PS-DVB-Harze

	Partikelgröße [mm]	Hersteller	Best.-Nr.
Amberchrom 161M	0,05-0,10	Supelco	1-0370
Amberlite XAD 1180	0,25-1,19	Rohm & Haas	k. A.
Amberlite XAD 16	0,25-0,84	Supelco	1-0345
Diaion HP21	0,25	Mitsubishi	k. A.
Lewatit EP 63	0,45-0,60	Bayer	Spende
Lewatit OC 1062	0,40-0,55	Bayer	Spende

Tab. 4-2: PMMA-Harze

	Partikelgröße [mm]	Hersteller	Best.-Nr.
Amberchrom 71M	0,05-0,10	Supelco	1-0367
Amberlite XAD 7	0,25-0,84	Supelco	1-0359

Tab. 4-3: Kieselgele

	Partikelgröße [mesh]	Hersteller	Best.-Nr.
Kieselgel 40	70-230	Fluka	60735
Kieselgel 60	70-230	Merck	7734
Kieselgel 100	70-230	Fluka	60745
Kieselgel 100	35-70	Fluka	60746

4.1.2 PS-DVB-Copolymere

Tab. 4-4: PS-DVB-Copolymere

	Partikelgröße [mesh]	Vernetzung [% DVB]	Hersteller	Best.-Nr.
Copolymer PS-DVB	100-200	2	Fluka	27832
Copolymer PS-DVB	150-400	1,5	Fluka	27833
Copolymer PS-DVB	150-400	3,5	Fluka	27828
Copolymer PS-DVB	150-400	6	Fluka	27824
Copolymer PS-DVB	200-400	3	Fluka	27829
Copolymer PS-DVB	200-400	4	Fluka	27822
Copolymer PS-DVB	200-400	20	Fluka	27825

Tab. 4-5: Chlormethylierte PS-DVB-Copolymere (2 % DVB-Anteil)

	Partikelgröße [mesh]	Funktionalisierung [mmol – CH ₂ Cl g ⁻¹ Harz]	Hersteller	Best.-Nr.
Merrifield Polymer	200-400	4,3	Fluka	63873
Merrifield Polymer	200-400	2,1	Fluka	63874
Merrifield Polymer	200-400	0,7	Fluka	63871

4.1.3 Starke Kationenaustauscher

Tab. 4-6: Starke Kationenaustauscher (G: gel-type, Hp: hochporös, Mp: makroporös, Mr: makroretikulär), Partikelgröße jeweils 16-50 mesh

	Matrix	Ionische Form	Kapazität [mmol g ⁻¹]	Feuchtigkeit [%]	Hersteller	Best.-Nr.
Amberlite 200	Mr	Na	4,2	48	Supelco	1-0320
Amberlyst 15	Mr	H	4,7	<1	Supelco	1-0389
Diaion HPK 25	Hp	Na	3,9	42	Supelco	1-3556
Diaion SK 116	G	Na	3,6	32	Supelco	1-3581
Dowex 650C	Mp	H	4,6	48	Supelco	1-3468
Dowex N-437	G	Na	k. A.	46	Supelco	1-3509

4.1.4 Chemikalien

Tab. 4-7: Chemikalien für Synthesen

	Hersteller	Best.-Nr.	Reinheit
Adipinsäuremonomethyl- esterchlorid	Fluka	02225	pract., >97 %
Aluminium(III)chlorid	Fluka	06220	puriss., ≥99 %
Ammoniumnitrat	Fluka	09890	puriss., ≥99 %
Benzoylchlorid	Merck	801804	z. Synthese, >99 %
BOC-(L)-isoleucin	Fluka	15440	puriss., ~99 %
BOC-O- <i>tert.</i> -butyl-(L)-threonin	Fluka	15433	puriss., ~99 %
N_{\square} -BOC- $N_{(im)}$ -2,4-dinitrophenyl- (L)-histidin*2-Propanol	Fluka	15287	Purum
Borsäuremethylester	Fluka	92330	purum., ≥99 %
Brom	Merck	820171	z. Synthese, >99 %
<i>tert.</i> -Butylchlorid	Fluka	19780	puriss., ≥99 %
<i>n</i> -Butyllithium	Fluka	20160	pract. ~1,6 M in <i>n</i> -Hexan
Caesiumcarbonat	Fluka	20959	puriss., ≥99 %
(±)-Campher	Fluka	21310	purum, ~95 %
2-Chlorbenzoylchlorid	Fluka	23730	pract., >97 %
Cyclohexylisocyanat	Fluka	29431	purum, ≥98 %
1,2-Dibromethan	Fluka	03505	purum, ≥98 %
Dichlordimethylsilan	Fluka	40150	purum, ≥98 %
Diethylamin	Fluka	38950	purum, 33 % in EtOH
Diethylamin	Fluka	38940	purum, 40 % in Wasser
Essigsäure	Fluka	45730	puriss., ≥99,5 %
Hydroxylamin-Hydrochlorid	Fluka	55460	puriss., ≥99 %
Lithiumaluminiumhydrid	Fluka	62421	purum, >97 %
2-Mercaptoethanol	Fluka	63700	purum, ≥99 %
Natriumhydrogensulfit	Baker	0266	Reinst
Paraformaldehyd	Fluka	76420	pract., ~95 %
Phenolphthalein	Fluka	77620	purum, ≥99%
Phenylisocyanat	Fluka	78750	puriss., ≥99 %
Propylenoxid	Fluka	82320	puriss., ≥99,5 %

Tab. 4-7: Chemikalien für Synthesen – Fortsetzung

	Hersteller	Best.-Nr.	Reinheit
Salzsäure konz.	Merck	00314	37 %
Schwefel	Riedel-de-Haen	13803	reinst
Schwefelsäure	Fluka	84720	Puriss., 95-97 %
Thallium(III)acetat	Fluka	88205	purum
Thiophenol	Fluka	88205	purum, ≥98 %
Toluen-4-sulfonsäurehydrazid	Fluka	89791	purum, >98 %
Triethylamin	Fluka	90340	puriss., ≥99,5 %
Triethylamin	Fluka	92260	purum, 33 % in EtOH
Triethylamin	Fluka	92262	purum, 45 % in Wasser
Trifluoressigsäure	Fluka	91700	purum, >98 %
Trifluoressigsäureanhydrid	Fluka	91720	purum, >98 %
Trockeneis	Solvay	k. A.	techn.
Zinn(IV)chlorid	Fluka	96560	purum, >98 %

Tab. 4-8: Adsorptive und Standards für Adsorptionsversuche

	Hersteller	Best.-Nr.	Reinheit
(S)-(-)-Borneol	Fluka	15598	puriss., ≥99%
(R)-(-)-Carvon	Fluka	22060	puriss., ~99%
Eugenol	Fluka	46100	purum, >99 %
Furaneol [®]	Aldrich	32,248-2	95 %
(2E)-Hexen-1-al	Fluka	53000	pract., ~97%
2-Isobutylthiazol	Aldrich	19,368-2	99 %
(R)-(+)-Limonen	Fluka	62120	purum, ~98%
Methyldecanoat	Fluka	21479	puriss. p. a.
Myrcen	Fluka	70049	pract., ~90 %
Myrcenol	Tastemaker	Spende	k. A.
1-Octen-3-ol	Fluka	74950	purum, ≥98%
(-)- α -Pinen	Fluka	80600	purum, >97%
Vanillin	Fluka	94750	purum, >99%

Tab. 4-9: Weitere Chemikalien

	Hersteller	Best.-Nr.	Reinheit
Benzophenon	Merck	801801	z. Synthese, >99 %
KBr	Merck	04907	f. d. IR-Spektroskopie
KOH	Merck	05012	reinst
Molekularsieb 4 A	Fluka	69837	k. A.
fl. N ₂	Linde	k. A.	techn.
Na ₂ SO ₄	Riedel-de-Haen	13464	wasserfrei, reinst
NaCl	Merck	06400	puriss.
NaHCO ₃	Fluka	71631	Ph. Eur.
NaOH	Riedel-de-Haen	06306	mind. 98,5 %
Natrium	Fluka	71172	purum
P ₂ O ₅	Fluka	79610	auf inertem Träger

4.1.5 Lösungsmittel

Der überwiegende Anteil der verwendeten Lösungsmittel wurde nach Gebrauch ebenso wie die als Fassware vorliegenden Hochschullieferungen über eine mit Raschigringen bestückte Füllkörperkolonne destillativ aufgereinigt und nach Reinheitskontrolle wieder eingesetzt.

Wurde in den Versuchsvorschriften der Index abs. benutzt, so sind trockene Lösungsmittel eingesetzt worden:

THF wurde über KOH vorgetrocknet und über Natrium/Benzophenon bis zur Violettfärbung unter Rückfluss erhitzt, anschließend abdestilliert und über Molekularsieb 4 A aufbewahrt.

Toluol wurde mehrere Stunden mit Natrium-Stücken unter Rückfluss erhitzt, anschließend abdestilliert und über Molekularsieb 4 A aufbewahrt.

Tab. 4-10: Verwendete Lösungsmittel

	Hersteller	Best.-Nr.	Reinheit bzw. Reinigung
Aceton	Hochschullieferung	-	frisch destilliert
Acetonitril	Roth	8825,2	f. d. HPLC
CH ₂ Cl ₂	Hochschullieferung	-	frisch destilliert
CHCl ₃	Fluka	25865	f. d. HPLC
Diethylether	Hochschullieferung	-	frisch destilliert
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Fluka	40255	purum, ~99 %

Tab. 4-10: Verwendete Lösungsmittel - Fortsetzung

	Hersteller	Best.-Nr.	Reinheit bzw. Reinigung
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Fluka	40258	puriss., ≥99,8 %
1,4-Dioxan	Hochschullieferung	-	frisch destilliert
Ethanol	Kraul & W.	-	96 %
Diethylether	Hochschullieferung	-	frisch destilliert
Ethylacetat	Hochschullieferung	-	frisch destilliert
<i>n</i> -Hexan	Fluka	52765	puriss., ≥99 %
Kohlenstoffdisulfid	Fluka	84712	purum, >99 %
Methanol	Hochschullieferung	-	frisch destilliert
Methanol	Roth	7342.1	f. d. HPLC
Nitrobenzen	Fluka	72982	purum, >99 %
Nitromethan	Fluka	73480	puriss., >99 %
Petrolether	Fluka	77379	puriss., bp. 40-60 °C
2-Propanol	Hochschullieferung	-	frisch destilliert
Pyridin	Merck	22301	z. Synthese
Tetrachlorkohlenstoff	Baker	7306	f. d. GC
THF	Hochschullieferung	-	s. oben
Toluen	Fluka	89681	s. oben

4.1.6 Gase

Die für die Gaschromatographie eingesetzte *Druckluft* wurde mit einem Membrankompressor durch einen Staubfilter aus der Umgebung angesaugt und nach Kompression über eine Silicagel-Säule (30 x 5 cm) mit Feuchtigkeitsindikator getrocknet.

Argon wird zur Trocknung durch einen mit P₂O₅ gefüllten Trockenturm geleitet.

Tab. 4-11: Gase für die Gaschromatographie und Schutzgas

Gas	Verwendung	Qualität	Lieferant
Argon	Schutzgas Synthesen	Schweißqualität	Linde
Stickstoff	Trärgas / Spülgas für GC	5.0	Linde
Wasserstoff	Trärgas / Detektorgas	5.0	Linde

4.1.7 Geräte

Tab. 4-12: Verwendete Geräte

Gerät	Hersteller	Modell
Analysenwaage	Scaltec	SBC 31
Dewar-Gefäß	Rettberg	Spezial-Dewar-Gefäß
Laborwaage	Ohaus	GT 480
KPG-Rührwerk	IDL	RE 18
Magnetrührer	Janke & Kunkel	Ikamag RH
pH-Meter	Knick	761 Calimatic
Rotationsverdampfer	Büchi	Rotavapor R-134
Schlauchpumpe	Meredos	SP-GLV
Tischschüttler	Infors HT	TR 125
Vakuumpumpe	Edwards	Two Stage Nr.3
Wärmeschrank	Memmert	UM 500

4.2 Methoden

4.2.1 Funktionalisierung von PS-DVB-Harzen

Neben neuen Funktionalisierungsreaktionen werden auch bereits in der Literatur beschriebene Synthesen aufgeführt, da in allen Fällen Reaktionsparameter wie Temperatur, Reaktionsdauer und verwendetes Adsorbens verändert wurden.

4.2.1.1 Vorbehandlung von PS-DVB-Harzen [15, 16, 17]

Vor ihrer Funktionalisierung und dem Einsatz in Adsorptionsversuchen (s. Abschnitt 4.2.2) wurden alle Adsorbentien auf PS-DVB-Basis (Tab. 4-1) sowie chlormethylierte Copolymere mit 2,1 und 4,3 mmol $-\text{CH}_2\text{Cl}$ g^{-1} Polymer (Tab. 4-5) chemisch und thermisch nachgereinigt. Dazu wurde das jeweilige Polystyren zunächst über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet, um eventuell vorhandene Lösungsmittelreste zu entfernen. Dann wurde mit jeweils ca. 15 mL g^{-1} Polystyren der folgenden Lösungsmittel bzw. -kombinationen für jeweils 30-60 min gewaschen: zunächst bei 60-80 °C mit 1 N NaOH-1,4-Dioxan (1:1), 1 N HCl-1,4-Dioxan (1:1), 2 N NaOH-1,4-Dioxan (1:2), 2 N HCl-1,4-Dioxan (1:2), deion. Wasser und *N,N*-Dimethylformamid sowie bei Raumtemperatur mit 2 N HCl in MeOH, deion. Wasser, MeOH, MeOH- CH_2Cl_2 (1:3) und MeOH- CH_2Cl_2 (1:10). Anschließend wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Der Erfolg der Reinigung wurden anhand von Elementaranalysen der getrockneten PS-DVB-Harze vor und nach den Waschvorgängen kontrolliert (Tab. 5-1 und 5-2).

4.2.1.2 Bestimmung der molaren Menge an implementierter funktioneller Gruppe und des Funktionalisierungsgrades

Variante 1: Durch gravimetrische Analyse

Bei einstufigen Synthesen ausgehend von nicht-funktionalisierten Polystyrenen (s. Abschnitte 4.2.1.3, 4.2.1.6, 4.2.1.7 und 4.2.1.8.1) wurde die molare Menge an eingefügter funktioneller Gruppe $-\text{X}$ g^{-1} Polymer zunächst aus der Massendifferenz des jeweils vor und nach erfolgter Reaktion gereinigten und bis zur Massenkonstanz getrockneten Adsorbens nach folgender Gleichung gravimetrisch bestimmt:

$$\frac{m(\text{Produkt}) - m(\text{eingesetztes Adsorbens})}{\bar{M}(X) - \bar{M}(Y)} * \frac{1000}{m(\text{Produkt})} = \text{mmol X g}^{-1} \text{ Polymer} \quad (4)$$

mit: m: Masse des jeweiligen Adsorbens [g]

\bar{M} : mittlere Molmasse pro Polystyren-Einheit [g mol⁻¹]

X: funktionalisiert

Y: nicht funktionalisiert

Aus der nach Gleichung (4) berechneten molaren Menge mmol X g⁻¹ Polymer wurde der Funktionalisierungsgrad mit Hilfe der Gleichungen (5) und (6) berechnet:

$$\frac{1000 - (\text{mmol X g}^{-1} \text{ Polymer}) * \bar{M}(X)}{\bar{M}(Y)} = \text{mmol Y g}^{-1} \text{ Polymer} \quad (5)$$

$$\frac{\text{mmol X g}^{-1} \text{ Polymer}}{\text{mmol Y g}^{-1} \text{ Polymer} + \text{mmol X g}^{-1} \text{ Polymer}} = \text{Funktionalisierungsgrad (FG)} \quad (6)$$

Variante 2: Durch N-Elementaranalyse

Wurde eine N-haltige funktionelle Gruppe eingeführt (s. Abschnitte 4.2.1.5.5-6, 4.2.1.6.1, 4.2.1.8.2-3, 4.2.1.7.1 und 4.2.1.10), so wurden der Funktionalisierungsgrad und die molare Menge an eingeführter funktioneller Gruppe X g⁻¹ Polymer aus der Elementaranalyse berechnet. Bei einigen funktionalisierten Polystyrenen war die Darstellung N-haltiger Derivate möglich (s. Abschnitte 4.2.1.5.7, 4.2.1.7.6 und 4.2.1.8.1).

Variante 3: Durch Bestimmung des Restatomgehalts der C,H,N-Elementaranalyse

Bei allen nicht N-haltigen und nicht durch Einstufen-Synthesen funktionalisierten Polystyrenen (s. Abschnitte 4.2.1.5 und 4.2.1.8.3) wurde eine Näherung mit Hilfe der Elementaranalyse durchgeführt.

Dazu wurde der an 100 % fehlende Atomgehalt des gewaschenen und gereinigten funktionalisierten Polystyrens, der nicht zu der Gruppe C, H und N gehörte, um den an 100 % fehlenden Atomgehalt des gewaschenen und gereinigten nicht funktionalisierten Polystyrens, der ebenfalls nicht zu der Gruppe C, H und N gehörte, verringert. Dieser prozentuale Anteil wurde als Atomgehalt angenommen, der durch die Funktionalisierung in das Polystyren eingeführt worden war und nicht zu der Gruppe C, H und N gehörte.

Diese prozentuale Anteil wurde auf ein Gramm des Polymers umgerechnet und durch die Molmasse der entsprechenden Atome dividiert. Die erhaltene molare Menge mmol X g^{-1} Polymer wurde nach den Gleichungen (5) und (6) in einen Funktionalisierungsgrad umgerechnet.

Wurden für das gleiche funktionalisierte Polystyren Berechnungen nach Variante 1 und Variante 3 angestellt, so ergaben sich in allen Fällen Abweichungen $<5\%$.

Variante 4: Durch Titration

Als weitere Möglichkeiten zur Bestimmung des Funktionalisierungsgrades und der molaren Menge an eingefügter funktioneller Gruppe X g^{-1} Polymer diene die Titration reaktiver Gruppen (s. Abschnitt 4.2.1.7.7).

4.2.1.3 Bromierung von PS-DVB-Harzen [17]

5,00 g des jeweiligen gereinigten und getrockneten Adsorbens (s. Abschnitt 4.2.1.1) wurden mit 80 mL Tetrachlorkohlenstoff versetzt und abgedunkelt mit 0,32 g (0,78 mmol) Thallium(III)acetat zur Reaktion gebracht. Nach 45minütigem Rühren wurden 3,74 g (47 mmol) Brom gelöst in 10 mL Tetrachlorkohlenstoff innerhalb von 15 min hinzuge tropft und 1,5 h im Dunkeln gerührt. Anschließend wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und weitere 16 h (bzw. 18, 22, 26 h) bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymer wurde über eine Glasfritte abfiltriert und mit Aceton, 1,4-Dioxan-deion. Wasser (1:1), 1,4-Dioxan-3,7%ige NaHSO_3 -Lsg. (1:1), 1,4-Dioxan-1 N NaOH (1:1), 1,4-Dioxan, Toluol, Diethylether und MeOH gewaschen (jeweils dreimal mit je 40 mL). Danach wurde im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeuten: 6,05 - 7,79 g (je nach Adsorbens, Tab. 5-3).-

Gravimetrisch wurden Funktionalisierungsgrade von 0,28 - 0,74 (2,20 - 4,54 mmol -Br g^{-1} Polymer, Tab. 5-3) bestimmt.-

Durch Elementaranalysen (Tab. 5-4) wurden Funktionalisierungsgrade von 0,26 - 0,73 (2,09-4,53 mmol -Br g^{-1} Polymer, Tab. 5-5) bestimmt.-

IR (KBr): 1075-1070 cm^{-1} (C-Br).-

Bei Verwendung von bromiertem Amberlite XAD 16 und Lewatit OC 1062 in Lithierungen (s. Abschnitt 4.2.1.4) und anschließenden Umsetzungen mit Elektrophilen (s. Abschnitt 4.2.1.5) wurden entsprechend größere Ansätze unter Beibehaltung der molaren Verhältnisse gewählt.

4.2.1.4 Lithiierung von PS-DVB-Harzen [17]

Unter einer Argonatmosphäre wurde das gewaschene und getrocknete bromierte PS-DVB-Harz mit ca. 15 mL g⁻¹ Polymer abs. Toluol versetzt und 30 min. gerührt. Dann wurde über ein Septum pro polystyren-gebundenem Mol Brom ein 2-2,5facher molarer Überschuss einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in abs. *n*-Hexan hinzugefügt und für 3 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die flüssige Phase abdekantiert und das Polymer mit jeweils 15 mL g⁻¹ Polymer abs. Toluol (3x) und abs. THF (2x) gewaschen. Nach dem Hinzufügen der für die Folgereaktion benötigten absolutierten Lösungsmittelmenge wurde eine weitere Stunde gerührt, bevor mit dem entsprechenden Elektrophil versetzt wurde.

4.2.1.5 Umsetzung lithierter PS-DVB-Harze mit Elektrophilen

4.2.1.5.1 Darstellung des -SCH₃-Derivates [17]

Zur Lithiierung (s. Abschnitt 4.2.1.4) wurden 3,36 g bromiertes Amberlite XAD 16 (4,21 mmol -Br g⁻¹ Polymer) in 50 mL abs. Toluol mit 18 mL 1,6 molarer *n*-Butyllithium-Lösung in abs. *n*-Hexan umgesetzt. Nach Reinigung, Aufnahme in 50 mL abs. THF und einstündigem Rühren wurde das lithiierte Polystyren mit 4,66 g (75 mmol) Dimethylsulfid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 15 min bei Raumtemperatur und 30 min bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Polymer abfiltriert und mit THF, Diethylether, THF- deion. Wasser (2:1), deion. Wasser, THF, Toluol und MeOH gewaschen. Anschließend wurde im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 2,66 g.-

(C₈H₈)_{n-x}(C₉H₁₀S)_x: Gef. C 84,70 H 8,09 N 0,00.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,23 (2,00 mmol -SCH₃ g⁻¹ Polymer) bestimmt.-

IR (KBr): 2920 cm⁻¹ (CH₃).-

4.2.1.5.2 Darstellung des -SH-Derivates [17]

3,15 g bromiertes Amberlite XAD 16 (4,21 mmol -Br g⁻¹ Polymer) wurden in 50 mL abs. Toluol mit 17 mL einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in abs. *n*-Hexan lithiiert (s. Abschnitt 4.2.1.4). Nach Reinigung und Aufnahme des lithiierten Polymers in 50 mL abs. THF wurde

1 h gerührt und 4,96 g (155 mmol) Schwefel hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch färbte sich zunächst rot und nach Hitzeentwicklung braun. Es wurde 1 h gerührt und danach mit 40 mL 3 N HCl hydrolysiert. Zur Vervollständigung der Hydrolyse wurde noch 30 min gerührt, das Polymer dann abfiltriert und mit jeweils 40 mL THF-deion. Wasser (3:1), THF, CH₂Cl₂, CS₂, Diethylether, EtOH, Wasser, THF-deion. Wasser (2:1) und schließlich Methanol gewaschen.

Zur Reduktion eventuell entstandener Disulfidbrücken wurde anschließend unter einer Argonatmosphäre eine Suspension aus 150 mL abs. THF und 1,05 g (28 mmol) LiAlH₄ gebildet und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das zu reduzierende Polymer innerhalb von 10 min hinzugefügt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nun wurde auf 0 °C heruntergekühlt und solange mit deion. Wasser hydrolysiert, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr festgestellt werden konnte. Dann wurde soviel 10%ige Schwefelsäure hinzugefügt, dass sich der gebildete Hydroxid-Niederschlag gerade auflöste, noch einmal kurz aufgekocht und nach dem Abkühlen das Polymer abfiltriert. Anschließend wurde jeweils dreimal mit je 50 mL THF-2 N H₂SO₄ (1:1), THF, CS₂, Diethylether, EtOH, deion. Wasser, THF-deion. Wasser (2:1), THF und MeOH gewaschen und im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 2,02 g.-

(C₈H₈)_{n-x}(C₈H₈S)_x: Gef. C 77,88 H 7,48 N 0,00.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,52 (4,33 mmol -SH g⁻¹ Polymer) bestimmt.-

IR (KBr): 2565 cm⁻¹ (S-H).-

4.2.1.5.3 Darstellung des -COOH-Derivates [17]

Zur Darstellung des lithiierten Polystyren (s. Abschnitt 4.2.1.4) wurden 2,91 g bromiertes Lewatit OC 1062 (3,96 mmol -Br g⁻¹ Polymer) mit 20 mL einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in abs. *n*-Hexan in 60 mL abs. Toluol umgesetzt. Nach Reinigung, Aufnahme in 100 mL abs. THF und einstündigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch auf -50 °C (EtOH/fl. N₂) abgekühlt und vorsichtig 9,87 g (224 mmol) Trockeneis eingetragen. Bei langsam ansteigender Temperatur wurde noch 1,5 h gerührt und dann das Polymer über eine Glasfritte abfiltriert. Auf die Reinigung mit THF, 1,4-Dioxan, 1,4-Dioxan-2 N HCl (1:1), 1,4-Dioxan-deion. Wasser (2:1), Aceton, Toluol, MeOH und CH₂Cl₂ (jeweils 3x mit je 50 mL) schloß sich die Trocknung im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz an.

Ausbeute: 2,39 g.-

$(C_8H_8)_{n-x}(C_9H_8O_2)_x$: Gef. C 81,64 H 7,34 N 0,00.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,39 (3,19 mmol -COOH g⁻¹ Polymer) bestimmt.-

IR (KBr): 3100-2500 (O-H), 1680 cm⁻¹ (C=O).-

4.2.1.5.4 Darstellung des -B(OH)₂-Derivates [17]

Die Lithiierung (s. Abschnitt 4.2.1.4) von 2,70 g bromiertem Lewatit OC 1062 (3,96 mmol -Br g⁻¹ Polymer) wurde mit 15 mL einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in abs. *n*-Hexan in 50 mL abs. Toluol durchgeführt. Nach der Reinigung wurde das Polymer in 30 mL abs. THF aufgenommen, 1 h gerührt und mit 2,80 g (27 mmol) Borsäuremethylester versetzt. Anschließend wurde 16 h gerührt, die flüssige Phase abdekantiert und das Polymer dreimal mit jeweils 40 mL abs. THF gewaschen. Zur Hydrolyse des polymeren Esters wurden 25 mL 1,4-Dioxan, 2 mL deion. Wasser und 6 mL konz. HCl hinzugefügt, auf 60 °C erhitzt und weitere 1,5 h gerührt. Danach wurde das Polymer abfiltriert und jeweils dreimal mit je 50 mL 1,4-Dioxan-deion. Wasser (3:1), 1,4-Dioxan, Aceton und MeOH gewaschen. Dann wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 2,23 g.-

$(C_8H_8)_{n-x}(C_8H_9O_2B)_x$: Gef. C 80,74 H 7,46 N 0,00.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,31 (2,57 mmol -B(OH)₂ g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 1345 cm⁻¹ (B-O).-

4.2.1.5.5 Darstellung des -CONHC₆H₅-Derivates

1,81 g bromiertes Lewatit OC 1062 (3,96 mmol -Br g⁻¹ Polymer) wurden in 40 mL abs. Toluol mit 12 mL einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in abs. *n*-Hexan lithiiert (s. Abschnitt 4.2.1.4). Nach Reinigung und Aufnahme des Polymers in 30 mL abs. Toluol wurde 1 h gerührt und 4,37 g (37 mmol) Phenylisocyanat hinzugefügt. Das Gemisch wurde für 15 min. bei Raumtemperatur und 30 min. bei 65 °C zur Reaktion gebracht. Dann wurde das Polymer abfiltriert und mit 30 mL-Portionen EtOH, THF-deion. Wasser (2:1), THF, Diethylether und MeOH jeweils dreimal gewaschen. Anschließend wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 1,62 g.-

$(C_8H_8)_n\text{-}x(C_{15}H_{13}NO)_x$: Gef. C 79,82 H 7,04 N 1,21.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,10 (0,86 mmol -CONHC₆H₅ g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 3340, 3280 (N-H), 1655 cm⁻¹ (C=O).-

4.2.1.5.6 Darstellung des -CONHC₆H₁₁-Derivates [17]

Zur Lithiierung (s. Abschnitt 4.2.1.4) wurden 2,72 g bromiertes Lewatit OC 1062 (4,02 mmol -Br g⁻¹ Polymer) in 40 mL abs. Toluol mit 15 mL einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in abs. *n*-Hexan umgesetzt. Nach Reinigung, Aufnahme in 40 mL abs. Toluol und einstündigem Rühren wurde das lithiierte Polystyren mit 6,21 g (50 mmol) Cyclohexylisocyanat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 15 min. bei Raumtemperatur und 30 min. bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Polymer abfiltriert und mit EtOH, THF, deion. Wasser, THF-deion. Wasser (2:1), THF, Diethylether und MeOH (jeweils 3x mit je 40 mL) gewaschen. Anschließend wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 2,46 g.-

$(C_8H_8)_n\text{-}x(C_{15}H_{19}NO)_x$: Gef. C 76,29 H 7,15 N 1,12.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,09 (0,80 mmol -CONHC₆H₁₁ g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 3320, 3265 (N-H), 1660 cm⁻¹ (C=O).-

4.2.1.5.7 Darstellung des -CHO-Derivates [17]

Die Lithiierung (s. Abschnitt 4.2.1.4) von 6,62 g bromiertem Amberlite XAD 16 (4,53 mmol -Br g⁻¹ Polymer) wurde mit 46 mL einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in abs. *n*-Hexan in 80 mL abs. Toluol durchgeführt. Nach der sich anschließenden Reinigung, der Aufnahme in 70 mL abs. THF und einstündigem Rühren wurde das lithiierte Polystyren mit 21 mL (272 mmol) *N,N*-Dimethylformamid versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde über eine Glasfritte abfiltriert und das Polymer dreimal mit jeweils 50 mL THF-deion. Wasser (2:1), THF-deion. Wasser-konz. HCl (8:2:1), deion. Wasser, THF-deion. Wasser (2:1), THF und MeOH gewaschen. Anschließend wurde bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 5,39 g.-

$(C_8H_8)_n\text{-}x(C_9H_8O)_x$: Gef. C 82,71 H 7,88 N 0,00.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,66 (5,38 mmol -CHO g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 1695 cm⁻¹ (C=O).-

Zur Darstellung eines *N*-haltigen Derivates wurden 790 mg des formylierten PS-DVB-Harzes mit 1,00 g Hydroxylamin-Hydrochlorid in 10 mL Pyridin suspendiert und 5 h bei 90 °C erhitzt. Anschließend wurde über eine Glasfritte abfiltriert und mit Pyridin, deion. Wasser, THF-deion. Wasser (2:1), THF, Toluol, CH₂Cl₂ und Methanol jeweils dreimal mit je 15 mL gewaschen. Dann wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 852 mg.-

(C₈H₈)_{n-x}(C₉H₉NO)_x: Gef. C 77,86 H 6,58 N 6,69.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,63 (4,78 mmol -CHNOH g⁻¹ Polymer) bestimmt.-

IR (KBr): 3600-3150 cm⁻¹ (O-H).-

4.2.1.5.8 Darstellung des -C₁₀H₁₆OH-Derivates

5,01 g bromiertes Amberlite XAD 16 (4,33 mmol -Br g⁻¹ Polymer) wurden in 80 mL abs. Toluol mit 32 mL einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in abs. *n*-Hexan lithiiert (s. Abschnitt 4.2.1.4). Nach Reinigung und Aufnahme des Polymers in 40 mL abs. THF wurde 1 h gerührt und 8,27 g (54 mmol) Campher gelöst in 30 mL abs. THF eingetragen. Es wurde noch 3 h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde über eine Glasfritte abfiltriert und mit folgenden Lösungsmitteln gewaschen (3x mit je 40 mL): THF, THF-deion. Wasser (2:1), deion. Wasser, THF, Toluol und letztendlich MeOH. Anschließend wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 3,98 g.-

(C₈H₈)_{n-x}(C₁₈H₂₄O)_x: Gef. C 89,14 H 8,17 N 0,00.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,15 (1,14 mmol -C₁₀H₁₆OH g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 3300 (breit, O-H), 2960, 2940, 2880, 1455 cm⁻¹ (CH, CH₂, CH₃).-

4.2.1.5.9 Darstellung des -CH₂CH₂Br-Derivates [17]

Die Lithiierung (s. Abschnitt 4.2.1.4) von 5,01 g bromiertem Amberlite XAD 16 (4,33 mmol -Br g⁻¹ Polymer) wurde mit 32 mL einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in abs. *n*-Hexan in 80 mL trockenem Toluol durchgeführt. Das Polymer wurde gereinigt und in 30 mL trockenem Toluol aufgenommen. Nach einstündigem Rühren wurden 81,71 g (434 mmol) 1,2-Dibromethan gelöst in 40 mL trockenem Toluol hinzugefügt. Es wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde das Polymer über eine Glasfritte abgetrennt und mit THF, Diethylether, THF-deion. Wasser (2:1), deion. Wasser, THF, Toluol und MeOH gewaschen (jeweils 3x mit je 40 mL). Anschließend wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 3,88 g.-

(C₈H₈)_{n-x}(C₁₀H₁₁Br)_x: Gef. C 80,53 H 7,58 N 0,00.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,17 (1,39 mmol -(CH₂)₂Br g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 645 cm⁻¹ (C-Br)-

4.2.1.5.10 Darstellung des -(CH₂)₂C₁₀H₁₆OH-Derivates

3,02 g ethylbromiertes Amberlite XAD 16 (1,17 mmol -(CH₂)₂Br g⁻¹ Polymer, s. Abschnitt 4.2.1.5.9) wurde mit 9,3 mL 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in abs. *n*-Hexan in 30 mL trockenem Toluol lithiiert (s. Abschnitt 4.2.1.4). Nach der Reinigung des Polymers, Wiederaufnahme in 40 mL THF und einstündigem Rühren wurden 2,02 g Campher gelöst in 20 mL abs. THF tropfenweise hinzugefügt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Polymer abfiltriert und mit THF, Diethylether, THF-deion. Wasser (2:1), deion. Wasser, THF, Toluol und MeOH gewaschen (3x mit je 40 mL). Danach wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 3,08 g.-

(C₈H₈)_{n-x}(C₂₂H₂₈O)_x: Gef. C 89,79 H 8,02 N 0,00.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,10 (0,82 mmol -(CH₂)₂C₁₀H₁₆OH g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 3300 (breit, O-H), 2960, 2940, 2880, 1450 cm⁻¹ (CH, CH₂, CH₃)-

4.2.1.6 Chlormethylierung [32]

6,25 g Amberlite XAD 16 wurden mit 80 mL CH_2Cl_2 versetzt und 1 h gerührt. Dann wurde auf 0 °C abgekühlt und eine Lösung aus 15,94 g (61 mmol) Zinn(IV)chlorid in 9,66 g (120 mmol) Chlormethylmethylether tropfenweise hinzugefügt. Es wurde für weitere 23 h gerührt, wobei die Reaktionstemperatur unter 0 °C gehalten wurde. Danach wurde das Polymer abfiltriert und mit folgenden Lösungsmitteln jeweils dreimal mit je 50 mL gewaschen: CH_2Cl_2 , THF, THF-deion. Wasser (2:1), deion. Wasser, Diethylether, MeOH und CH_2Cl_2 . Abschließend wurde das Polymer im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 8,17 g.-

Gravimetrisch wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,67 (4,91 mmol $-\text{CH}_2\text{Cl}$ g^{-1} Polymer) bestimmt.

$(\text{C}_8\text{H}_8)_{n-x}(\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl})_x$: Gef. C 75,75 H 6,82 N 0,00.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,63 (4,69 mmol $-\text{CH}_2\text{Cl}$ g^{-1} Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 1265 cm^{-1} (C-Cl).-

4.2.1.6.1 Umsetzung chlormethylierter Polystyrene mit Aminen [31]

2,00 g des jeweiligen chlormethylierten PS-DVB-Harzes wurden mit einem zehnfachen Überschuss zu der an das Polymer gebundenen molaren Menge an Chlormethylresten des gewünschtenamins gelöst in Wasser oder Ethanol versetzt und für 72 oder 93 h auf einem Tischschüttler bei 150 oder 180 U min^{-1} bei 20 °C geschüttelt (Tab. 5-7). Danach wurde das Polymer abfiltriert und mit MeOH, deion. Wasser und Aceton jeweils intensiv gewaschen. Anschließend erfolgt Trocknung im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz.

Ausbeute: 2,00 – 2,53 g (je nach Adsorbens, s. Tab. 5-6).-

Durch Elementaranalysen (Tab. 5-7) wurden Funktionalisierungsgrade (Tab. 5-8) von 0,10 - 0,60 (0,84 - 3,73 mmol Amin g^{-1} Polymer) bestimmt.-

4.2.1.7 Einstufensynthesen

4.2.1.7.1 Nitrierung von PS-DVB-Harzen [36]

2,08 g gereinigtes und getrocknetes Lewatit OC 1062 wurden mit 70 mL Chloroform versetzt und 1 h gerührt. 1,60 g (20 mmol) Ammoniumnitrat und 10 mL Trifluoressigsäureanhydrid wurden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch weitere 4 h bei 20 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Polymer abfiltriert und mit folgenden Lösungsmitteln gewaschen: CHCl_3 , MeOH, deion. Wasser und erneut Methanol (jeweils 3x mit 50 mL). Anschließend wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 2,45 g.-

Gravimetrisch wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,41 (3,36 mmol $-\text{NO}_2$ g^{-1} Polymer) bestimmt.-

$(\text{C}_8\text{H}_8)_{n-x}(\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2)_x$: Gef. C 70,22 H 5,62 N 4,63.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,41 (3,31 mmol NO_2 g^{-1} Polymer) bestimmt.-

IR (KBr): 1520, 1350 cm^{-1} (N=O).-

4.2.1.7.2 Benzoylierung von PS-DVB-Harzen [20]

2,50 g gereinigtes und getrocknetes Amberlite XAD 16 wurden mit 15 mL Nitrobenzen versetzt und 1 h gerührt. Dann wurden zunächst 4,30 g (32 mmol) Aluminium(III)chlorid langsam hinzugefügt und nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 0 °C (Eisbad) noch 4,90 g (35 mmol) Benzoylchlorid hinzugetropft und für 6,5 h gerührt. Danach wurde mit 150 mL einer 1%igen Lösung aus konz. HCl in Aceton versetzt und das Polymer abfiltriert. Anschließend wurde noch zweimal mit je 50 mL MeOH gewaschen und im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 2,83 g.-

Gravimetrisch wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,13 (1,12 mmol COC_6H_5 g^{-1} Polymer) bestimmt.-

$(\text{C}_8\text{H}_8)_{n-x}(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O})_x$: Gef. C 90,21 H 7,10 N 0,00.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,14 (1,18 mmol COC_6H_5 g^{-1} Polymer) bestimmt.-

IR (KBr): 1660 cm^{-1} (C=O).-

4.2.1.7.3 2-Chlorbenzoylierung von PS-DVB-Harzen [38]

3,12 g gereinigtes und getrocknetes Lewatit OC 1062 wurden mit 100 mL CH_2Cl_2 versetzt und 1 h gerührt. Dazu wurde eine Mischung aus 4,20 g (24 mmol) 2-Chlorbenzoylchlorid und 6,25 g (24 mmol) Zinn(IV)chlorid getropft und für 21 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des Polymers wurde mit CH_2Cl_2 , THF, THF-deion. Wasser (1:1), THF-konz. HCl (3:1), konz. HCl, deion. Wasser, THF, MeOH und schließlich CH_2Cl_2 gewaschen (jeweils 3x mit je 30 mL). Abschließend wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 3,71 g.-

Gravimetrisch wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,14 (1,15 mmol $-\text{COC}_6\text{H}_4\text{-o-Cl}$ g^{-1} Polymer) bestimmt.-

$(\text{C}_8\text{H}_8)_{n-x}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OCl})_x$: Gef. C 86,40 H 7,44 N 0,00.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,13 (1,04 mmol $-\text{COC}_6\text{H}_4\text{-o-Cl}$ g^{-1} Polymer) bestimmt.-

IR (KBr): 1665 cm^{-1} (C=O).-

4.2.1.7.4 2-(1-Methyl)hydroxyethylierung von PS-DVB-Harzen [39]

5,00 g gereinigtes und getrocknetes Amberlite XAD 16 wurden mit 80 mL CH_2Cl_2 versetzt und 1 h gerührt. Dann wurden 61,87 g (238 mmol) Zinn(IV)chlorid hinzugefügt und weitere 30 min gerührt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 0 °C (Eisbad) wurde innerhalb von 10 min eine Lösung aus 13,79 g Propylenoxid (238 mmol) in 20 mL CH_2Cl_2 hinzugegeben. Nach fünfstündigem Rühren bei dieser Temperatur wurde das Polymer mit 100 mL MeOH versetzt (10 min Rühren), abfiltriert und mit 50 mL-Portionen EtOH (3x), 0,1 N HCl (3x) und Methanol (2x) gewaschen. Anschließend wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 5,61 g.-

Gravimetrisch wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,22 (1,87 mmol $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ g^{-1} Polymer) bestimmt.

$(\text{C}_8\text{H}_8)_{n-x}(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O})_x$: Gef. C 88,23 H 7,80 N 0,02.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,23 (1,97 mmol $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ g^{-1} Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 3500-3200 cm^{-1} (O-H).-

4.2.1.7.5 1,1-Dimethylethylierung von PS-DVB-Harzen [37]

2,30 g gereinigtes und getrocknetes Amberlite XAD 16 wurden mit 30 mL Nitromethan versetzt und 1 h gerührt. 4,00 g (30 mmol) Aluminium(III)chlorid und 4,00 g (43 mmol) *tert.*-Butylchlorid wurden hinzugefügt und weitere 24 h bei 60 °C gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit 250 mL Eiswasser versetzt, das Polymer abfiltriert und mit 30 mL-Portionen Aceton, MeOH und deion. Wasser gewaschen (jeweils 3x). Anschließend wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 2,56 g.-

Gravimetrisch wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,23 (1,95 mmol $-C(CH_3)_3$ g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 1360 cm⁻¹ ($-C(CH_3)_3$).

4.2.1.7.6 Formylierung von PS-DVB-Harzen [31]

6,00 g gereinigtes und getrocknetes Amberlite XAD 16 wurden mit 6 mL (105 mmol) Eisessig versetzt und 1 h gerührt. Anschließend wurden 11,26 g Paraformaldehyd gelöst in 150 mL konz. HCl hinzugefügt und bei 80 °C für 26 h gerührt. Das Polymer wurde abfiltriert und mit jeweils 50 mL deion. Wasser (5x) und MeOH (3x) gewaschen. Anschließend wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 7,35 g.-

Gravimetrisch wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,84 (6,58 mmol $-CHO$ g⁻¹ Polymer) bestimmt.-

$(C_8H_8)_{n-x}(C_9H_8O)_x$: Gef. C 82,70 H 6,36 N 0,00.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,81 (6,38 mmol $-CHO$ g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 1695 cm⁻¹ (C=O).

Zur Analyse wurde ein N-haltiges Derivat aus 765 mg des formylierten PS-DVB-Harzes und 1,00 g Hydroxylamin-Hydrochlorid in 10 mL Pyridin dargestellt (s. Abschnitt 4.2.1.5.7).

Ausbeute: 830 mg.-

$(C_8H_8)_{n-x}(C_9H_8NO)_x$: Gef. C 76,43 H 5,81 N 8,28.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,82 (5,92 mmol $-CHNOH$ g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 3550-3150 cm⁻¹ (O-H).

4.2.1.7.7 Sulfonierung von PS-DVB-Harzen [23]

4,00 g des jeweiligen Adsorbens (Amberlite XAD 16 oder Lewatit OC 1062) wurden unter Rühren mit 10 mL Essigsäure und 100 mL Schwefelsäure versetzt. Nach einer festgelegten Reaktionszeit bei genauer Einhaltung der vorgegebenen Reaktionstemperatur wurde mit 200 mL Eiswasser versetzt. Das Polymer wurde abfiltriert und jeweils dreimal mit je 50 mL der folgenden Lösungsmittel gewaschen: deion. Wasser, MeOH, 2-Propanol und Aceton. Anschließend wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeuten: 4,85 - 6,30 g (je nach Adsorbens und Bedingungen, Tab. 5-9).-

Gravimetrisch wurden Funktionalisierungsgrade von 0,28 - 0,75 (2,19 - 4,56 mmol $-\text{SO}_3\text{H g}^{-1}$ Polymer, Tab. 5-9) bestimmt.-

Durch Elementaranalysen (Tab. 5-11) wurden Funktionalisierungsgrade von 0,29 - 0,76 (2,25 - 4,61 mmol $-\text{SO}_3\text{H g}^{-1}$ Polymer, Tab. 5-12) bestimmt.-

IR (KBr): 1220, 1045, 1020 cm^{-1} (S=O).-

Nach dem Trocknen wurde die Kationenaustauschkapazität bestimmt. Dazu wurde eine genau eingewogene Menge des funktionalisierten Adsorbens in eine Glassäule gefüllt, mit 5 mL 1 N HCl gespült und mit deion. Wasser gründlich nachgewaschen, um vollständige Protonierung sicherzustellen. Dann wurden 5 mL einer NaOH-Normallösung über das Adsorbens gegeben und in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen, der 10 mL einer HCl-Normallösung enthielt. Nachdem erneut mit deion. Wasser nachgespült worden war, wurde die aufgefangene Lösung gegen Phenolphthalein mit einer NaOH-Normallösung titriert.

Durch Titration wurden Funktionalisierungsgrade von 0,26 - 0,68 (2,10 - 4,29 mmol $\text{SO}_3\text{H g}^{-1}$ Polymer, Tab. 5-10) bestimmt.-

Für Untersuchungen zur Adsorptionsdynamik mit sulfoniertem Amberlite XAD 16 (s. Abschnitt 4.2.2.3) wurden entsprechend größere Ansätze unter Beibehaltung der molaren Verhältnisse gewählt.

4.2.1.8 Spacersynthesen

4.2.1.8.1 Darstellung des $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$ -Derivates [46]

4,00 g PS-DVB-Copolymer (3 % DVB, 200-400 mesh) und 4,54 g (34 mmol) Aluminium(III)chlorid wurden in 60 mL Kohlenstoffdisulfid suspendiert und 30 min. gerührt. Dann wurden 2,14 g (12 mmol) Adipinsäuremonomethylesterchlorid hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymer wurde über eine Glasfritte abfiltriert und mit folgenden Lösungsmitteln bzw. -kombinationen gewaschen (jeweils 3x mit je 30 mL): 0,5 N HCl-1,4-Dioxan (5:2), deion. Wasser-1,4-Dioxan (4:1), deion. Wasser-1,4-Dioxan (2:1), deion. Wasser-Aceton-1,4-Dioxan (3:1:1), deion. Wasser-Aceton-1,4-Dioxan (1:3:1), Aceton-1,4-Dioxan (1:1), MeOH-Aceton-1,4-Dioxan (1:1:1), MeOH-1,4-Dioxan (2:1), MeOH-1,4-Dioxan (1:1), Diethylether-1,4-Dioxan (1:1) und schließlich Diethylether. Danach wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 5,48 g.-

Gravimetrisch wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,27 (1,90 mmol $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$ g⁻¹ Polymer) bestimmt.

$(\text{C}_8\text{H}_8)_n\text{-x}(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3)_x$: Gef. C 83,10 H 7,56 N 0,00.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,28 (1,94 mmol $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$ g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 1735 (C=O), 1680 cm⁻¹ (C=O).-

Zur Darstellung eines N-haltigen Derivates wurden 350 mg des polymeren Ketoesters mit 500 mg Hydroxylamin-Hydrochlorid in 7 mL Pyridin wie in Abschnitt 4.2.1.5.7 beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 353 mg.-

$(\text{C}_8\text{H}_8)_n\text{-x}(\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3)_x$: Gef. C 81,03 H 7,54 N 2,58.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,27 (1,85 mmol $-\text{CNOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$ g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 1735 cm⁻¹ (C=O).-

4.2.1.8.2 Darstellung des $-\text{C}(\text{NNH}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}-\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$ -Derivates [46]

Unter einer Argonatmosphäre wurden 2,00 g des polymeren Ketoesters (s. Abschnitt 4.2.1.8.1) und 1,69 g (9 mmol) Tosylhydrazin in 45 mL Ethanol suspendiert und 64 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde über eine Glasfritte abfiltriert und mit folgenden Lösungsmitteln bzw. -kombinationen gewaschen (jeweils 3x mit je 15 mL): EtOH, MeOH, MeOH-1,4-Dioxan (2:1), MeOH-1,4-Dioxan (1:1), MeOH-1,4-Dioxan (1:2), 1,4-Dioxan, 1,4-Dioxan-Diethylether (2:1), 1,4-Dioxan-Diethylether (1:1), und Diethylether. Anschließend wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 2,11 g.-

$(\text{C}_8\text{H}_8)_{n-x}(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{S})_x$: Gef. C 76,39 H 6,95 N 3,76.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,24 (1,35 mmol $-\text{C}(\text{NNH}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}-\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$ g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 3215 (N-H), 1735 (C=O), 1180, 1070 cm⁻¹ (S-O).-

4.2.1.8.3 Darstellung des $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ -Derivates [46]

Unter einer Argonatmosphäre wurden 0,85 g (22 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 mL trockenem THF suspendiert und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde abgekühlt und 1,95 g des polymeren Tosylhydrazons (s. Abschnitt 4.2.1.8.3) hinzugefügt. Es wurde 72 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen mit 5 mL deion. Wasser, 2,5 mL 15 % NaOH und 7,5 mL deion. Wasser hydrolysiert. Dann wurde über eine Glasfritte abfiltriert und mit 3 N HCl, 6 N HCl in MeOH, deion. Wasser-MeOH, MeOH, MeOH-1,4-Dioxan, 1,4-Dioxan, CH₂Cl₂ und Aceton jeweils dreimal mit je 20 mL gewaschen. Anschließend erfolgte die Trocknung im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz.

Ausbeute: 1,38 g.-

$(\text{C}_8\text{H}_8)_{n-x}(\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3)_x$: Gef. C 85,89 H 8,09 N 0,00.-

Durch Elementaranalyse wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,16 (1,26 mmol $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 3400 (O-H) cm⁻¹.-

4.2.1.9 Darstellung von polystyren-gebundenen Aminosäuren

4.2.1.9.1 Allgemeine Vorgehensweise

Vorarbeiten:

a) Silanisierung der verwendeten Glasgeräte

Die zu silanisierenden Glasgeräte wurden mit 2 N HCl gewaschen, mit deion. Wasser abgespült und im Trockenschrank sorgfältig getrocknet. Dann wurde für 15 min. mit einer 10%igen Lösung von Dichlordimethylsilan in Toluol (abs.) behandelt, wobei sichergestellt wurde, dass sich keine Luftblasen auf der Glasoberfläche bilden. Danach wurde sofort für 15 min. mit trockenem MeOH gespült, mit Aceton nachgespült und im Trockenschrank getrocknet.

b) Darstellung des Entschützungsreagenz

Zu einer Mischung aus drei Volumenteilen CH_2Cl_2 und einem Volumenteil Trifluoressigsäure wurde 1 mg Indol pro mL Lösung hinzugefügt und über Nacht gerührt, so dass sich die Lösung Burgund färbte.

c) Darstellung des Neutralisationsreagenz

Es wurde eine Mischung aus neun Volumenteilen CH_2Cl_2 und einem Volumenteil Triethylamin hergestellt.

1. Stufe: Darstellung der Caesium-Salze geschützter Aminosäure-Derivate

2,00 g BOC-Aminosäure wurden in 10-15 mL Ethanol gelöst und mit 3-5 mL deion. Wasser verdünnt. Der pH-Wert wurde mit 2 M CsCO_3 -Lösung auf 7,0 eingestellt. Anschließend wurde das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer abdestilliert. Es wurde in 5 mL Toluol (abs.) aufgenommen und erneut bis zur Trockne eingeeengt. Anschließend wurde für 20 h im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

2. Stufe: Umsetzung der Caesium-Salze geschützter Aminosäure-Derivate mit chlor-methyliertem Polystyren

Ansatz a: 5,00 g chlormethyliertes Polystyren (2% DVB, 200-400 mesh, $4,3 \text{ mmol}-\text{CH}_2\text{Cl g}^{-1}$ Polymer) und 21,5 mmol Caesiumsalz der geschützten Aminosäure wurden mit 40 mL DMF versetzt und mit einem KPG-Rührer bei 50 °C für 20 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Polymer über eine Glasfritte der Porosität 4 abfiltriert und mit DMF, DMF-deion. Wasser

(1:1), DMF, MeOH und CH₂Cl₂ (jeweils 3x mit je 50 mL) gewaschen. Anschließend wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ansatz b: Die Umsetzung erfolgte analog Ansatz a unter Verwendung von 5,00 g chlormethyliertem Polystyren (2% DVB, 200-400 mesh, 2,1 mmol -CH₂Cl g⁻¹ Polymer) und 10,5 mmol Caesiumsalz der geschützten Aminosäure.

3. Stufe: Abspaltung der BOC-Schutzgruppe

Ansatz a, b: Die polystyren-gebundenen BOC-geschützten Aminosäurederivate wurden über Nacht in 15 mL CH₂Cl₂ pro g Polymer gerührt und nachfolgend mit den in Tabelle 4-13 aufgeführten Reagenzien zur Durchführung der einzelnen Reaktions- und Reinigungsschritte versetzt. Anschließend wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Tab. 4-13: Entschützung und Reinigung polystyren-gebundener Aminosäure-Derivate

Reagenz	Volumen [mL g ⁻¹ Polymer]	Zeit [min]
CH ₂ Cl ₂ (2x)	15	10
Entschützung	15	3
Entschützung	10	45
CH ₂ Cl ₂ (6x)	15	5
Neutralisation	15	5
Neutralisation	10	15
CH ₂ Cl ₂ (3x)	15	5
Ethanol	15	5
CH ₂ Cl ₂ (2x)	15	5

4.2.1.9.2 Darstellung von polystyren-gebundener L-Asparaginsäure

Die Darstellung erfolgte gemäß der allgemeinen Vorgehensweise in Abschnitt 4.2.1.9.1.

1. Stufe:

Ansatz: 7,91 g (32 mmol) BOC-L-asparaginsäure-4-methylester.-

Ausbeute: 12,13 g (32 mmol) BOC-L-asparaginsäure-4-methylester-Caesium-Salz.-

2. Stufe:

Ansatz a:

Ansatz: 8,15 g BOC-L-asparaginsäure-4-methylester-Caesium-Salz.-

Ausbeute: 8,74 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,45 (2,04 mmol BOC-L-asparaginsäure-4-methylester g⁻¹ Polymer) bestimmt.

Ansatz b:

Ansatz: 3,98 g BOC-L-asparaginsäure-4-methylester-Caesium-Salz.-

Ausbeute: 6,83 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,21 (1,34 mmol BOC-L-asparaginsäure-4-methylester g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 3320, 3280 (N-H), 2960, 2940, 2880 (CH, CH₂, CH₃), 1740-1730 (C=O), 1555 cm⁻¹ (N-H).-

Zur Abtrennung des Methylesters [55] wurde polystyren-gebundener BOC-L-asparaginsäure-4-methylester in 25 mL MeOH g⁻¹ Polymer suspendiert und unter Rühren innerhalb einer Stunde mit einer äquimolaren Menge einer 0,2 M Kaliumhydrogencarbonat-Lösung versetzt. Dann wurde eine weitere Stunde bei pH 10,0 gerührt, abfiltriert und mit DMF, deion. Wasser, EtOH und CH₂Cl₂ gewaschen (jeweils 3x mit je 15 mL g⁻¹ Polymer). Anschließend wurde im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ansatz a:

Ansatz: 8,50 g.-

Ausbeute: 8,42 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,42 (2,02 mmol BOC-(L)-asparaginsäure g⁻¹ Polymer) bestimmt.

Ansatz b:

Ansatz: 6,74 g.-

Ausbeute: 6,66 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,23 (1,33 mmol BOC-L-asparaginsäure g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 3440, 3320, 3280 (O-H, N-H), 2960, 2940, 2880 (CH, CH₂, CH₃), 1740, 1735, 1710 (C=O), 1555 cm⁻¹ (N-H).-

3. Stufe:

Ansatz a:

Ansatz: 8,26 g.-

Ausbeute: 6,50 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,40 (2,48 mmol L-Asparaginsäure g⁻¹ Polymer) bestimmt.

Ansatz b:

Ansatz: 6,61 g.-

Ausbeute: 5,66 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,20 (1,51 mmol L-Asparaginsäure g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 3000 (breit, O-H), 2660, 2505 (N-H), 1740, 1735 (C=O), 1640 cm⁻¹ (N-H), 1305 cm⁻¹ (O-H).-

4.2.1.9.3 Darstellung von polystyren-gebundenem L-Histidin

Die Darstellung erfolgte gemäß der allgemeinen Vorgehensweise in Abschnitt 4.2.1.9.1.

1. Stufe:

Ansatz: 15,42 g (32 mmol) N_□-BOC-N_(im)-2,4-dinitrophenyl-L-histidin*2-Propanol.-

Ausbeute: 17,70 g (32 mmol) N_□-BOC-N_(im)-2,4-dinitrophenyl-L-histidin-Caesium-Salz.-

2. Stufe:

Ansatz a:

Ansatz: 11,90 g N_□-BOC-N_(im)-2,4-dinitrophenyl-L-histidin-Caesium-Salz.-

Ausbeute: 11,14 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,38 (1,41 mmol N_□-BOC-N_(im)-2,4-dinitrophenyl-L-histidin g⁻¹ Polymer) bestimmt.

Ansatz b:

Ansatz: 5,81 g N_□-BOC-N_(im)-2,4-dinitrophenyl-L-histidin-Caesium-Salz.-

Ausbeute: 8,03 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,19 (1,02 mmol N_□-BOC-N_(im)-2,4-dinitrophenyl-L-histidin g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 3440, 3120 (N-H), 2960, 2940, 2880 (CH, CH₂, CH₃), 1730, 1710 (C=O), 1585, 1540 (N-H), 1345 cm⁻¹ (C-NO₂).-

Zur Abtrennung der Dinitrophenyl-Schutzgruppe [54] wurde das polystyren-gebundene N_□-BOC-N_(im)-dinitrophenyl-L-histidin zunächst mit 5 mL DMF und 5 mL deion. Wasser g⁻¹ Polymer versetzt. Dann wurden 20 mol 2-Mercaptoethanol pro vorhandenem mol

Dinitrophenyl-Rest hinzugefügt und für 1 h bei pH 8,0 gerührt. Anschließend wurde das Polymer abfiltriert und mit 20 mol Thiophenol pro vorhandenem mol Dinitrophenyl-Rest gelöst in 15 mL DMF g⁻¹ Polymer für 1 h gerührt. Anschließend wurde mit DMF, deion. Wasser, Ethanol und CH₂Cl₂ gewaschen (jeweils 3x mit je 15 mL g⁻¹ Polymer) und im Trockenschrank bei 70 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ansatz a:

Ansatz: 10,94 g polystyren-gebundenes N_α-BOC-N_(im)-2,4-dinitrophenyl-L-histidin.-

Ausbeute: 8,50 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,35 (1,77 mmol N_α-BOC-L-histidin g⁻¹ Polymer) bestimmt.

Ansatz b:

Ansatz: 7,92 g polystyren-gebundenes N_α-BOC-N_(im)-2,4-dinitrophenyl-L-histidin.-

Ausbeute: 6,76 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,19 (1,25 mmol N_α-BOC-L-histidin g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 3280, 3140 (N-H), 2960, 2940, 2880, (CH, CH₂, CH₃), 1730, 1710 (C=O), 1580, 1540 cm⁻¹ (N-H).-

3. Stufe:

Ansatz a:

Ansatz: 8,34 g polystyren-gebundenes BOC-L-histidin.-

Ausbeute: 6,64 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,32 (2,04 mmol L-Histidin g⁻¹ Polymer) bestimmt.

Ansatz b:

Ansatz: 6,66 g polystyren-gebundenes BOC-L-histidin.-

Ausbeute: 5,68 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,17 (1,30 mmol L-Histidin g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 2860 (CH, CH₂), 1730 (C=O), 1580, 1540 cm⁻¹ (N-H).-

4.2.1.9.4 Darstellung von polystyren-gebundenem L-Isoleucin

Die Darstellung erfolgte gemäß der allgemeinen Vorgehensweise in Abschnitt 4.2.1.9.1.

1. Stufe:

Ansatz: 7,40 g (32 mmol) BOC-L-isoleucin.-

Ausbeute: 11,62 g (32 mmol) BOC-L-isoleucin-Caesium-Salz.-

2. Stufe:

Ansatz a:

Ansatz: 7,81 g BOC-L-isoleucin-Caesium-Salz.-

Ausbeute: 8,79 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,43 (2,22 mmol BOC-L-isoleucin g⁻¹ Polymer) bestimmt.

Ansatz b:

Ansatz: 3,81 g BOC-L-isoleucin-Caesium-Salz.-

Ausbeute: 6,79 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,21 (1,42 mmol BOC-L-isoleucin g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 3440, 3320 (N-H), 2960, 2940, 2880, (CH, CH₂, CH₃), 1730, 1660 (C=O), 1520 cm⁻¹ (N-H).-

3. Stufe:

Ansatz a:

Ansatz: 8,68 g polystyren-gebundenes BOC-L-isoleucin.-

Ausbeute: 6,65 g .-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,48 (2,79 mmol L-Isoleucin g⁻¹ Polymer) bestimmt.

Ansatz b:

Ansatz: 6,68 g polystyren-gebundenes BOC-L-isoleucin.-

Ausbeute: 5,43 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,23 (1,67 mmol L-Isoleucin g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 2960, 2940, 2880 (CH, CH₂, CH₃), 2605, 2110 (N-H), 1730 (C=O), 1610 cm⁻¹ (N-H).-

4.2.1.9.5 Darstellung von polystyren-gebundenem L-Threonin

Die Darstellung erfolgte gemäß der allgemeinen Vorgehensweise in Abschnitt 4.2.1.9.1.

1. Stufe:

Ansatz: 8,81 g (32 mmol) BOC-*O-tert.*-butyl-L-threonin.-

Ausbeute: 13,03 g (32 mmol) BOC-*O-tert.*-butyl-L-threonin-Caesium-Salz.-

2. Stufe:

Ansatz a:

Ansatz: 8,76 g BOC-*O-tert.*-butyl-L-threonin-Caesium-Salz.-

Ausbeute: 9,57 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,43 (2,01 mmol BOC-*O-tert.*-butyl-L-threonin g⁻¹ Polymer) bestimmt.

Ansatz b:

Ansatz: 4,28 g BOC-*O-tert.*-butyl-L-threonin-Caesium-Salz.-

Ausbeute: 7,38 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,22 (1,38 mmol BOC-*O-tert.*-butyl-L-threonin g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 3440, 3315 (N-H), 2880 (CH, CH₃), 1740, 1710 cm⁻¹ (C=O).-

3. Stufe:

Ansatz a:

Ansatz: 9,45 g BOC-*O-tert.*-butyl-L-threonin-Caesium-Salz.-

Ausbeute: 6,49 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,47 (2,83 mmol L-Threonin g⁻¹ Polymer) bestimmt.

Ansatz b:

Ansatz: 7,28 g BOC-*O-tert.*-butyl-L-threonin-Caesium-Salz.-

Ausbeute: 5,66 g.-

Durch Elementaranalyse (Tab. 5-13) wurde ein Funktionalisierungsgrad von 0,23 (1,73 mmol L-Threonin g⁻¹ Polymer) bestimmt.

IR (KBr): 3165 (O-H), 2880 (CH, CH₃), 1740, (C=O), 1350 cm⁻¹ (O-H).-

4.2.2 Adsorptionsversuche

4.2.2.1 Batch-Versuche aus wässriger Lösung

4.2.2.1.1 Herstellung von Standardlösungen

Die Versuche zur Trennung von Terpen-Terpenoid-Gemischen wurden jeweils mit binären Modellmischungen (Limonen-Carvon; Limonen-Borneol; Myrcen-Myrcenol) äquimolarer Konzentration (40 mmol L^{-1}) durchgeführt.

Für Versuche mit polystyren-gebundenen Aminosäuren wurde eine Aroma-Modellmischung mit jeweils $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Furaneol[®], (2E)-Hexenal, 2-Isobutylthiazol, 1-Octen-3-ol und Vanillin eingesetzt.

Alle Bestandteile der Modellmischungen und internen Standards wurden auf einer Analysenwaage mit einer Genauigkeit von $0,1 \text{ mg}$ eingewogen, in Methanol (f. d. HPLC) gelöst und auf das gewünschte Volumen (100 oder 200 mL) aufgefüllt. Die Myrcen-Myrcenol-Modell-Lösung enthielt jeweils 1% Aceton und Diethylether. Die Lagerung aller Stammlösungen erfolgte bei -18 °C .

Zur Bestimmung von Kalibrationsreihen wurden entsprechende Verdünnungen der Stammlösungen verwendet.

4.2.2.1.2 Bestimmung der Adsorptions- und Desorptionsraten

Für Versuche zur Trennung binärer Terpen-Terpenoid-Gemische wurde die für den ausgewählten Isothermenpunkt (Tab. 4-14) benötigte Menge gereinigtes und getrocknetes Adsorbens (s. Abschnitt 4.2.1.1) auf einer Analysenwaage mit einer Genauigkeit von $0,1 \text{ mg}$ in einen Enghalserlenmeyerkolben eingewogen und mit der zugehörigen Menge Methanol versetzt. Nach einstündigem Konditionieren auf einem Tischschüttler bei 130 U min^{-1} und 20 °C wurde mit der entsprechenden Menge deion. Wasser und Stammlösung aufgefüllt, so dass die Terpen- und Terpenoid- Konzentration jeweils $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ betrug. Der gasdicht verschlossene Enghalserlenmeyerkolben wurde nun weitere 16 h unter den gleichen Bedingungen geschüttelt. Danach wurde das Adsorbens durch Filtration und Nachwaschen mit ca. 50 mL deion. Wasser abgetrennt. Die Desorptionsrate wurde durch Elution mit einer Lösungsmittelsequenz steigender Hydrophobizität (jeweils 20 mL 2-Propanol, CH_2Cl_2 und

Diethylether) und anschließender Quantifizierung der Adsorptive im Eluat mit Hilfe eines internen Standards gaschromatographisch bestimmt.

Bei Versuchen mit einer Aromamodellmischung wurden jeweils 500 mg der nach Ansatz a bzw. 250 mg der nach Ansatz b synthetisierten polystyren-gebundenen Aminosäuren (s. Abschnitt 4.2.1.9) in einen 100 mL Enghalslerlenmeyerkolben eingewogen und mit 1,5 mL Methanol konditioniert. Anschließend wurden 22,5 mL deion. Wasser und 1 mL Stammlösung hinzugefügt, so dass eine Aromastoff-Eingangskonzentration von jeweils 4,0 mmol L⁻¹ vorlag. Die Schüttelrate betrug 150 U min⁻¹ bei 24 °C für 16 h. Neben der Desorptionsrate wurde hier zusätzlich die Adsorptionsrate indirekt durch Quantifizierung der in der wässrigen Lösung verbliebenen Adsorptive bestimmt. Dazu wurden aus dem Überstand 2 mL entnommen, mit 30 mL Diethylether verdünnt und nach intensiver Trocknung über Na₂SO₄ mit Hilfe interner Standards gaschromatographisch quantifiziert.

Die Bestimmung von Verlusten an Aromastoffen über die Gasphase erfolgte durch einen Blindwert ohne Adsorbens. Hierzu diente eine Vierfachbestimmung, während alle übrigen Versuche jeweils als Doppelbestimmungen durchgeführt wurden.

Tab. 4-14: Lösungsmittelvolumen-Adsorbensmasse-Verhältnisse $V \cdot m_A^{-1}$ bei konstanter Adsorptiv-Eingangskonzentration c_0 zur Bestimmung von Isothermenpunkten

$V_{\text{ges.}} \cdot m_A^{-1}$	V_{gesamt} [mL]	V_{Wasser} [mL]	V_{MeOH} [mL]	m_A [mg]	Stammlösung [mL]	Kolbengröße [mL]
16	800	720	72	50	8	1000
8	400	360	36	50	4	1000
4	200	180	18	50	2	500
2	100	90	9	50	1	300
1	100	90	9	100	1	300
0,5	50	45	4,5	100	0,5	300
0,25	50	45	4,5	200	0,5	300
0,125	50	45	4,5	400	0,5	300
0,0625	20	18	1,8	320	0,2	100
0,03125	20	18	1,8	640	0,2	100

4.2.2.1.3 Bestimmung der Adsorptionsisothermen

Die Ermittlung von Adsorptionsisothermen bei Terpen-Terpenoid-Trennversuchen erfolgte durch Änderung des Lösungsmittelvolumen-Adsorbensmasse-Verhältnisses $V m_A^{-1}$ bei konstanter Adsorptiv-Eingangskonzentration $c_0 = 0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ (Tab. 4-14). Dazu wurden mindestens vier benachbarte Isothermenpunkte ausgewählt und nach der in Abschnitt 4.2.2.1.2 beschriebenen Methodik bestimmt. Die Auswahl der Isothermenpunkte wurde dabei an der Kapazität der einzelnen Adsorbentien orientiert. Bei wenig zur Verfügung stehender Adsorbensmenge wurden die Ansätze entsprechend halbiert.

4.2.2.1.4 Aussalz- und Lösungsmittelleffekte

Zur Bestimmung von Aussalz- und Lösungsmittelleffekten wurden Adsorptionslösungen mit Amberlite XAD 16 und Amberchrom 71M am Isothermenpunkt 4,0 und sulfoniertem Amberlite XAD 16 (Funktionalisierungsgrad: 0,73) am Isothermenpunkt 0,25 (s. Tab. 4-13) herangezogen. Die Versuche wurden unter Verwendung der Terpen-Terpenoid-Stammlösungen Limonen-Carvon und Limonen-Borneol (s. Abschnitt 4.2.2.1.1) als Doppelbestimmungen durchgeführt.

Bei der Untersuchung von Aussalzeffekten wurden die Adsorptionslösungen dazu mit 50, 100 oder 300 g NaCl L^{-1} versetzt und der Methanolgehalt bei Verwendung von Amberlite XAD 16 auf 2 % reduziert.

Bei der Untersuchung von Lösungsmittelleffekten wurde der Methanolgehalt von ursprünglich 10 auf 2, 5 und 25 % verändert.

Alle anderen Versuchsparameter und die weitere Aufarbeitung entsprachen den in Abschnitt 4.2.2.1.2 beschriebenen.

4.2.2.1.5 Bestimmung der Adsorptionskinetik

Jeweils 400 mg sulfoniertes Amberlite XAD 16 (Funktionalisierungsgrad: 0,73) wurden in 300 mL Enghalskolben eingewogen, mit 1 mL MeOH versetzt und 1 h konditioniert. Anschließend wurden 98 mL deion. Wasser oder NaCl-Lösung ($c = 300 \text{ g L}^{-1}$) und 1 mL Limonen-Carvon-Stammlösung hinzugefügt, die Kolben gasdicht verschlossen und für 3, 6, 9, 12, 18, 24, 48 und 96 min. auf einem Tischschüttler bei 130 U min^{-1} und $20 \text{ }^\circ\text{C}$ geschüttelt. Die Doppelbestimmung der Desorptionsrate erfolgte wie in Abschnitt 4.2.2.1.2 beschrieben.

4.2.2.2 Batch-Versuche aus organischer Lösung

4.2.2.2.1 Herstellung von Standardlösungen

Die Versuche zur Trennung von Terpen-Terpenoid-Gemischen wurden jeweils mit binären Modellmischungen (Limonen-Carvon; α -Pinen-Borneol) äquimolarer Konzentration (40 mmol L^{-1}) durchgeführt.

Eine methanolische Stammlösung kam zum Einsatz, wenn Adsorptionsgemische in MeOH und Acetonitril untersucht wurden. Für Versuche in *n*-Hexan wurde dieses Lösungsmittel auch zum Herstellen der Stammlösung verwendet.

Für Versuche mit polystyren-gebundenen Aminosäuren diente eine Aroma-Modellmischung, die jeweils $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Furaneol[®], (2*E*)-Hexenal, 2-Isobutylthiazol, 1-Octen-3-ol und Vanillin in Dichlormethan enthielt.

4.2.2.2.2 Bestimmung der Adsorptions- und Desorptionsrate

Für Versuche zur Trennung binärer Terpen-Terpenoid-Gemische wurden neben den funktionalisierten Polystyrenen und einem Acrylester (XAD 7) auch Kieselgel 40, 60 und 100 eingesetzt. Zur Einstellung einer Wasser-Aktivität der Stufe I wurde Kieselgel 60 für 24 h im Trockenschrank bei 220 °C getrocknet und anschließend im Exsikkator abgekühlt. Um eine Wasser-Aktivität der Stufe II zu erreichen, wurde das Kieselgel mit 4,5 % (v/v) deion. Wasser versetzt und 2 h am Rotationsverdampfer bei Normaldruck und Raumtemperatur rotiert. Weiterhin wurden Kieselgele 40, 60 und 100 ohne weitere Aktivitätseinstellung entsprechend verwendet.

Als Lösungsmittel für Adsorptionslösungen dienten *n*-Hexan, Acetonitril und Methanol. Der Methanolgehalt in *n*-Hexan und Acetonitril wurde durch die Zugabe an Stammlösung bestimmt und dabei auf 2 % begrenzt. Die Konditionierung der Adsorbentien wurde jeweils in 5 mL des untersuchten Lösungsmittels durchgeführt, bevor auf 50 mL aufgefüllt wurde. Die Elutionssequenz wurde u. a. mit Acetonitril und Methanol in äquivalenten Mengen modifiziert. Neben der Desorptionsrate wurde die Adsorptionsrate indirekt durch Quantifizierung der in der organischen Lösung verbliebenen Adsorptive bestimmt. Dazu wurden nach Filtration des Adsorbens der Überstand mit Hilfe eines internen Standards gaschromatographisch quantifiziert.

Die Versuche mit einer Aromamodellmischung und polystyren-gebundenen Aminosäuren wurden in jeweils 25 mL Dichlormethan durchgeführt. Zur Desorption dienten hier eine Lösungsmittelsequenz aus 30 mL MeOH, 10 mL Diethylether und 10 mL *n*-Hexan.

In beiden Versuchsreihen entsprachen alle anderen Parameter den in Abschnitt 4.2.2.1.2 beschriebenen.

4.2.2.2.3 Bestimmung der Adsorptionsisothermen

Jeweils 400 mg sulfoniertes Amberlite XAD 16 (Funktionalisierungsgrad: 0,73) oder XAD 7 wurden in 100 mL Enghalskolben eingewogen, mit 5 mL *n*-Hexan versetzt und 1 h konditioniert. Anschließend wurde mit *n*-Hexan und binärer Terpen-Terpenoid-Stammlösung in *n*-Hexan auf 60 mL aufgefüllt, so dass ein Konzentrationsbereich von 0,333 bis 20 mmol L⁻¹ abgedeckt wurde.

Die Bestimmung der Desorptionsrate und aller anderen Versuchsparameter entsprachen denen in Abschnitt 4.2.2.1.2 beschriebenen.

4.2.2.3 Dynamische Versuche mit Festbettschüttungen

4.2.2.3.1 Konditionierung des Säulenmaterials

Kieselgel 100:

Kieselgel 100 wurde 24 h bei 220 °C im Trockenschrank getrocknet und im Exsikkator abgekühlt. 15,00 g wurden dann mit ca. 50 mL *n*-Hexan aufgeschlämmt und damit die verwendete Glaschromatographie-Säule (24 x 1,5 cm) mit eingelassener Filterplatte der Porosität 0 und Kühlmantel blasenfrei bestückt.

Starke Kationenaustauscher:

Von den starken Kationenaustauschern Amberlite 200, Amberlyst 15, Diaion SK 116 und Dowex N-437 wurde die 15,00 g Trockenmasse entsprechende Feuchtmasse lt. Herstellerangaben (s. Tab. 4-6) eingewogen und damit die beschriebene Säule bestückt. Dann wurde mit dem fünffachen Bettvolumen 1 M NaCl-Lösung gespült, um sicherzustellen, dass Na⁺ als Gegenion vorliegt. Anschließend wurde mit jeweils dem fünffachen Bettvolumen deion. Wasser, Methanol, 2-Propanol, Aceton und *n*-Hexan gespült und durch Schwenken der verschlossenen Säule eine blasenfreie Schüttung erzeugt.

Sulfoniertes Amberlite XAD 16 (Funktionalisierungsgrad: 0,73):

15,00 g sulfoniertes Amberlite XAD 16 (Funktionalisierungsgrad: 0,73) wurden eingewogen und damit die Säule bestückt. Anschließend wurde wie bei der Aktivierung der starken Kationenaustauscher verfahren.

4.2.2.3.2 Schwellverhalten des Säulenmaterials

Das Schwellverhalten des Säulenmaterials in verschiedenen Lösungsmitteln wurde während der Konditionierung untersucht (s. Abschnitt 4.2.2.2.1). Dazu wurde zunächst bei der mit deion. Wasser gefüllten Säule die Höhe der Adsorbensschüttung bestimmt. Nach jedem weiteren Spülvorgang mit den entsprechenden Lösungsmitteln wurde die verschlossene Säule mehrmals geschwenkt und nach einstündigem Absitzen der Schüttung die Adsorberhöhe erneut gemessen. Nach dem letzten Spülen mit *n*-Hexan wurde über Nacht gewartet, bis sich die Schüttung abgesetzt hatte. Ein Vergleich zwischen Anfangs- und Endwert wurde angestellt.

4.2.2.3.3 Durchführung der Säulenversuche

Die mit dem jeweiligen Adsorbens bestückte und konditionierte Säule wurde mit einer Filterplatte der Porosität 0 abgedeckt, um ein Aufwirbeln des Bettes zu verhindern. Über eine direkte Kopplung des Vorratsgefäßes an die Säule mit Hilfe einer Schlauchpumpe wurde eine jeweils $13,33 \text{ mmol L}^{-1}$ enthaltende binäre Mischung aus Limonen und Carvon oder α -Pinen und Borneol in *n*-Hexan von oben über die Säule gepumpt. Die Flussraten betragen in etwa das zehnfache Bettvolumen h^{-1} ($<\pm 3\%$) und wurden volumetrisch alle 5 min kontrolliert und neu eingeregelt. Alle 3-5 min wurde 1 mL aus dem Eluat entnommen und mit einem internen Standards gaschromatographisch quantifiziert.

Zur Desorption wurden 250 mL Methanol bei einer Flussrate von ca. 500 mL h^{-1} über die Säule gepumpt. Die desorbierte Adsorptivmenge wurde nach Verdünnung auf die gleiche Weise quantifiziert.

Bei der Untersuchung zur Wiederverwendbarkeit von sulfoniertem Amberlite XAD 16 wurde nach jedem Adsorptions-/Desorptionszyklus das Material in der Säule neu konditioniert.

4.2.3 Analytik

4.2.3.1 Kapillar-Gaschromatographie

4.2.3.1.1 Analyse der Terpen-Terpenoid- Modellmischungen

Gaschromatograph: Siemens Sichromat 1
Injektion: 1 μL splitless, Splitöffnung nach 1 min
Injektor: 250 °C
Vorsäule: fused silica-Phenyl-Sil, 3 m x 0,32 mm ID
(Chromatographie Service GmbH)
Trennsäule: SE 54 fused silica Kapillarsäule, 30 m x 0,32 mm ID, Filmdicke 0,25 μm (Sato)
Detektor: FID, 270 °C
Temperaturprogramm: 40 °C (2 min), 3 °C min^{-1} – 100 °C, 4 °C min^{-1} – 230 °C (10 min)
Trärgas: Wasserstoff; Vordruck: 50 kPa, Fluß: 3,1 mL min^{-1}
Detektorgas: Wasserstoff: 50 kPa, Luft: 100 kPa
Datenaufnahme: Shimadzu CR 5A Integrator

4.2.3.1.2 Analyse der Aroma-Modellmischung

Gaschromatograph: Fisons GC 8000 series
Injektion: 1 μL splitless, Splitöffnung nach 1 min
Injektor: 230 °C
Vorsäule: fused silica CW deaktiviert, 2 m x 0,32 mm ID
(Chromatographie Service GmbH)
Trennsäule: DB Wax fused silica Kapillarsäule, 30 m x 0,32 mm ID, Filmdicke 0,25 μm (J & W)
Detektor: FID, 250 °C
Temperaturprogramm: 40 °C (2 min), 4 °C min^{-1} – 100 °C, 5 °C min^{-1} – 230 °C (10 min)
Trärgas: Wasserstoff; Vordruck: 50 kPa, Fluß: 2,2 mL min^{-1}
Detektorgas: Wasserstoff: 50 kPa, Luft: 100 kPa
Datenaufnahme: Digital Venturis 575 mit Chromcard for Windows Version 1,19 (CE Instruments)

4.2.3.2 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

FT-IR-Spektrometer: Perkin Elmer Paragon 1000 PC FT-IR

Datenauswertung: GRAMS-Analyst

Probenaufgabe: ca. 2 mg PS-DVB-Harz wurden mit ca. 100 mg KBr vermischt und mind. 3 min gut zermörsert. Das Gemisch wurde mit Hilfe einer hydraulischen Presse der Fa. Specac unter Vakuum 1 min bei ca. 15 t Druck zu einer Tablette gepresst. Die Messung erfolgte gegen einen Pressling aus reinem KBr.

4.2.3.3 Elementaranalysen

Analysator: Elementar Analysensysteme GmbH, C, H, N,-Analysengerät Vario EL

Probenmenge. Jeweils 15 mg

4.2.4 Entsorgungshinweise

Der Verbrauch von Lösungsmitteln wurde durch die weitgehende Wiederverwendung nach destillativer Aufreinigung auf ein Minimum reduziert. Auf halogenierte Lösungsmittel wurde nach Möglichkeit verzichtet. Nicht wiederverwertbare Lösungsmittelreste wurden getrennt nach folgenden Gruppen gesammelt:

- ◆ nichthalogenierte wassermischbare Lösungsmittel
- ◆ nichthalogenierte nicht wassermischbare Lösungsmittel
- ◆ halogenierte Lösungsmittel

Diese Lösungsmittel wurden wie auch andere Sonderabfälle (Schwermetallsalze) der zentralen Entsorgung der Universität Hannover zugeführt.

5 Anhang

5.1 Reinigung von PS-DVB-Harzen

Tab. 5-1: Elementaranalysen getrockneter Adsorbentien vor und nach Reinigung

Adsorbens	Zustand	C	H	N	Rest
		[%]	[%]	[%]	[%]
Ideales PS-Harz ^a		92,26	7,74	0,00	0,00
Amberchrom 161 M	ungereinigt	90,61	7,86	0,00	1,53
	gereinigt	90,45	7,84	0,00	1,71
Amberlite XAD 1180	ungereinigt	83,11	7,54	0,18	9,17
	gereinigt	90,65	8,14	0,14	1,07
Amberlite XAD 16	ungereinigt	83,16	7,34	0,04	9,02
	gereinigt	91,11	8,01	0,08	0,80
Diaion HP21	ungereinigt	91,04	8,14	0,00	0,82
	gereinigt	90,96	8,12	0,00	0,92
Lewatit EP 63	ungereinigt	81,30	6,62	0,03	12,04
	gereinigt	82,21	6,64	0,09	11,05
Lewatit OC 1062	ungereinigt	91,45	7,79	0,00	0,76
	gereinigt	91,38	7,82	0,00	0,80

^{a)} Für ein PS-Harz ohne Quervernetzung aus der Summenformel $(C_8H_8)_n$ berechnet

Tab. 5-2: Elementaranalysen getrockneter chlormethylierter PS-DVB-Copolymere (2 % DVB) vor und nach Reinigung

mmol -CH ₂ Cl g ⁻¹ Polymer	FG	Zustand	C	H	N	Rest
			[%]	[%]	[%]	[%]
2,10 ^a	0,24	ungereinigt	84,08	6,98	0,00	8,94
		gereinigt	85,25	7,01	0,00	7,74
4,30 ^a	0,56	ungereinigt	77,07	6,41	0,00	16,52
		gereinigt	77,86	6,58	0,00	15,56

^{a)} lt. Herstellerangaben

5.2 Bromierung von PS-DVB-Harzen

Tab. 5-3: Gravimetrische Berechnung des Funktionalisierungsgrades getrockneter bromierter Adsorbentien (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 1)

Ansatz	Adsorbens	Ausbeute [g]	mmol -Br g⁻¹ Polymer	FG
1 ^a	Amberchrom 161M	7,01	3,63	0,53
2 ^a	Amberlite XAD 1180	6,75	3,29	0,46
3 ^a	Amberlite XAD 16	7,30	3,99	0,61
4 ^b	Amberlite XAD 16	7,51	4,24	0,66
5 ^c	Amberlite XAD 16	7,65	4,39	0,70
6 ^d	Amberlite XAD 16	7,79	4,54	0,74
7	Diaion HP21	7,22	3,90	0,59
8	Lewatit EP 63	6,05	2,20	0,28
9	Lewatit OC 1062	7,21	3,88	0,58

^{a)} Reaktionsdauer 18 h, ^{b)} Reaktionsdauer 20 h, ^{c)} Reaktionsdauer 24 h, ^{d)} Reaktionsdauer 28 h

Tab. 5-4: Elementaranalysen getrockneter bromierter Adsorbentien

Ansatz	Adsorbens	C [%]	H [%]	N [%]	Rest [%]	Brom [%]
1 ^a	Amberchrom 161M	63,90	5,35	0,00	30,75	29,04
2 ^a	Amberlite XAD 1180	66,84	5,83	0,00	27,83	26,76
3 ^a	Amberlite XAD 16	62,24	5,41	0,00	32,35	31,55
4 ^b	Amberlite XAD 16	60,81	5,13	0,08	33,99	33,19
5 ^c	Amberlite XAD 16	60,08	4,96	0,00	34,96	34,16
6 ^d	Amberlite XAD 16	58,67	4,80	0,00	36,53	35,73
7	Diaion HP21	63,18	5,44	0,00	31,38	30,46
8	Lewatit EP 63	67,16	5,12	0,18	27,53	16,48
9	Lewatit OC 1062	62,44	5,11	0,00	32,45	31,70

^{a)} Reaktionsdauer 18 h, ^{b)} Reaktionsdauer 20 h, ^{c)} Reaktionsdauer 24 h, ^{d)} Reaktionsdauer 28 h

Tab. 5-5: Berechnung des Funktionalisierungsgrades getrockneter bromierter Adsorbentien aus der Elementaranalyse (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 3)

Ansatz	Adsorbens	mmol -Br g ⁻¹ Polymer	FG
1 ^a	Amberchrom 161M	3,68	0,54
2 ^a	Amberlite XAD 1180	3,39	0,48
3 ^a	Amberlite XAD 16	4,00	0,61
4 ^b	Amberlite XAD 16	4,21	0,66
5 ^c	Amberlite XAD 16	4,33	0,68
6 ^d	Amberlite XAD 16	4,53	0,73
7	Diaion HP21	3,86	0,58
8	Lewatit EP 63	2,09	0,26
9	Lewatit OC 1062	3,96	0,60

^{a)} Reaktionsdauer 18 h, ^{b)} Reaktionsdauer 20 h, ^{c)} Reaktionsdauer 24 h, ^{d)} Reaktionsdauer 28 h

5.3 Aminierung chlormethylierter PS-DVB-Harze

Tab. 5-6: Reaktionsansätze der Aminierung chlormethylierter PS-DVB-Harze

Ansatz	Edukt	mmol -CH ₂ Cl g ⁻¹ Polymer	Umsetzung mit	Ausbeute [g]
1	Copolymer PS-DVB ^a	2,10	HN(CH ₃) ₂ in EtOH ^b	2,04
2	Copolymer PS-DVB ^a	2,10	N(CH ₃) ₃ in Wasser ^c	2,24
3	Copolymer PS-DVB ^a	2,10	N(CH ₃) ₃ in EtOH ^c	2,23
4	Copolymer PS-DVB ^a	4,30	N(CH ₃) ₃ in Wasser ^b	2,53
5	Copolymer PS-DVB ^a	4,30	HN(CH ₃) ₂ in EtOH ^c	2,03
6	Amberlite XAD 16	4,69	HN(CH ₃) ₂ in EtOH ^b	2,08
7	Amberlite XAD 16	4,69	N(CH ₃) ₃ in Wasser ^c	2,10

^{a)} 2 % DVB-Anteil, ^{b)} Reaktionsdauer 72 h bei 150 U min⁻¹, ^{c)} Reaktionsdauer 93 h bei 180 U min⁻¹

Tab. 5-7: Elementaranalysen getrockneter aminomethylierter PS-DVB-Harze

Ansatz	Funktionalisierung	C [%]	H [%]	N [%]	Rest [%]
1	-CH ₂ N(CH ₃) ₂ ^a	87,92	7,98	2,51	1,59
2	-CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ^{-a}	77,76	7,96	2,17	12,12
3	-CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ^{-a}	77,85	7,96	2,11	12,07
4	-CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ^{-a}	82,49	8,43	3,98	4,10
5	-CH ₂ N(CH ₃) ₂ ^a	83,14	8,48	5,22	3,16
6	-CH ₂ N(CH ₃) ₂ ^b	77,61	7,65	2,03	12,71
7	-CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ^{-b}	72,52	7,40	1,18	18,91

^{a)} Copolymer PS-DVB (2 %), ^{b)} Amberlite XAD 16

Tab. 5-8: Berechnung des Funktionalisierungsgrades getrockneter aminomethylierter Adsorbentien aus der Elementaranalyse (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 3)

Ansatz	Funktionalisierung	mmol Amin g ⁻¹ Polymer	FG
1	-CH ₂ N(CH ₃) ₂ ^a	1,79	0,21
2	-CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ^{-a}	1,55	0,19
3	-CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ^{-a}	1,51	0,19
4	-CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ^{-a}	3,01	0,46
5	-CH ₂ N(CH ₃) ₂ ^a	3,73	0,49
6	-CH ₂ N(CH ₃) ₂ ^b	1,45	0,16
7	-CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ^{-b}	0,84	0,10

^{a)} Copolymer PS-DVB (2 %), ^{b)} Amberlite XAD 16

5.4 Sulfonierung von PS-DVB-Harzen

Tab. 5-9: Gravimetrische Berechnung des Funktionalisierungsgrades getrockneter sulfonierter Adsorbentien (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 1)

Ansatz	Adsorbens	Bedingungen		Ausbeute [g]	mmol -SO ₃ H g ⁻¹ Polymer	FG
		[°C]	[h]			
1	Amberlite XAD 16	22	0,33	4,85	2,19	0,28
2	Amberlite XAD 16	50	1,5	5,02	2,54	0,33
3	Amberlite XAD 16	90	2	5,80	3,87	0,59
4	Amberlite XAD 16	90	24	6,19	4,42	0,71
5	Amberlite XAD 16	110	24	6,26	4,51	0,74
6	Amberlite XAD 16	115	24	6,30	4,56	0,75
7	Lewatit OC 1062	90	2	5,37	3,36	0,48

Tab. 5-10: Berechnung des Funktionalisierungsgrades getrockneter sulfonierter Adsorbentien durch Titration (s. Abschnitt 4.2.1.7.7)

Ansatz	Adsorbens	mmol -SO ₃ H g ⁻¹ Polymer	FG
1	Amberlite XAD 16	2,10	0,26
2	Amberlite XAD 16	2,41	0,32
3	Amberlite XAD 16	3,64	0,54
4	Amberlite XAD 16	4,19	0,66
5	Amberlite XAD 16	4,21	0,66
6	Amberlite XAD 16	4,29	0,68
7	Lewatit OC 1062	3,18	0,44

Tab. 5-11: Elementaranalysen getrockneter sulfonierter Adsorbentien

Ansatz	Adsorbens	C [%]	H [%]	N [%]	Rest [%]	SO₃ [%]
1	Amberlite XAD 16	74,14	7,02	0,00	18,84	18,04
2	Amberlite XAD 16	71,25	7,04	0,00	21,71	20,91
3	Amberlite XAD 16	61,04	6,54	0,00	32,42	31,62
4	Amberlite XAD 16	52,36	5,47	0,00	41,90	41,80
5	Amberlite XAD 16	50,83	5,83	0,00	43,34	42,54
6	Amberlite XAD 16	55,77	6,54	0,00	37,69	36,89
7	Lewatit OC 1062	64,69	6,63	0,00	28,68	27,93

Tab. 5-12: Berechnung des Funktionalisierungsgrades getrockneter sulfonierter Adsorbentien aus der Elementaranalyse (s. Abschnitt 4.2.1.2, Variante 3)

Ansatz	Adsorbens	mmol -SO₃H g⁻¹ Polymer	FG
1	Amberlite XAD 16	2,25	0,29
2	Amberlite XAD 16	2,61	0,34
3	Amberlite XAD 16	3,95	0,60
4 ^a	Amberlite XAD 16	4,10	0,73
5 ^a	Amberlite XAD 16	4,17	0,76
6	Amberlite XAD 16	4,61	0,76
7	Lewatit OC 1062	3,49	0,50

^{a)} mit Gegenion Natrium bestimmt

5.5 Darstellung polystyren-gebundener Aminosäuren

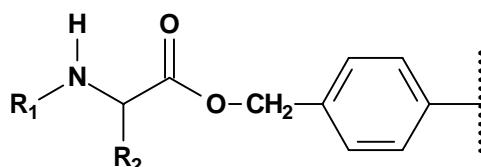


Abb. 5-1: Allgemeine Struktur polystyren-gebundener Aminosäuren

Tab. 5-13: Elementaranalysen polystyren-gebundener Aminosäuren

Edukt ^a	R ₁	R ₂	C	H	N	Rest
			[%]	[%]	[%]	[%]
a	-BOC ^b	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	73,23	8,20	3,12	15,45
a	-H	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	76,96	8,29	3,90	10,85
b	-BOC ^b	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	78,90	7,92	2,00	11,18
b	-H	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	82,14	7,96	2,32	7,58
a	-BOC ^b	-CH ₂ -Imidazol-DNP ^c	63,00	5,43	9,87	21,70
a	-BOC ^a	-CH ₂ -Imidazol	68,37	6,60	7,42	17,61
a	-H	-CH ₂ -Imidazol	69,03	6,33	8,56	16,08
b	-BOC ^b	-CH ₂ -Imidazol-DNP ^c	71,18	5,98	7,12	15,72
b	-BOC ^b	-CH ₂ -Imidazol	76,79	7,01	5,24	10,96
b	-H	-CH ₂ -Imidazol	79,16	6,85	5,44	8,55
a	-BOC ^b	-CH(CH ₃)OC(CH ₃) ₃	71,59	8,24	2,82	17,35
a	-H	-CH(CH ₃)OH	71,34	7,34	3,96	17,36
b	-BOC ^b	-CH(CH ₃)OC(CH ₃) ₃	77,27	8,06	1,92	12,75
b	-H	-CH(CH ₃)OH	79,00	7,50	2,43	11,07
a	-BOC ^b	-CH ₂ COOCH ₃	68,80	7,03	2,86	21,40
a	-BOC ^b	-CH ₂ COOH	68,64	6,97	2,83	21,56
a	-H	-CH ₂ COOH	69,84	6,82	3,47	19,87
b	-BOC ^b	-CH ₂ COOCH ₃	76,05	7,12	1,89	14,94
b	-BOC ^b	-CH ₂ COOH	76,18	7,15	1,87	14,80
b	-H	-CH ₂ COOH	78,52	6,96	2,10	12,42

^{a)} a: PS-DVB-Copolymer mit 4,30 mmol CH₂Cl g⁻¹ Polymer

b: PS-DVB-Copolymer mit 2,10 mmol CH₂Cl g⁻¹ Polymer

^{b)} BOC = *tert.*-Butyloxycarbonyl, ^{c)} DNP = 2,4-Dinitrophenyl

5.6 Adsorption von Aromastoffen

5.6.1 Adsorption aus wässriger Lösung

Tab. 5-14: Wiederfindung von Aromastoffen bei Gemischadsorption an polystyrengebundene Aminosäuren und Vergleichsmaterialien (500 mg Adsorbens; 25 mL Wasser; 0,1 mmol je Aromastoff)

Funktionalität X	mmol X g ⁻¹ Polymer	FG	Wiederfindung	(2E)-Hexenal [%]	2-Isobutylthiazol [%]	1-Octen-3-ol [%]	Furaneol [%]	Vanillin [%]
Blindwert			Überstand	65,6	94,7	90,3	56,4	98,9
XAD 16			Desorbat	70,2	99,8	88,0	23,8	100,2
			Überstand	9,6	0,4	0,4	25,6	0,0
-SO ₃ Na ^a	4,51	0,74	Desorbat	5,4	12,3	6,1	2,0	23,0
			Überstand	51,0	72,3	73,7	49,9	51,3
-CH ₂ -Cl ^b	4,30	0,56	Desorbat	23,7	10,3	5,0	0,0	23,0
			Überstand	36,8	75,4	75,9	51,2	85,4
-CH ₂ -Asp ^b	2,48	0,40	Desorbat	0,8	47,2	50,9	1,4	12,0
			Überstand	4,4	37,1	32,9	27,7	33,2
-CH ₂ -His ^b	2,04	0,32	Desorbat	2,4	41,9	42,5	4,0	14,4
			Überstand	3,6	38,4	30,0	37,8	35,8
-CH ₂ -Ile ^b	2,60	0,43	Desorbat	1,2	17,4	20,6	0,0	1,6
			Überstand	30,6	73,6	68,6	53,9	92,1
-CH ₂ -Thr ^b	2,68	0,43	Desorbat	0,3	64,3	59,6	4,9	23,4
			Überstand	3,2	15,3	15,3	25,6	16,7

^{a)} Amberlite XAD 16, ^{b)} PS-DVB Copolymer (2 % DVB)

Tab. 5-15: Wiederfindung von Aromastoffen bei Gemischadsorption an polystyren-gebundene Aminosäuren und Vergleichsmaterialien (250 mg Adsorbens; 25 mL Wasser; 0,1 mmol je Aromastoff)

Funktionalität X	mmol X g ⁻¹ Polymer	FG	Wiederfindung	(2E)-Hexenal [%]	2-Isobutylthiazol [%]	1-Octen-3-ol [%]	Furaneol [%]	Vanillin [%]
Blindwert			Überstand	65,6	94,7	90,3	56,4	98,9
XAD 16			Desorbat	50,9	89,3	79,0	7,9	95,4
			Überstand	19,3	2,4	3,1	48,2	0,0
-SO ₃ Na ^a	4,51	0,74	Desorbat	3,0	7,6	3,3	0,8	11,5
			Überstand	57,1	82,2	84,7	52,6	79,4
-CH ₂ -Cl ^b	2,10	0,24	Desorbat	7,5	1,7	1,0	0,0	0,0
			Überstand	54,9	88,7	86,4	54,6	96,4
-CH ₂ -Asp ^b	1,51	0,20	Desorbat	0,9	24,4	32,8	0,8	3,8
			Überstand	26,3	67,9	53,5	41,4	66,4
-CH ₂ -His ^b	1,30	0,17	Desorbat	1,8	19,8	26,8	1,9	4,3
			Überstand	24,2	63,7	56,7	49,6	67,5
-CH ₂ -Ile ^b	1,57	0,21	Desorbat	1,1	14,6	18,7	0,4	0,8
			Überstand	51,8	77,4	70,1	55,2	89,6
-CH ₂ -Thr ^b	1,66	0,22	Desorbat	1,0	29,5	35,0	0,3	4,0
			Überstand	22,8	52,2	47,2	39,6	42,3

^{a)} Amberlite XAD 16, ^{b)} PS-DVB Copolymer (2 % DVB)

5.6.2 Adsorption aus Dichlormethan

Tab. 5-16: Wiederfindung von Aromastoffen bei Gemischadsorption an polystyren-gebundene Aminosäuren und Vergleichsmaterialien (500 mg Adsorbens; 25 mL Dichlormethan; 0,1 mmol je Aromastoff)

Funktionalität X	mmol X g ⁻¹ Polymer	FG	Wiederfindung	(2E)-Hexenal [%]	2-Isobutylthiazol [%]	1-Octen-3-ol [%]	Furaneol [%]	Vanillin [%]
Blindwert			Überstand	87,4	99,1	97,1	76,4	99,6
-SO ₃ Na ^a	4,51	0,74	Desorbat	2,7	5,9	4,1	35,4	21,7
			Überstand	84,4	92,4	92,9	27,2	75,2
-CH ₂ -Cl ^b	4,30	0,56	Desorbat	4,1	2,4	1,6	4,1	0,2
			Überstand	83,1	92,8	91,2	69,8	91,5
-CH ₂ -Asp ^b	2,48	0,40	Desorbat	13,4	1,4	2,1	6,8	1,4
			Überstand	20,8	96,3	93,9	55,1	63,0
-CH ₂ -His ^b	2,04	0,32	Desorbat	17,6	2,7	2,7	12,4	3,2
			Überstand	2,7	95,0	93,2	46,5	63,1
-CH ₂ -Ile ^b	2,60	0,43	Desorbat	14,3	2,0	3,2	9,7	7,1
			Überstand	7,3	94,3	88,4	58,0	60,3
-CH ₂ -Thr ^b	2,68	0,43	Desorbat	6,7	1,1	4,2	10,8	8,6
			Überstand	6,2	97,2	94,7	58,3	67,4

^{a)} Amberlite XAD 16, ^{b)} PS-DVB Copolymer (2 % DVB)

Tab. 5-17: Wiederfindung von Aromastoffen bei Gemischadsorption an polystyren-gebundene Aminosäuren und Vergleichsmaterialien (250 mg Adsorbens; 25 mL Dichlormethan; 0,1 mmol je Aromastoff)

Funktionalität X	mmol X g ⁻¹ Polymer	FG	Wiederfindung	(2E)-Hexenal [%]	2-Isobutylthiazol [%]	1-Octen-3-ol [%]	Furaneol [%]	Vanillin [%]
Blindwert			Überstand	87,4	99,1	97,1	76,4	99,6
-SO ₃ Na ^a	4,51	0,74	Desorbat	1,5	4,0	1,6	24,8	10,8
			Überstand	85,7	94,3	95,2	38,5	87,9
-CH ₂ -Cl ^b	2,10	0,24	Desorbat	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0
			Überstand	84,9	93,7	92,3	69,7	94,6
-CH ₂ -Asp ^b	1,51	0,20	Desorbat	0,3	1,0	1,1	2,9	0,3
			Überstand	30,1	98,6	95,2	61,0	74,1
-CH ₂ -His ^b	1,30	0,17	Desorbat	0,4	0,7	0,9	6,3	0,9
			Überstand	11,2	97,1	94,9	51,1	75,3
-CH ₂ -Ile ^b	1,57	0,21	Desorbat	0,3	1,7	1,8	4,6	0,0
			Überstand	13,7	95,2	91,7	62,1	72,3
-CH ₂ -Thr ^b	1,66	0,22	Desorbat	0,2	1,8	1,8	4,7	0,4
			Überstand	14,2	99,4	97,8	75,0	77,4

a) Amberlite XAD 16, ^{b)} PS-DVB Copolymer (2 % DVB)

6 Literatur

- [1] Kroschwitz, J. I.: *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology*, 4th edition, vol. 1, John Wiley & Sons, New York (1991), S. 493.
- [2] Sakodynski, K. I.: New Data on M. S. Tswett's life and work, *Journal of Chromatography A* **220** (1981), S. 1-28.
- [3] Richter, E.: Die Abscheidung von polychlorierten Dioxinen und Furanen aus Abgasen mit Aktivkohleverfahren, *Chem. Ing. Tech.* **64** (1991), Nr. 2, S. 125-136.
- [4] Gloxhuber, C.; Künstler, K.: *Anionic surfactants: biochemistry, toxicology, dermatology*, Dekker, New York (1992), S. 298.
- [5] Krska, R.: Analytik von Fusarium-Mykotoxinen in Europa, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **47** (1999), Nr. 5, S. 554.
- [6] Burdach, K. J.: *Geschmack und Geruch*, Verlag Hans Huber, Bern (1988), S. 17.
- [7] Feron, G.; Bonnarme, P.; Durand, A.: Prospects for the microbial production of food flavours, *Trends Food Sci. Technol.* **7** (1996), S. 285-293.
- [8] Krings, U., Berger, R. G.: Biotechnological production of flavours and fragrances, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **49** (1998), S. 1-8.
- [9] Persönliche Mitteilung Dr. U.-J. Salzer, Haarmann & Reimer GmbH, Holzminden.
- [10] Krings, U.; Kelch, M.; Berger, R.G.: Adsorbents for the recovery of aroma compounds in fermentation processes, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **58** (1993), S. 293-299.
- [11] Sherrington, D. C.: Preparation, functionalisation, and characteristics of polymer supports. In: Hodge, P.; Sherrington, D. C.: *Polymer-supported reactions in organic synthesis*, John Wiley & Sons Ltd., New York (1980), S. 1-82.
- [12] Liska, I.; Krupcik, J.; Leclercq, P.A.: The use of solid sorbents for direct accumulation of organic compounds from water matrices - A review of solid-phase-extraction techniques, *J. High. Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **12** (1989), S. 577-590.
- [13] Junk, G. A.; Richard, J. J.; Grieser, M. D.; Witiak, D.; Witiak, J. L.; Arguello, M. D.; Vick, R.; Svec, H. J.; Fritz, J. S.; Calder, G. V.: Use of macroreticular resin in the analysis of water for trace organic contaminants, *Journal of Chromatography* **99** (1974), S. 745-762.
- [14] Hodge, P.: Organic reactions using polymer-supported catalysts, reagents or substrates. In: Sherrington, D. C.; Hodge, D. C.: *Syntheses and separations using functional polymers*, John Wiley & Sons Ltd., New York (1988), S. 43-122.

- [15] Relles, H. M.; Schluenz, R. W.: Chemical Transformations with regenerable, polymer-supported trisubstituted phosphine dichlorides. The efficacious incorporation of phosphorus reagents on polymer supports, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974), Nr. 20, S. 6469-6475.
- [16] MacDonald, A. A.; Dewitt, S. H.; Ghosh, S.; Hogan, E. M.; Kieras, L.; Czarnik, A. W.; Ramage, R.: The impact of polystyrene resins in solid-phase organic synthesis, *Molecular Diversity* **1** (1995), S. 183-186.
- [17] Farall, M. J.; Fréchet, J. M. J.: Bromination and Lithiation: Two important steps in the functionalisation of polystyrene resins, *J. Org. Chem.* **41** (1976), S. 3877-3882.
- [18] Technische Produktinformation „Lewatit VP OC 1064“ und „Lewatit EP 63“: Bayer AG, Leverkusen (1996).
- [19] Krings, U.: Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von Aromastoffen aus dem Kulturmedium von Bioreaktoren durch kontinuierliche Festphasenextraktion, *Dissertation, Universität Hannover, 1993*.
- [20] Masqué, N.; Galia, M.; Marcé, R. M.; Borull, F.: Solid-phase extraction of phenols and pesticides in water with a modified polymeric resin, *Analyst* **122** (1997), S. 425-428.
- [21] Fréchet, J. M.; Schuerch, C.: Solid-phase synthesis of oligosaccharides. I. Preparation of the solid support. Poly[*p*-(1-propen-3-ol-1-yl)styrene], *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971), Nr. 2, S. 492-496.
- [22] Fréchet, J. M. J.; Farall, M. J.: Functionalization of crosslinked polystyrene resins by chemical modification: A review. In: Labana, S. S.: *Chemistry and properties of cross-linked polymers*, Academic Press, New York (1977), S. 59-83.
- [23] Dumont, P. J.; Fritz, J. S.: Effect of resin sulfonation on the retention of polar organic compounds in solid-Phase extraction, *J. Chromatogr. A* **691** (1995), S. 123-131.
- [24] McKillop, A.; Bromley, D.; Taylor, E. C.; Thallium in organic synthesis. XXV. Electrophilic aromatic bromination using bromine and Thallium(III)acetate, *J. Org. Chem.* **37** (1972), Nr. 1, S. 88-92.
- [25] Camps, F.; Castells, J.; Fernando, M. J.; Font, J.: Organic syntheses with functionalized polymers: I. preparation of polymeric substrates and alkylation of esters. *Tetrahedron Lett.* (1971), S. 1713-1714.
- [26] Heitz, W.; Michels, R.: *Makromol. Chem.* **148** (1971), S. 9-18.
- [27] Fyles, T. M.; Leznoff, C. C.: The use of polymer supports in organic synthesis. V. The preparation of monoacetals of symmetrical diols, *Can. J. Chem.* **54** (1976), S. 935-942.

- [28] Bott, J. R.; Dillingham, K. A.; Thorpe, F. G.; Gatica, C.: Chemical modification via lithiation of polymers prepared from acenaphthylene: comparisons with lithiations of polystyrene, *Reactive & Functional Polymers* **26** (1995), 95-103.
- [29] Sano, S.; Tokunaga, R.; Kun, K. A.: Solid-phase method for peptide synthesis using macroreticular copolymers, *Biochim. et Biophys. Acta* **244** (1971), S. 201-205.
- [30] Elschenbroich, C.; Salzer, A.: *Organometalchemie*, Teubner Verlag Stuttgart (1988), S. 28.
- [31] Fritz, J. S.; Dumont, P. J.; Schmidt, L. W.: Methods and materials for solid-phase extraction, *J. Chromatogr. A* **691** (1995), S. 133-140.
- [32] Harrison, C. R.; Hodge, P.; Kemp, J.; Perry, G. M.: Introduction of carboxyl groups into crosslinked polystyrene, *Makromol. Chem.* **176** (1975), S. 267-274.
- [33] Sparrow, J. T.: An improved procedure for the chloromethylation of polystyrene-divinylbenzene, *Tetrahedron Letters* **52** (1975), S. 4637-4638.
- [34] Itsuno, S.; Uchikoshi, K.; Ito, K.: Novel method for halomethylation of cross-linked polystyrenes *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990), S. 8187-8188.
- [35] Ford, W. T.; Yacoub, A.: A ¹³C-NMR method to determine the origin of cross-linked chloromethyl polystyrenes used in polymer-supported synthesis, *J. Org. Chem.* **46** (1981), S. 819-821.
- [36] Crivillo, J. V.: Nitrations and oxidations with inorganic nitrate salts in trifluoroacetic anhydride, *J. Org. Chem.* **46** (1981), S. 3056-3060.
- [37] Sun, J. J.; Fritz, J. S.: Chemically modified polymeric resins for high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* **522** (1990), S. 95-105.
- [38] Hodge, P.; Hunt, B.J.; Shakhshier, I. H.: Preparation of cross-linked polymers using acenaphthylene and the chemical modification of these polymers, *Polymer* **26** (1985), S. 1701-1707.
- [39] Park, B.-D.; Lee, H.-I.; Ryoo, S.-J.; Lee, Y.-S.: Convenient method for preparing polystyrene having β -hydroxy group: Its application to the synthesis of polyethylene glycol-grafted polystyrene resin, *Tetrahedron Lett.* **38** (1997), Nr. 4, S. 591-594.
- [40] Dorfner, K.: *Ion Exchangers*, de Gruyter, Berlin (1991), S. 37.
- [41] Regen, S. L.: Motion of molecules within solvent channels of polystyrene matrices, *Macromolecules* **8** (1975), Nr. 5, S. 689-690.
- [42] Regen, S. L.: Influence of solvent on the mobility of molecules covalently bound to polystyrene matrices, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974), Nr. 16, S. 5275-5276.
- [43] Darling, G. D.; Fréchet, J. m. J.: Chemical modification of polystyrene resins. Approaches to the binding of reactive functionalities through a dimethylene spacer, *J. Org. Chem.* **51** (1986), S. 2270-2276.

- [44] Stranix, B. R.; Gao, J. P.; Barghi, R.; Salha, J.; Darling, G. D.: Functional polymers from (vinyl)polystyrene. Short routes to binding functional groups to polystyrene resin through a dimethylene spacer: bromine, sulfur, phosphorus, silicon, hydrogen, boron, and oxygen, *J. Org. Chem.* **62** (1997), 8987-8993.
- [45] Tomoi, M.; Kori, N.; Kakiuchi, H.: Phase-transfer catalytic activity of phosphonium salts bound to microporous polystyrene resins by long spacer chains, *Makromol. Chem.* **187** (1986), S. 2753-2761.
- [46] Luis, S. V.; Burguete, M. I.; Altava, B.: A novel method for the functionalization of polystyrene resins through long aliphatic spacers, *Reactive & Functional Polymers* **26** (1995), S. 75-83.
- [47] Itsuno, S.; Wakasugi, T.; Ito, K.: Preparation of polymer-supported amino acid, *Polym. Bull.* **20** (1988), S. 435-441.
- [48] Stranix, B. R.; Darling, G. D.: Functional polymers from (vinyl)polystyrene. Enzyme immobilization through a cysteinyl-S-ethyl spacer, *Biotechnology Techniques* **9** (1995), Nr. 2, S. 75-80.
- [49] Nishikaji, T.; Kuniwa, H.: Poly(α -amino acid)-immobilized polymer adsorbents for optical resolution. I. Synthesis, characterization, and evaluation of poly(L-glutamic acid) derivatives-immobilized polymer adsorbents, *J. Polym. Sci. A* **25** (1987), S. 2689-2698.
- [50] Ohloff, G.: *Scent and fragrances – the fascination of odors and their chemical perspectives*, Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [51] Singer, M. S.; Shepherd, G. M.: Toward a rational Structure-Function Analysis of Odour Molecules: The Olfactory Receptor TM4 Domain. In: Swift, K. A. D.: *Flavours and Fragrances*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1997), S. 3-10.
- [52] Jakubke, H.-D.: *Peptide: Chemie und Biologie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1996).
- [53] Gisin, B.F.: The preparation of Merrifield-resins through total esterification with cesium salts, *Helv. Chim. Acta* **56** (1973), Nr. 142, S. 1476-1482.
- [54] Chillemi, F., Merrifield, R. B.: Use of N^{im}-Dinitrophenylhistidine in the solid-phase synthesis of the tricosapeptides 124-126 of human hemoglobin β chain, *Biochemistry* **8** (1969), S. 4344-4346.
- [55] Uhmann, R.; Bayer, E.: Synthese eines geschützten Hexadecapeptides der Myoglobin-Sequenz 58-73, *Liebigs Ann. Chem.* (1974), S. 1955-1964.
- [56] Krings, U.; Berger, R. G.: Porous Polymers for fixed bed adsorption of aroma compounds in fermentation processes, *Biotechnol. Tech.* **9** (1995), 19-24.

- [57] Sun, J. J.; Fritz, J. S.: Chemically modified polymeric resins for solid-phase extraction, *J. Chromatogr. A* **590** (1992), S. 197-202.
- [58] Ermen, W. F.: *Chemistry of the monoterpenes – An encyclopedic handbook, part A*, Dekker, New York (1985), S. 61-63, 627-629, 637-643.
- [59] Weidenhammer, D. J.; Macias, A. F.; Fischer, H. N.; Williamson, B. G.: Just how insoluble are monoterpenes? *J. Chem. Ecol.* **19** (1993), S. 1799-1807.
- [60] Schmidt, C.; Steinbrecher, R.; Ziegler, H.: Partition coefficient of plant cuticles for monoterpenes, *Trees* **6** (1992), S. 32-36.
- [61] Massaldi, H. A.; King, C. J.: Simple technique to determine solubilities of sparingly soluble organics: solubility and activity coefficients of *d*-limonene, *n*-butylbenzene and *n*-hexyl acetate in water and sucrose solutions, *J. Chem. Eng. Data* **18** (1973), S. 393-397.
- [62] Fichan, I.; Larroche, C.; Gros, J. B.: Water solubility, vapor pressure, and activity coefficients of terpenes and terpenoids, *J. Chem. Eng. Data* **44** (1999), S. 56-62.
- [63] Myrdal, P. B.; Manka, A. M.; Yalkowsky, S. H.: Aquafac 3: Aqueous functional group activity coefficients; application to the estimation of aqueous solubility, *Chemosphere* **30** (1995), S. 1619-1637.
- [64] Kümmel, R.; Worch, E.: *Adsorption aus wässrigen Lösungen*, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990.
- [65] Kunin, R.: Polymeric adsorbents for treatment of waste effluents, *Polymer Engineering and Science* **17** (1977), Nr. 1, S. 59-62.
- [66] Unger, K.: Hohlraumstruktur poröser Adsorbentien, *Angew. Chem.* **84** (1972), Nr. 8, S. 331-343.
- [67] Wulff, G.: Molekulares Prägen (Imprinting) in vernetzten Materialien mit Hilfe von Matrizenmolekülen – auf dem Weg zu künstlichen Antikörpern, *Angew. Chem.* **107** (1995), S. 1958-1979.
- [68] Mosbach, K.; Ramström, O.: The emerging technique of molecular imprinting and its future impact on biotechnology, *Biotechnology* **14** (1996), S. 163-170.
- [69] Tsakagoshi, K.; Yu, K. Y.; Maeda, Takagi, M.; Miyajima, T.: Surface Imprinting. Characterization of a latex resin and the origin of the imprinting effect, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68** (1995), Nr. 11, S. 3095-3103.
- [70] Reichardt, C.: Solvatochromic Dyes as solvent polarity indicators, *Chem. Rev.* **94** (1994), S. 2319-2358.
- [71] Michels, J. J.; Dorsey, J. G.: Examination of the surface polarity of χ -type alumina using ET-30 solvatochromism, *Langmuir* **6** (1990), S. 414-419.

- [72] Spange, S.; Reuter, A.; Schramm, A.; Reichardt, C.: Comparison of the polarity of solid acids with the polarity of weak acids in solution, *Org. React. (Tartu)* **29** (1995), S. 91-92.
- [73] Schwanbeck, J.; Koch, V.; Kubeczka, K.-H.: HPLC-Trennungen von ätherischen Ölen an chemisch gebundenen stationären Phasen. In: Kubeczka, K.-H.: *Ätherische Öle*. Thieme-Verlag, Stuttgart (1982), S. 70-81.
- [74] Scheffer, J. J. C.; Baerheim Svendsen, A.: Analyse ätherischer Öle mittels kombinierter Gaschromatographie-Säulenchromatographie unter besonderer Berücksichtigung der sauerstoffhaltigen Monoterpene des Dillöls. In: Kubeczka, K.-H.: *Vorkommen und Analytik ätherische Öle*, Thieme-Verlag, Stuttgart (1979), S. 77-87.
- [75] Brockmann, H.; Schodder, H.: Aluminiumoxyd mit abgestuftem Adsorptionsvermögen zur chromatographischen Adsorption, *Chem. Ber.* **74**, (1941), Nr.1, S. 73-78.
- [76] G. A. Junk: synthetic polymers for accumulating organic compounds from water. In: Suffet, I. H.; Malayiandi, M.: *Organic pollutants in water*, ACS Symp. No. 214, Washington D.C. (1987), S. 201-214.
- [77] <http://esc-plaza.syrres.com/interkow/kowdemo.htm>
- [78] Leffingwell, J. C.; Leffingwell, D.: GRAS flavor chemicals – detection thresholds, *Perfum. Flavor.* **16** (1991), Nr. 1, S. 1-19.
- [79] Zabetakis, I.; Gramshaw, J. W.; Robinson, D. S.: 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-2H-furan-3-one and its derivatives: analysis, synthesis and biosynthesis – a review, *Food Chemistry* **65** (1999), S. 139-151.
- [80] Belitz, H.-D.; Grosch, W.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Springer-Verlag Berlin (1992).
- [81] Devon, T. K.; Scott, A. I.: *Handbook of naturally occurring compounds*, Vol. 4, Academic Press, New York (1972), S. 3-54.
- [82] Bauer, K.; Garbe, D.; Surburg, H.: *Common fragrances and flavor materials – preparation, properties and uses*, 3. Aufl., Wiley-VCH-Verlag, Weinheim (1997).
- [83] Van der Werf, M. J.; De Bont, J. A. M.; Leak, D. J.: Opportunities in microbial biotransformation of monoterpenes. In: Berger, R. G.: *Advances in biochemical engineering biotechnology 55: Biotechnology of aroma compounds*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1996), S. 147-177.
- [84] Banerjee, A. K.; Acevedo, J. C.; Canudas-Gonzalez, N.: The utility of podocarpic acid in the synthesis of naturally occurring terpenes, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **99** (1990), Nr.1, S. 9-28.
- [85] Aromenverordnung vom 22.12.1981 (Bundesgesetzblatt I S. 1625, 1676) in der Fassung der Änderungsverordnung vom 20.12.1993 (Bundesgesetzblatt I S. 2304).

- [86] Blenford, D. E.: Why natural? In: SCI Food Commodities and Ingredients group symposium, use of natural flavours and colours in food products, *J. Sci. Food Agric.* **64** (1994), S. 393-395.
- [87] Seitz, E. W.: Fermentation production of pyrazines and terpenoids for flavors and fragrances. In: Gabelman, A.: *Bioprocess production of flavor, fragrance, and color ingredients*. Wiley, New York (1994), S. 95-134.
- [88] Breheret, S.; Talou, T.; Rapior, S.; Bessière, J.-M.: Monoterpenes in the aromas of fresh wild mushrooms (Basidiomycetes), *J. Agric. Food. Chem.* **45** (1997), S. 831-836.
- [89] McCaskill, D.; Croteau, R.: Prospects for the bioengineering of isoprenoid biosynthesis. In: Berger, R. G.: *Advances in biochemical engineering biotechnology 55: Biotechnology of aroma compounds*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1996), S. 107-146.
- [90] Busmann, D.; Berger, R. G.: Conversion of myrcene by submerged cultured basidiomycetes, *J. Biotechnol.* **39** (1994), S. 39-43.
- [91] van Dyk, M. S.; van Rensburg, E.; Moleleki, N.: Hydroxylation of (+)-limonene, (-)- α -pinene and (-)- β -pinene by a *Hormonema* Sp., *Biotechnology Letters* **20** (1998), Nr. 4, S. 431-436.
- [92] Onken, J.: Biotechnologie lipophiler Substrate in wässrigen Systemen: Terpententransformationen durch Basidiomyceten als Modell, *Dissertation, Universität Hannover, 1998*.
- [93] Speelmans, G.; Bijlsma, A.; Eggink, G.: Efficient limonene bioconversion to high concentrations of a single product, perillic acid, by a solvent-resistant *Pseudomonas putida* strain, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **50** (1998), Nr. 5, S. 538-544.
- [94] Onken, J.; Berger, R. G.: Effects of R-(+)-limonene on submerged cultures of the terpene transforming basidiomycete *Pleurotus sapidus*, *J. Biotechnol.* **69** (1999), S. 163-168.
- [95] Berger, R. G.; de Bont, J.; Eggink, G.; da Fonseca, M. M.; Gehrke, M.; Gros, J.-B.; van Keulen, F.; Krings, U.; Larroche, C.; Leak, D. J., van der Werf, M.: Biotransformations in the flavour industry, In: Swift, K. A. D.: *Current Topics in Flavours and Fragrances*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht (1999), S. 139-170.
- [96] Freeman, A.; Woodley, J. M.; Lilly, M. D.: In situ product removal as a tool for bioprocessing, *Bio/Technology* **11** (1993), S. 1007-1012.
- [97] Coulibaly, K.; Jeon, I. J.: An overview of solid-phase extraction of food flavor compounds and chemical residues, *Food Rev. Int.* **12** (1996), Nr. 1, S. 131-151.

- [98] Krings, U.; Gehrke, M.; Latza, E.; Berger, R. G.: Flavour separation by adsorption, *Proc. 9th Weurman Congress, Freising, in press.*
- [99] Belin, J. M.; Bensoussan, M.; Serrano-Carreón, L.: Microbial biosynthesis for the production of food flavours, *Trends in food science & technology* **3** (1992), S. 11-14.
- [100] Klingenberg, A.; Hanssen, H.-P.: Enhanced production of volatile flavour compounds from yeasts by adsorber techniques. I. Model investigations, *Chem. Biochem. Eng. Q* **2** (1988), Nr. 4, S. 222-224.
- [101] Stentelaire, C.; Lesage-Meessen, L.; Delattre, M.; Haon, M.; Sigoillot, J. C.; Ceccaldi, B. C.; Asther, M.: Short communication: By-passing of unwanted vanillyl alcohol formation using selective adsorbents to improve vanillin production with *Phanerochaete chrysosporium*, *World J. Microbiol. Biotechnol.* **14** (1998), S.285-287.
- [102] Kwon, I. C.; Yoo, Y. J.; Lee, J. H.; Hyun, J. O.: Enhancement of taxol production by in situ recovery of product, *Process Biochemistry* **33** (1998), Nr. 7, S. 701-707.
- [103] Kühne, B.; Sprecher, E.: Enhancement of the production of fungal volatiles employing different adsorbents, *Flav. Fragr. J.* **4** (1989), S. 77-79.
- [104] Schindler, J.: Terpenoids by microbial fermentation, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **21** (1982), S. 537-539.
- [105] Souchon, I.; Spinnler, H. E.; Dufosse, L.; Voilley, A.: Trapping of γ -decalactone by adsorption on hydrophobic sorbents: application to the bioconversion of methyl ricinoleate by the yeast *Sporidiobolus salmonicolor*, *Biotechnology Techniques* **12** (2) (1998), S. 109-113.
- [106] Masqué, N.; Galia, M.; Marcé, R. M.; Borull, F.: Chemically modified polymeric resin used as sorbent in a solid-phase extraction process to determine phenolic compounds in water, *J. Chromatogr. A* **771** (1997), S. 55-61.
- [107] Schmidt, L. W.; Sun, J. J.; Fritz, J. S.; Hagen, D. F.; Markell, C. G.: Methods and materials for solid-phase extraction of phenols using membranes loaded with modified polymeric resins, *J. Chromatogr. A* **641** (1993), S. 57-61.
- [108] Eder, K.; Buchmeister, M. R.; Bonn, G. K.: New cation-exchange resin with high reversed-phase character for solid-phase extraction of phenols, *Journal of Chromatography A* **810** (1998), S. 43-52.
- [109] Casillas, J. L.; Addo-Yobo, F.; Kennedy, C. N.; Aracil, J.; Martínez, M.: The use of modified divinylbenzene-polystyrene resins in the separation of fermentation products. A case study utilizing amino acids and a dipeptide, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **55** (1992), S.163-169.

- [110] Klingenberg, A.; Seubert, A.: Comparison of silica-based and polymer-based cation exchangers for the ion chromatographic separation of transition metals, *J. Chromatogr. A* **640** (1993), S. 167-178.
- [111] Sevenich, G. J.; Fritz, J. S.: Effect of complexing agents on the chromatographic separation of polyvalent cations, *Journal of Chromatography A* **347** (1985), S. 147-154.
- [112] Schmidt, L.; Fritz, J. S.: Ion-exchange preconcentration and group separation of ionic and neutral organic compounds, *J. Chromatogr. A* **640** (1993), S. 145-149.
- [113] Sun, J. J.: Chemically modified polymeric resin for high performance liquid chromatography, solid-phase extraction and organic separation in LC and GC, *Thesis, Iowa State University, Ames, IA* (1991).
- [114] Chambers, T. K.; Fritz, J. S.: Effect of polystyrene-divinylbenzene resin sulfonation on solute retention in high-performance liquid chromatography, *J. Chromatography A* **797** (1998), S. 139-147.
- [115] Seubert, A.; Klingenberg, A.: Sulfoacylated macroporous polystyrene-divinylbenzene: a new type of cation exchanger for the analysis of multivalent metal cations, *J. Chromatogr. A* **782** (1997), S. 149-157.
- [116] Dumont, P. J.; Fritz, J. S.: Ion chromatographic separation of alkali metals in organic solvents, *Journal of Chromatography A* **706** (1995), S. 149-158.
- [117] Dumont, P. J.; Fritz, J. S.; Schmidt, L. W.: Cation-exchange chromatography in non-aqueous solvents, *J. Chromatogr. A* **706** (1995), S. 109-114.
- [118] Otteneder, H.; Marx, R.: Ringversuch zur Bestimmung von Glucose, Fructose, Glycerin und Ethanol in Wein mittels HPLC-Ionenaustauschchromatographie und RI-Detektion, *Vitc. Enol. Sci.* **50** (1995), Nr. 2, S. 66-70.
- [119] Ruthven, D. M.: *Encyclopedia of separation technology – Volume 1*, Wiley & Sons New York 1997; S. 94-199.
- [120] Schröder, H.; Radeke, H.: Porenstrukturuntersuchungen von Adsorberpolymeren zum Einsatz in der Abwasserreinigung, *Chem.-Ing.-Tech.* **67** (1995), S. 93-96.
- [121] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.: *Chemie der Elemente*, VCH Weinheim (1990).
- [122] Masqué, N.; Galià, M.; Marcé, R. M.; Borull, F.: Influence of chemical modification of polymeric resin on retention of polar compounds in solid-phase extraction, *Chromatographia* **50** (1999), Nr. ½, S. 21-26.
- [123] Lide, D. R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Edition, CRC Press Boca Raton 1992, S. 9-15-41.
- [124] Döscher, F.; Klein, J.; Widdecke, H.: Synthese sulfoethylierter und sulfopropylierter Sytrol-Divinylbenzol-Harze, *Makromol. Chem.* **184** (1983), S. 1585-1596.

- [125] March, J.: *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and structures*, 4th Edition, Wiley, New York (1992), S. 528.
- [126] Klein, J.; Widdecke, H.; Bothe, N.: Influence of functional group distribution on the thermal stability and catalytic activity of sulfonated styrene-divinylbenzene-copolymers, *Makromol. Chem. Suppl.* **6** (1984), S. 211-226.
- [127] Bonner, O. D.; Pruet, R. R.: Variations in the structure of sulfonic acid type cationic exchanger resins and the effect of these variations on their properties, *Z. physik. Chem. N. F.* **25** (1960), S. 75-83.
- [128] Sevenich, G. J.; Fritz, J. S.: Preparation of sulfonated gel resins for use in ion chromatography, *Reactive Polymers* **4** (1986), S. 195-203.
- [129] Siqueira-Petri, D. F.; Wenz, G.; Schunk, P.; Schimmel, T.; Bruns, M.; Dichtl, M. A.: Surface modification of thin polystyrene films, *Colloid & Polym. Sci.* **277** (1999), S. 673-679.
- [130] Thurman, E. M.; Mills, M. S.: Solid-phase extraction – Principles and practice. In: Winefordner, J. D.: *Chemical Analysis Vol. 147*, John Wiley & Sons, New York 1998.
- [131] Vailaya, A.; Horváth, C.: Retention in reversed-phase chromatography: partition or adsorption? *J. Chromatogr. A* **829** (1998), S. 1-27.
- [132] Latza, E.: Biotechnologie von Aromastoffen: Transformation von α -Pinen mit *Pseudomonas fluorescens* NCIMB 11671 und Trennverfahren mit Zeolithen, *Dissertation, Universität Hannover, 1999*.
- [133] Kipling, J. J.: *Adsorption from solutions of non-electrolytes*, Academic Press, London (1965), S.165.
- [134] Hennion, M. C.; Pichon, V.: Solid-phase extraction of polar organic pollutants from water, *Environ. Sci. Tech.* **28** (1994), S. 576A-583A.
- [135] Römpp Chemie-Lexikon
- [136] Lechner, M. D.: *D'Ans Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 4. Aufl., Springer-Verlag Berlin (1992), S.511-556.
- [137] Halverstadt, I. F.; Kumler, W. D.: Solvent polarization error and its elimination in calculating dipole moments, *J. Amer. Chem. Soc.* **64** (1942), S.2988-2992.
- [138] Aiken, G. R.; Thurman, E. M.; Malcolm, R. L.: Comparison of XAD macroporous resin for the concentration of fulvic acid from aqueous solution, *Anal. Chem.* **51** (1979), Nr. 11, S. 1799-1803.
- [139] Meylan, W. M.; Howard, P. H.: Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients, *J. Pharm. Sci.* **84** (1995), Nr.1, S. 83-92.

- [140] Xianglin, X.; Mancai, X.; Chimei, Z.; Shang, Z.: Hydrogen-bonding adsorption of macroporous crosslinked sulfonated polystyrene for caffeine, *Acta Sci. Univ. Norm. Hunan* **21** (1998), Nr. 2, S. 6-9
- [141] Kun, K. A.; Kunin, R.: Pore structure of macroreticular ion exchange resins, *J. Polymer Sci.* **B 2** (1964), S. 587-591.
- [142] Geiseler, G.: Neuere Erkenntnisse über die Natur und die Eigenschaften des Wassers, *Zeitschrift für Chemie* **18** (1978), Nr. 1, S. 1-8.
- [143] Yamasaki, T.; Sakai, M.; Kanamori, T.; Sogo, M.: Low temperature liquid chromatographic separation of oxygenated terpenes from terpene hydrocarbons, *Chromatographia* **21** (1986), Nr. 8, S. 478-479.
- [144] Koch, V.; Kubeczka, K.-H.: Dünnschicht-chromatographische Optimierung der mobilen Phase für die säulen-chromatographische Trennung oxygenierter Terpene, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **318** (1984), S. 243-244.
- [145] Nawrocki, J.: The silanol group and its role in liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* **779** (1997), S. 29-71.
- [146] Hass, K. C.; Schneider, W. F.; Curioni, A.; Andreoni, W.: The chemistry of water on alumina surfaces: reaction dynamics from first principles, *Science* **282** (1998), S. 265-268.
- [147] Koppel, I. A.; Koppel, J. B.: E_T -Parameters of aqueous solutions of some strong electrolytes, *Organic Reactivity* **21** (1984), Nr. 1 (73), S. 98-123.
- [148] Chladek, E.; Marano, R. S.: Use of silica sorbents for the sampling of priority pollutants in wastewaters, *Journal of Chromatographic Science* **22** (1984), S. 313-320.
- [149] Thyssen, K.: Determination of chloroacetanilides and chloranilines in sulphanilamides and waste water by high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A* **319** (1985), S. 99-104.
- [150] Rostad, C. E.; Pereira, W. E.; Ratcliff, S. M.: Bonded-phase extraction column isolation of organic compounds in groundwater at a hazardous waste site, *Anal. Chem.* **56** (1984), Nr. 6, S. 2856-2860.
- [151] Thurman, E. M.; Malcolm, R. L.; Aiken, G. R.: Prediction of capacity factors for aqueous organic solutes adsorbed on a porous acrylic resin, *Anal. Chem.* **50** (1978), Nr. 6, S. 775-779.
- [152] De Bont, J. A. M.: Solvent-tolerant bacteria in biocatalysis, *Trends in Biotechnol.* **6** (1998), S. 493-499.
- [153] Inoue, A.; Horikoshi, K.: A *Pseudomonas* thrives in high concentrations of toluene, *Nature* **338** (1989), S.264-266.

- [154] Schwartz, D. R.; McCoy, C. J.: Epoxidation of 1,7-Octadiene by *Pseudomonas oleovorans*: Fermentation in the presence of cyclohexane, *Appl. Environ. Microbiol.* **34** (1977), S. 47-49.
- [155] Wubbolts, M. G.; Favre-Bulle, O.; Witholt, B.: Biosynthesis of synthons in two-liquid-phase media, *Biotechnology and Bioengineering* **52** (1996), S. 301-308.
- [156] Witholt, B.; de Smet, M.-J.; Kingma, J.; van Beilen, J. B.; Kok, M.; Lageveen, R. G.; Eggink, G.: Bioconversion of aliphatic compounds by *pseudomonas oleovorans* in multiphase bioreactors: background and economic potential, *Trends in Biotechnology* **8** (1990), S. 46-52.
- [157] Furuhashi, K.: A fermentation process for the production of optically active epoxides, *Chemical Economy & Engineering Review* **18** (1986), Nr. 7/8, S. 21-26.
- [158] Lilly, M. D.; Woodley, J. M.: A structured approach to design and operation of biotransformation processes, *Journal of Industrial Microbiology* **17** (1996), S. 24-29.
- [159] Goodenough, P. W., The molecular biology of olfactory perception, *International Journal of food science and technology* **33** (1998) S. 63-77.
- [160] [http:// crepe.med.yale.edu/ORDB/HTML](http://crepe.med.yale.edu/ORDB/HTML)
- [161] Kosower, E. M.: *Molecular mechanisms for sensory signals: recognition and transformation*, Princeton University Press, New Jersey (1991), S. 98-128.
- [162] Beyeler, M.; Solms, J.: Interaction of flavor model compounds with soy protein and bovine serum albumin, *Lebensm.-Wiss. u. Technol.* **7** (1974), Nr.4, S. 217-219.
- [163] Abd-El-Nour, K. N.; Hanna, F. F.: Dielectric relaxation of some methoxy-compounds, *Zeitung für Physikalische Chemie Neue Folge* **96** (1975), S. 89-96.
- [164] Becker, H. G. O.: *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*, 20. Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Hüthig GmbH, Heidelberg (1996), S. 430.
- [165] Beyer, H.; Walter, W.: *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1991), S. 822-827.
- [166] Maier, H. G.; Hartmann, R. U.: The adsorption of volatile aroma constituents by foods, VIII. Adsorption of volatile carbonyl compounds by amino acids, *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* **163** (1977), S. 251-254.
- [167] Chriswell, C. D.; Chang, R. C.; Fritz, J. S.: Chromatographic determination of phenols, *Anal. Chem.* **47** (1975), Nr. 8, S. 1325-1329.
- [168] Richard, J. J.; Chriswell, C. D.; Fritz, J. S.: Concentration and determination of organic acids in complex aqueous samples, *Journal of Chromatography A* **199** (1980), S. 143-148.
- [169] Richard, J. J.; Fritz, J. S.: The concentration, isolation, and determination of acidic material from aqueous solution, *J. Chromatogr. Sci.* **18** (1980), S. 35-38.

- [170] De Jong, J.; Nielen, M. W. F.; Frei, R. W.; Brinkman, U. A. Th.: Selective on-line sample handling for the determination of barbiturates in urine by liquid chromatography with precolumn technology, *Journal of Chromatography A* **381** (1986), S. 431-437.
- [171] Nielen, M. W. F.; De Jong, J.; Frei, R. W.; Brinkman, U. A. Th.: Trace-level determination of phenol by liquid chromatography with on-line precolumn technology and fluorescence detection, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **25** (1986), S. 37-48.
- [172] Ribeiro, M. H. L.; Prazeres, D. M. F.; Cabral, J. M. S.; da Fonseca, M. M. R.: Adsorption studies for the separation of L-tryptophan from L-serine and indole in a biokonversion medium, *Bioprocess Engineering* **12** (1995), S. 95-102.
- [173] Nielen, M. W. F.; Frei, R. W.; Brinkman, U. A. Th.: Use of cation exchangers for the on-line preconcentration of polar anilines in liquid chromatography, *Journal of Chromatography A* **317** (1984), S. 557-567.
- [174] Kaczvinsky, J. R.; Koichi Saitoh, Jr.; Fritz, J. S.: Cation-exchange concentration of basic organic compounds from aqueous solution, *Anal. Chem.* **55** (1983), Nr. 8, S. 1210-1215.

Lebenslauf

Name: Maik Gehrke
Geburtsdatum: 07. Mai 1969
Geburtsort: Walsrode
Familienstand: ledig

Schulische Ausbildung

08/1975 – 07/1979 Marktschule Walsrode
08/1979 – 07/1981 Orientierungsstufe Walsrode
09/1981 – 06/1988 Gymnasium Walsrode, Abschluß: Abitur

Wehrdienst

07/1988 – 09/1989 Grundwehrdienst bei der Luftwaffe in Faßberg

Akademische Ausbildung

10/1989 – 04/1996 Studium Diplom-Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
20. Juli 1992 Diplom-Chemiker Vorprüfung
25. April 1996 Diplom-Chemiker Hauptprüfung; Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Martens, Thema: „*Chirale Pharmawirkstoffe, -zwischenprodukte und -derivate: Stereochemie und Anwendung in der enantioselektiven Synthese*“
10/1996 Beginn der Arbeiten an der vorliegenden Dissertation am Institut für Lebensmittelchemie der Universität Hannover bei Prof. Dr. R. G. Berger
11/1997 – 09/1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Lebensmittelchemie

