

# Chemische Derivatisierung zur Quantifizierung von funktionellen Gruppen

J. Friedrich

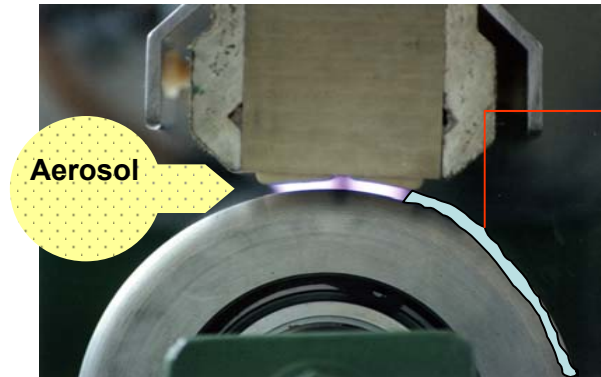
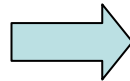
R. Mix, A. Meyer-Plath, S. Hanelt

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung  
12200 Berlin und  
Technische Universität Berlin  
Institut für Werkstoffwissenschaften  
Fasanenstraße 90  
10623 Berlin

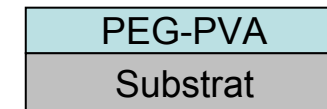
# Notwendigkeit der chemischen Derivatisierung

Beispiel OH- vs. C-O-C-Gruppen

Wässrige PEG-*g*-PVA-Lösung als Aerosol



teilabgebaute PEG-*g*-PVA-Copolymer-Schicht

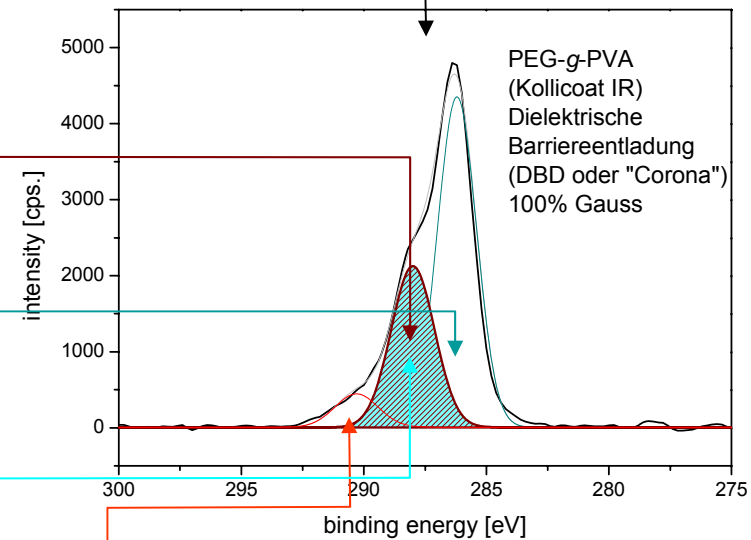
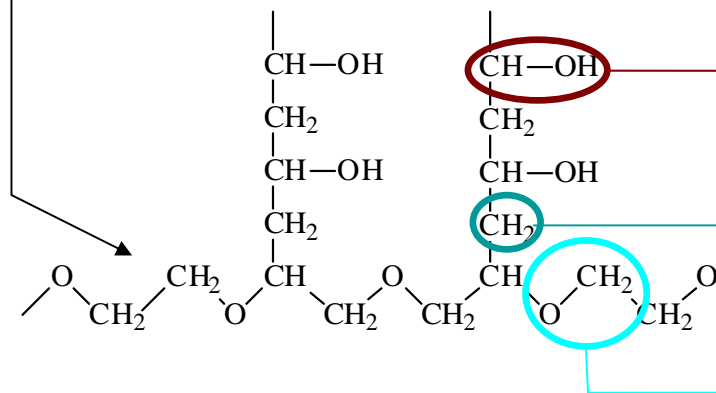


# Notwendigkeit der chemischen Derivatisierung

## Beispiel OH- vs. C-O-C-Gruppen

PEG-g-PVA (Kollicoat-IR) nach DBD-Behandlung

PEG-g-PVA vor DBD-Behandlung



Neu: >C=O, wie CHO, R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C=O, COOH, COOR

# Warum chemische Derivatisierung?

In der **naßchemischen organischen Analyse** werden strukturell unbekannte Verbindungen dadurch charakterisiert, indem man sie in geeignete, häufig gut kristallisierende Derivate überführt, z. B. Aldehyde in **Phenylhydrazon**. Durch Bestimmung des Schmelzpunkts des Derivats und Vergleich mit literaturbekannten Daten kann man auf die Struktur der unbekanntes Ausgangsverbindung schließen.

In der **Gaschromatographie** (GC) dient die Derivatisierung zur Überführung einer Verbindung in eine **besser flüchtige**, "GC-gängige" Form oder zur Verringerung ihrer Polarität, Erhöhung ihrer thermischen Stabilität oder Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit (z. B. durch Einführung von Halogen-Atomen für die Detektion mittels Elektroneneinfangdetektor). Wichtige Methoden der Derivatisierung sind in diesem Fall die Acetylierung, Methylierung oder Silylierung von Hydroxy-Gruppen.

In der **HPLC** können Derivatisierungen zur Einführung von **Chromophoren** in ein Molekül dienen, um eine photometrische Detektion (UV oder VIS) zu ermöglichen.

# Warum chemische Derivatisierung?

## Oberflächenanalytikverfahren

In der **Analyse der Oberflächenzusammensetzung von Polymeren** werden sehr häufig  
 SIMS (Sekundärionen-Massenspektrometrie) und  
 IR (ATR-Attenuated Total Reflectance oder Reflection Absorption Spectroscopy)  
 XPS (Photoelektronenspektroskopie, auch ESCA genannt)  
 verwendet.

**SIMS** nutzt beispielsweise den Isotopenaustausch von H→D, um einen eindeutigeren Nachweis führen zu können.

**IR** benutzt beispielsweise Br<sub>2</sub>, um C=C<sub>olefin</sub>-Doppelbindungen eindeutig identifizieren zu können.

**XPS** überführt eine nicht unterscheidbare funktionelle Gruppen in ein Fluorderivat, um mit Hilfe einer Fluor-Konzentrationsbestimmung die ansonsten nicht eindeutig quantifizierbare funktionelle Gruppe bestimmen zu können.

# Notwendigkeit der Derivatisierung

Welche Informationen liefert der C1s-Peak?

<u>Oxidations-</u> <u>stufe</u>	<u>BE</u>	<u>Verbindungstyp</u>	<u>Bindung</u>
C <sup>4-</sup>	>285.0 eV	Metallcarbide	Me-C
...			
C <sup>1-</sup>	284.5 eV	Graphit	C-C und C=C
C <sup>0</sup>	285.0 eV	CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	C-H
C <sup>1+</sup>	286.3 eV	C-O-C, C-OH	einmal C-O-Bindung
C <sup>2+</sup>	287.8 eV	>C=O, CHO	zweimal C-O-Bindung
C <sup>3+</sup>	289.0 eV	COOR, COOH	dreimal C-O-Bindung
C <sup>4+</sup>	290.5 eV	CO <sub>3</sub>	viermal C-O-Bindung

# Notwendigkeit der chemischen Derivatisierung

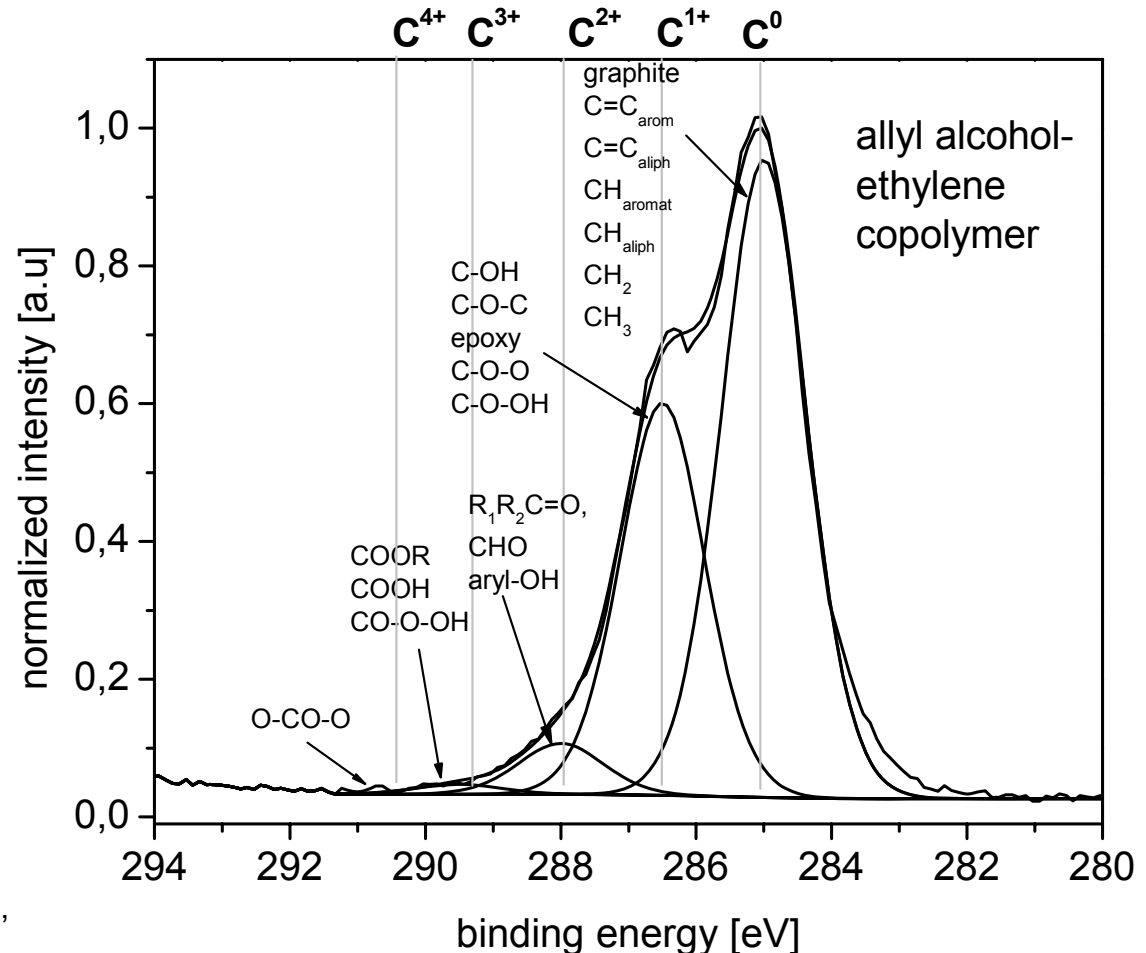
Beispiel Plasmapolymere mit OH-Gruppen, aber auch C-O-C, >C=O, COOH....

## Fit-Strategie:

Peak-Fitting nach Oxidationsstufen bzw. nach Zahl der C-O-Bindungen

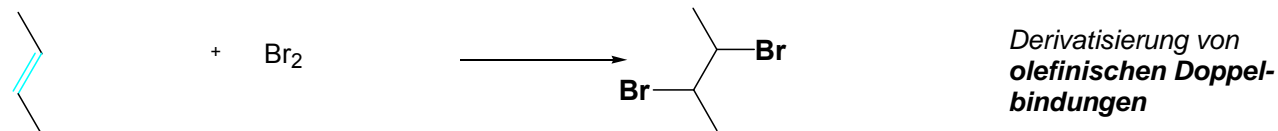
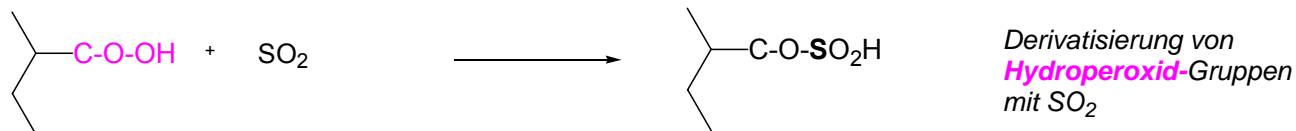
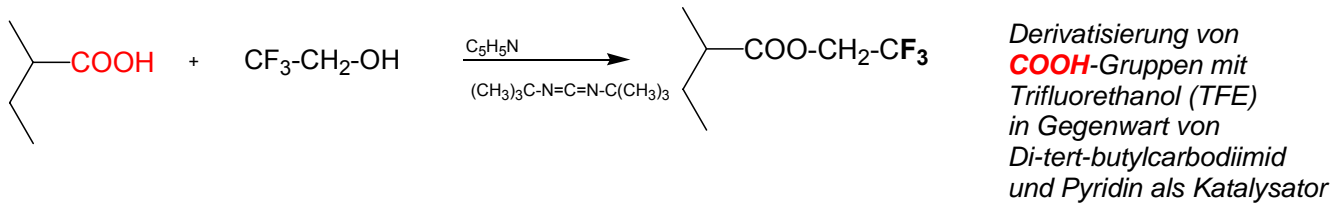
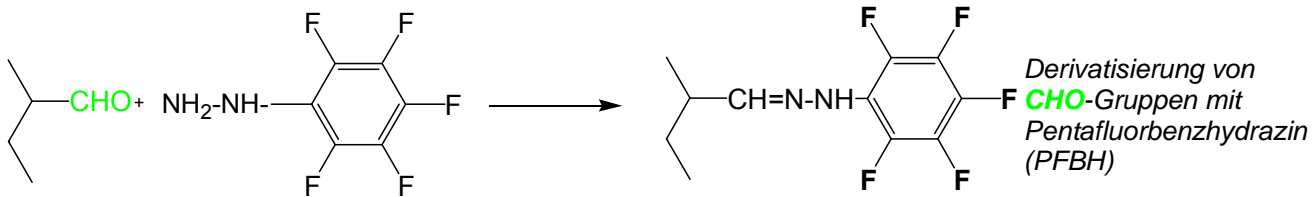
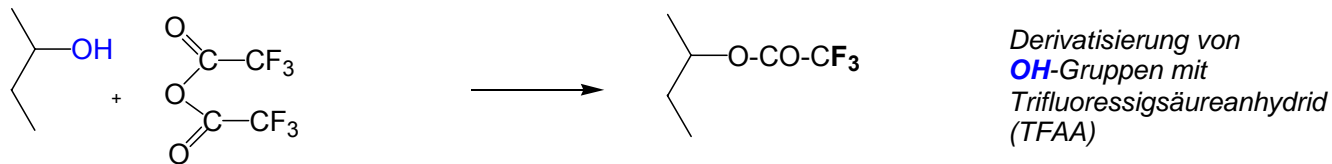
- C-Met, C-Met<sub>2</sub>, C-Met<sub>3</sub>
- C-H oder C-C
- C-O
- C=O oder O-C-O\*
- O-C=O oder O-C(-O)-O\*
- O-C(=O)-O (oder O=C=O)

•Es gibt auch Zwischenstufen/Verschiebungen, wie Phenole und Peroxisäuren



# Notwendigkeit der chemischen Derivatisierung

## Identifizierung von funktionellen Gruppen durch selektive Markierung



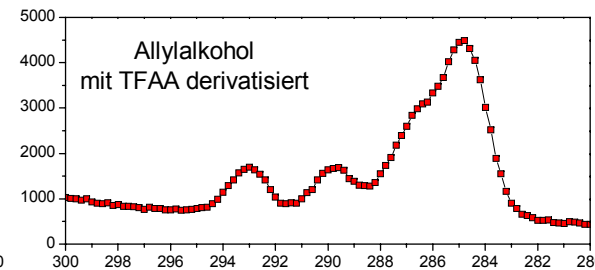
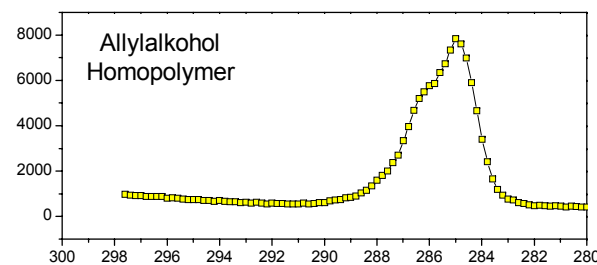


# Chemischen Derivatisierung

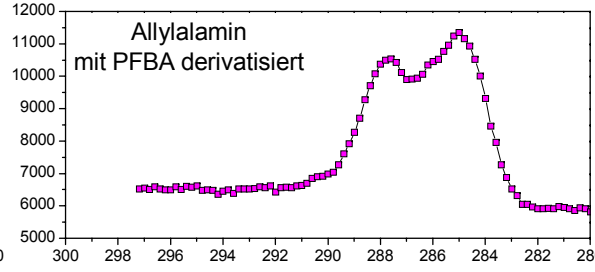
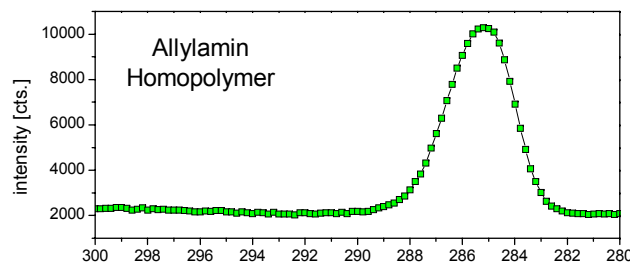
## Beispiel Plasmapolymere – Derivatisierung von OH-, COOH- und NH<sub>2</sub>-Gruppen

1. Durch Derivatisierung wird ein Heteroelement eingeführt, was sich in der XPS-**Elementverteilung** widerspiegelt
2. **Neuer Peak** im C1s-Signal

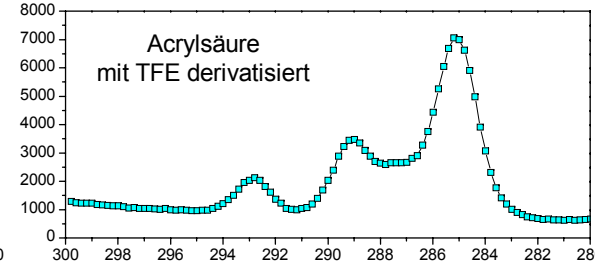
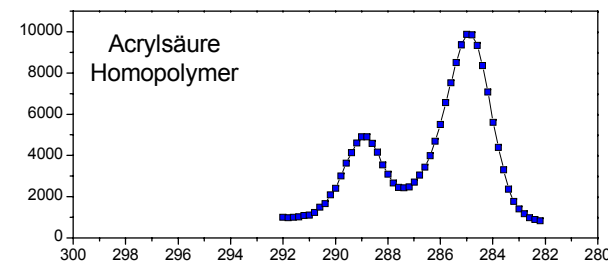
**-OH**



**-NH<sub>2</sub>**



**-COOH**



wie abgeschlossen

derivatisiert

# Randbedingungen

## Vor- und Nachteile

- Die Reaktion muß selektiv sein, nur für eine fkt. Gruppe funktionieren
- Die fkt. Gruppe wird durch eine neue Gruppe bzw. Heteroelement ersetzt
- Fluor ist ein bevorzugtes Heteroelement, da es sehr klein ist, damit die Struktur kaum verändert und gut mit XPS zu messen ist
- Eine fkt. Gruppe soll durch 3 oder 5 F-Atome zwecks empfindlicheren Nachweises ersetzt werden
- Die Reaktion muß vollständig und stöchiometrisch sein
- Die Reaktion muß schnell sein
- Die Reaktion soll nur die fkt. Gruppe umwandeln und nicht das Polymer verändern
- Die Reaktion soll in der Gas- oder Flüssigphase ablaufen
- Zusätzliche (niedermolekulare) Reaktionsprodukte müssen leicht zu entfernen sein
- Es sollen nicht zu viele C- und Drittatome eingeführt werden, die die Bilanzierung bei der Konzentrationsberechnung beeinträchtigen können bzw. die eingeführten neuen Atome müssen mitberücksichtigt werden
- Am besten sollen die 3-5 nm XPS-Informationstiefe gleichmäßig derivatisiert sein (kein Gradient)
- Das Derivat soll im Vakuum und bei der Lagerung stabil sein
- Es dürfen keine Polymerumstrukturierungen erfolgen, niedermolekulare Produkte werden vor dem Waschen mitderivatisiert

# OH-Gruppen-Derivatisierung

## Beispiel OH- vs. C-O-C-Gruppen

### Mögliche Gruppen im C1s-Peak bei 286,0 – 286,6 eV:

C-O-C	Ether	reduzierbar zu OH mit LiAlH <sub>4</sub>
<u>C-O-C</u>	Epoxy	reaktiv, hydrolysiert zu OH
C-O-O•	Peroxy	bildet Hydroperoxide, zerfällt
C-O-OH	Hydroperoxy	zerfällt, Autoxidation
<b>C-OH</b>	<b>Hydroxy(l)</b>	<b>hydrophil</b>
<u>C-O-C=O</u>		

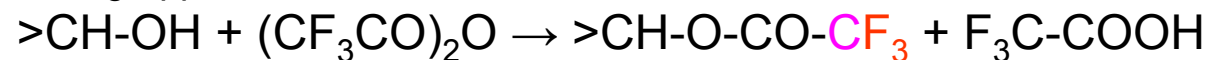
### 287,0-287,5 eV:

aryl-OH	Phenol	sauer
---------	--------	-------

### Prinzip der OH-Gruppenderivatisierung:



Ethergruppe

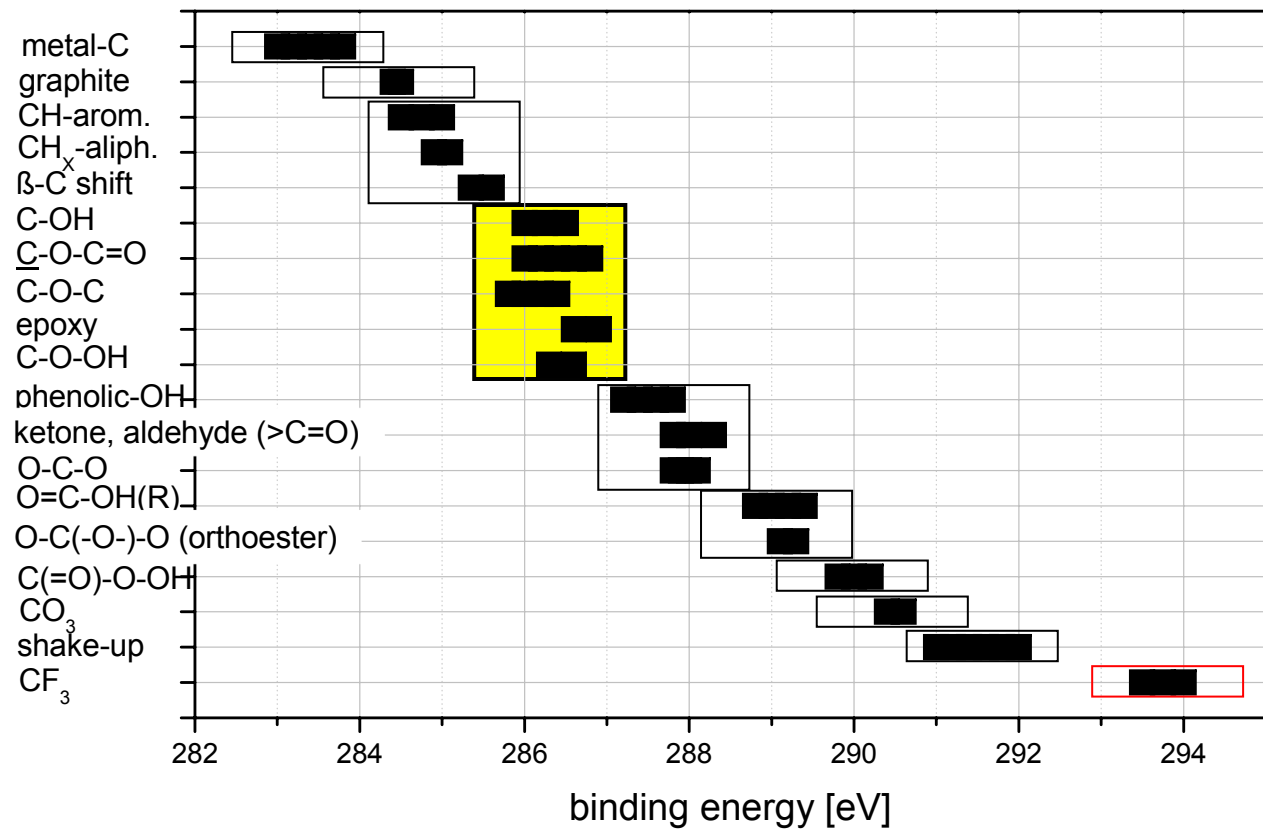


Hydroxylgruppe

Trifluoressigsäureester    Trifluoressigsäure

# OH-Gruppen-Derivatisierung

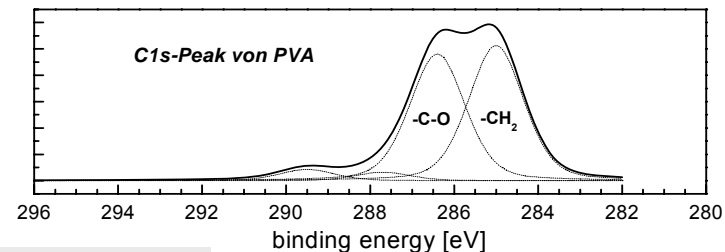
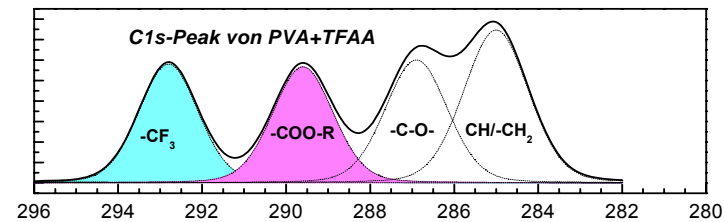
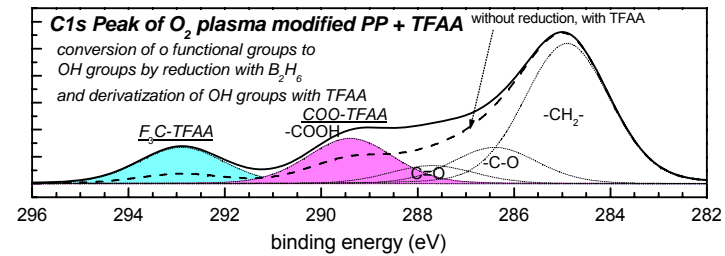
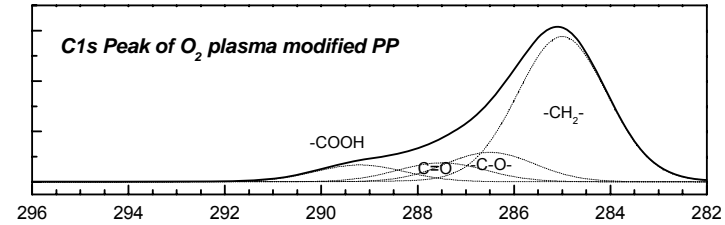
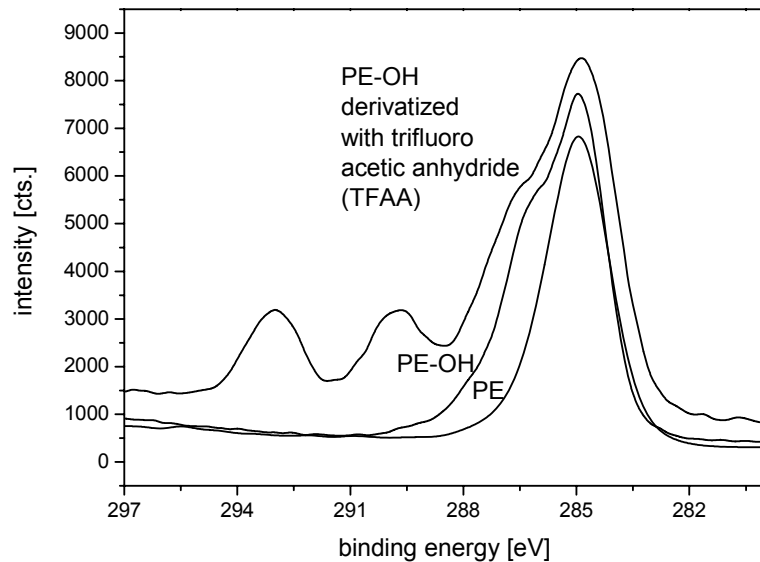
## Beispiel OH- vs. C-O-C-Gruppen



# OH-Gruppen-Derivatisierung

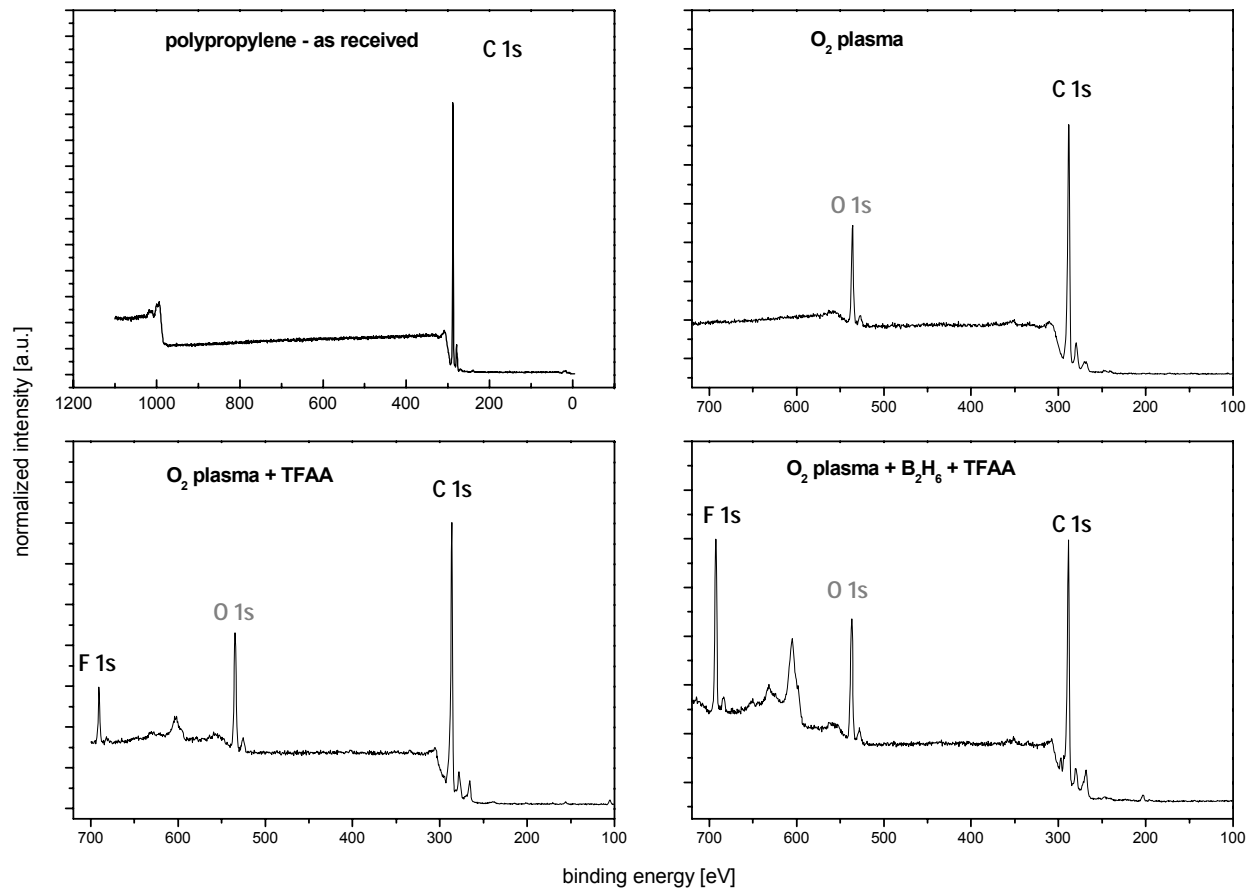
Beispiel Plasmapolymere mit OH-Gruppen, aber auch C-O-C, >C=O, COOH....

Polyethylen Polypropylen



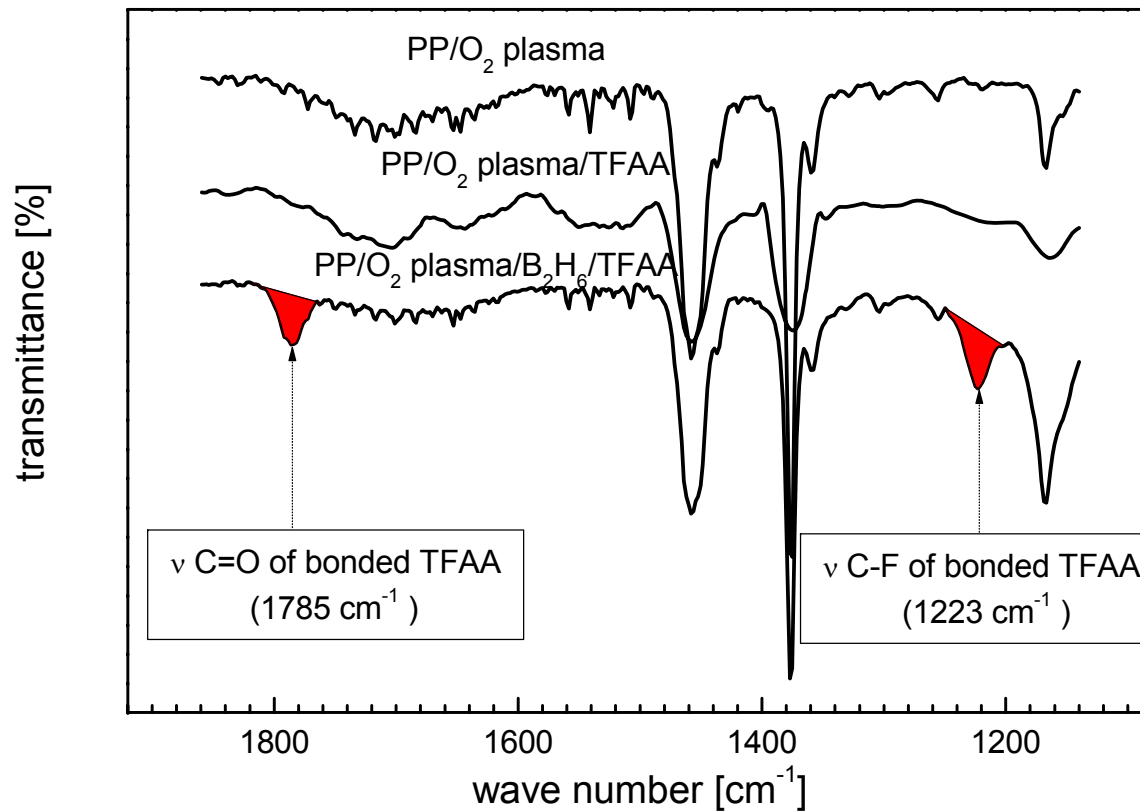
# OH-Gruppen-Derivatisierung

Beispiel Plasmapolymere mit OH-Gruppen, aber auch C-O-C, >C=O, COOH....



# OH-Gruppen-Derivatisierung

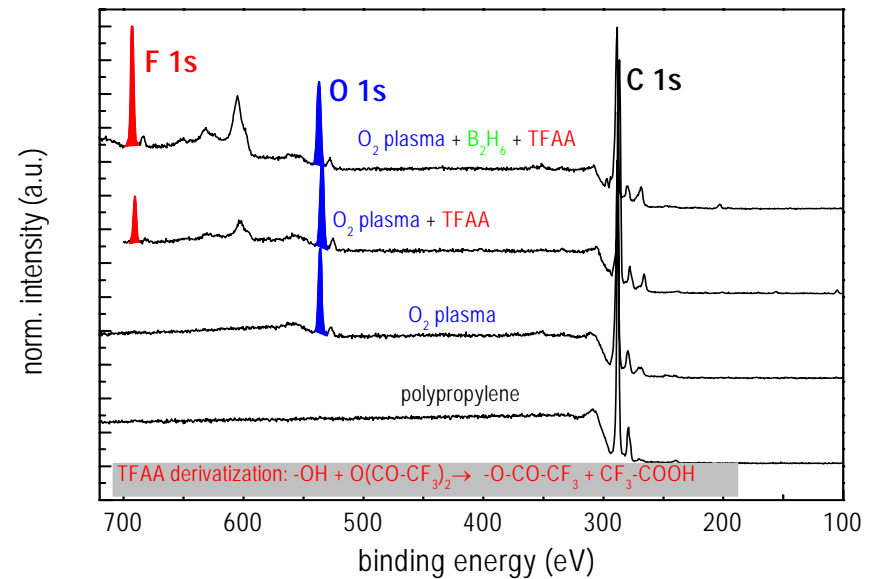
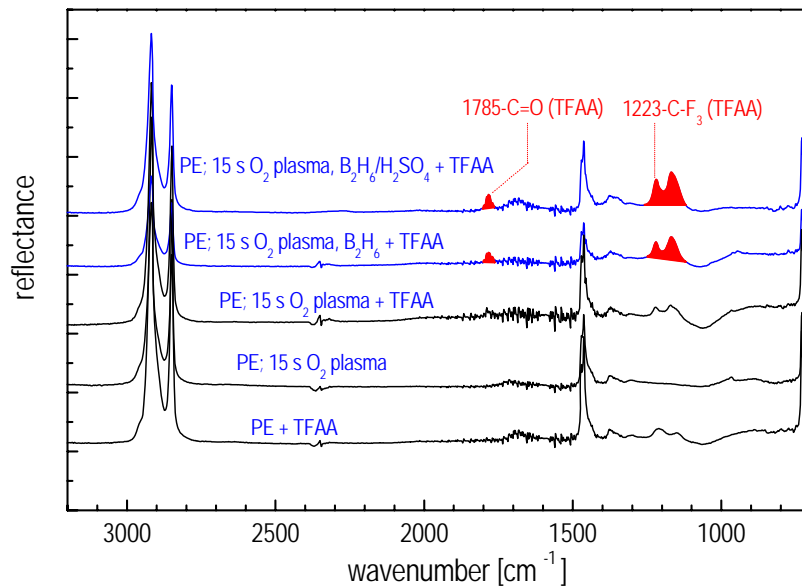
Beispiel Plasmapolymere – Derivatisierung von OH-Gruppen für die IR



# OH-Gruppen-Derivatisierung

Beispiel Plasmapolymere – Derivatisierung von OH-Gruppen für die IR und XPS

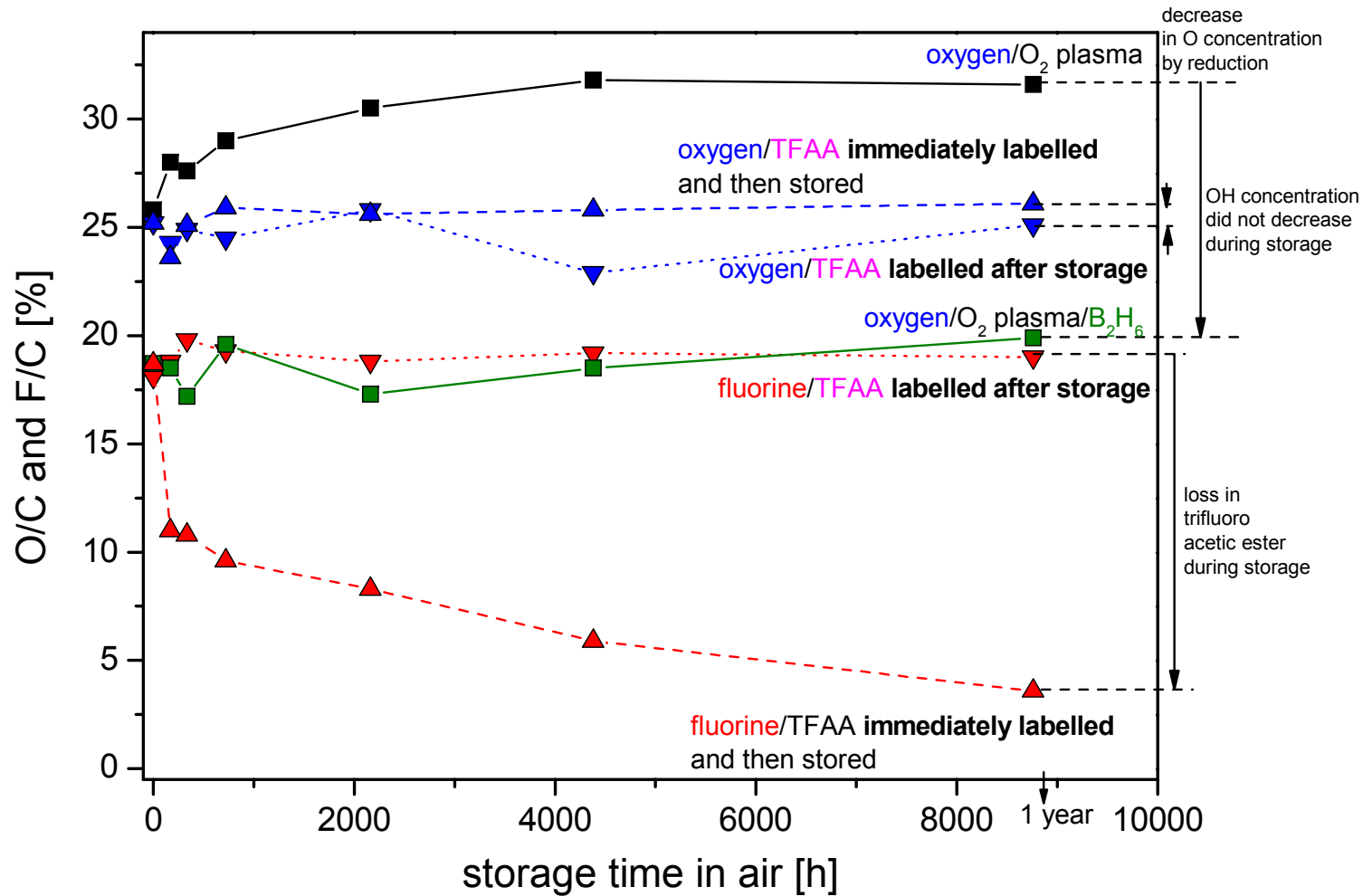
PE → O<sub>2</sub>-Plasma → Reduktion mit Diboran zu OH → Derivatisierung mit TFAA





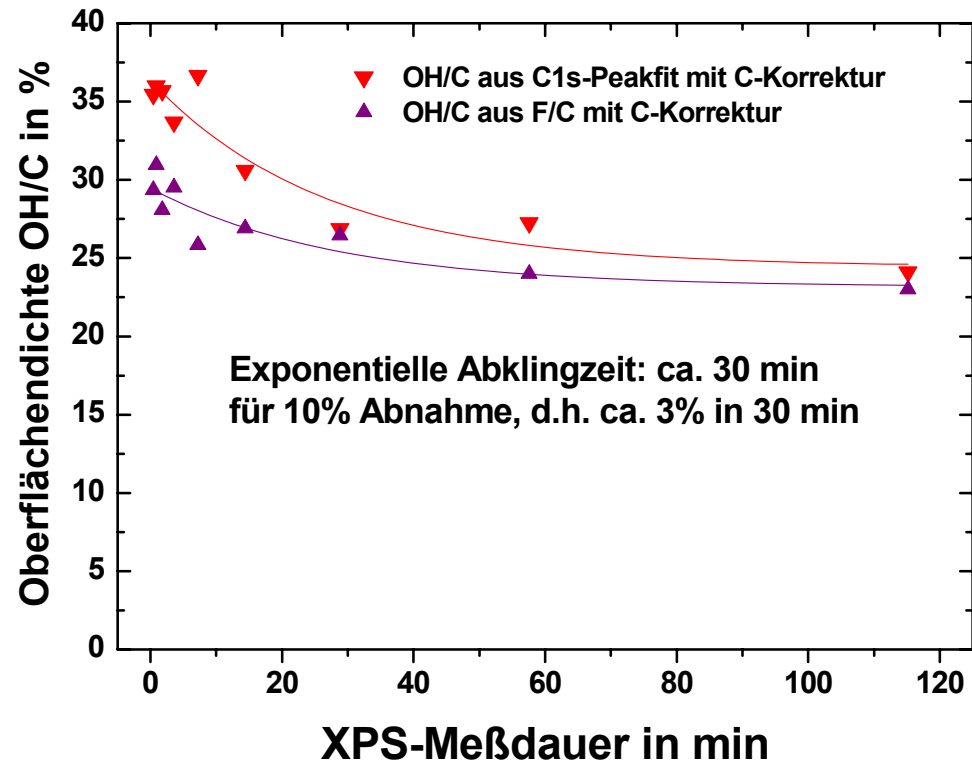
# Beständigkeit der Derivatisierung

PP – O<sub>2</sub>-Plasma – B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ----- OH-Gruppen ----- Lagerung der Proben an Luft



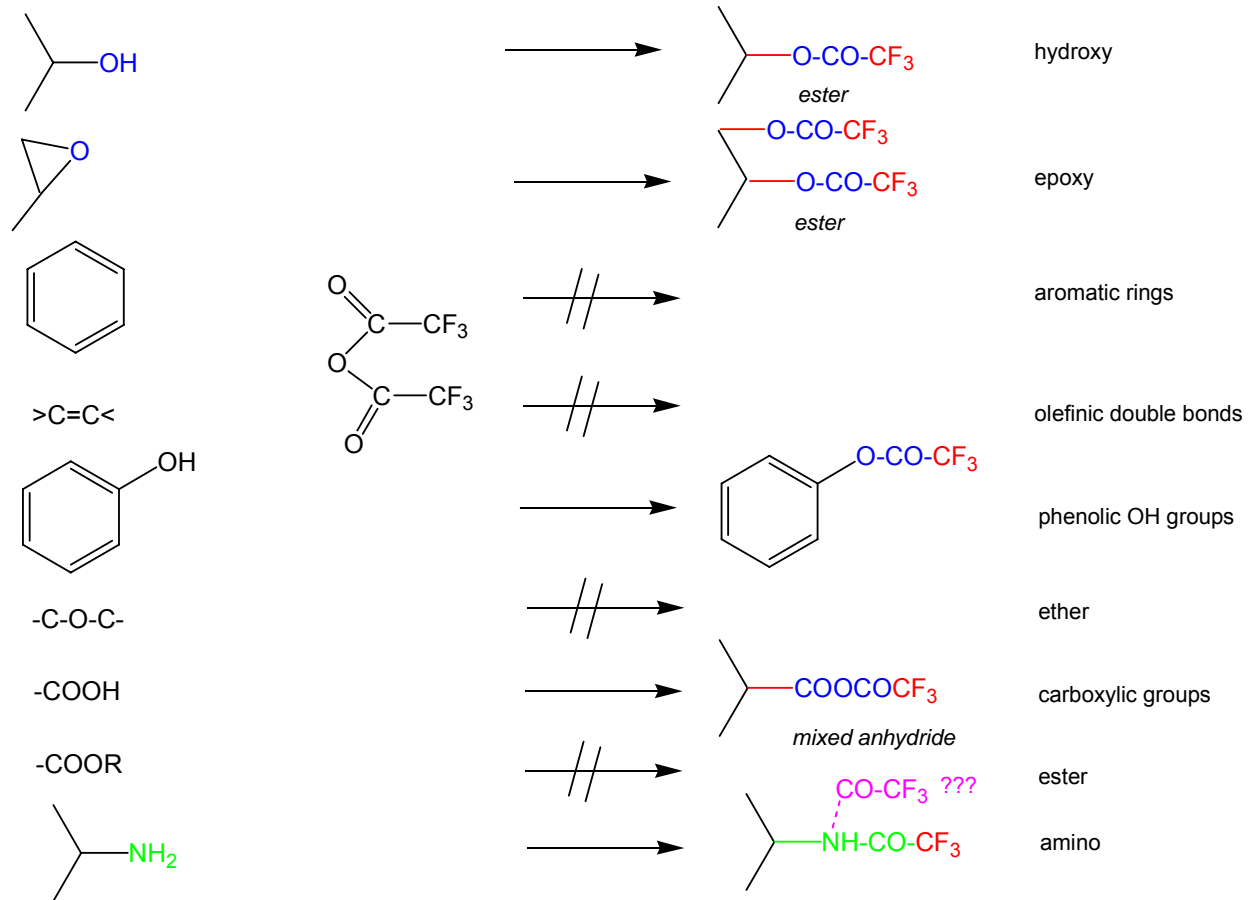
# OH-Gruppen-Derivatisierung

Polyvinylalkohol ---- OH-Gruppen ---- Stabilität der Derivatisierung unter Röntgenbestrahlung im XPS-Spektrometer



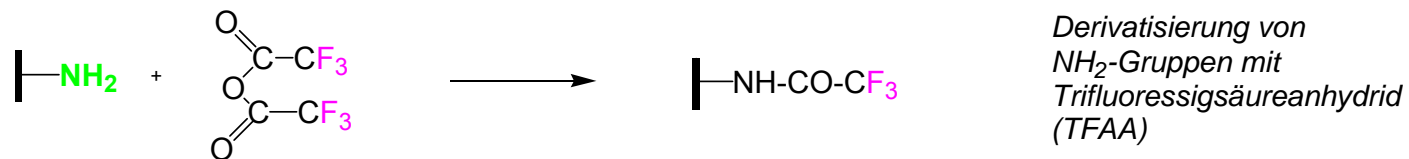
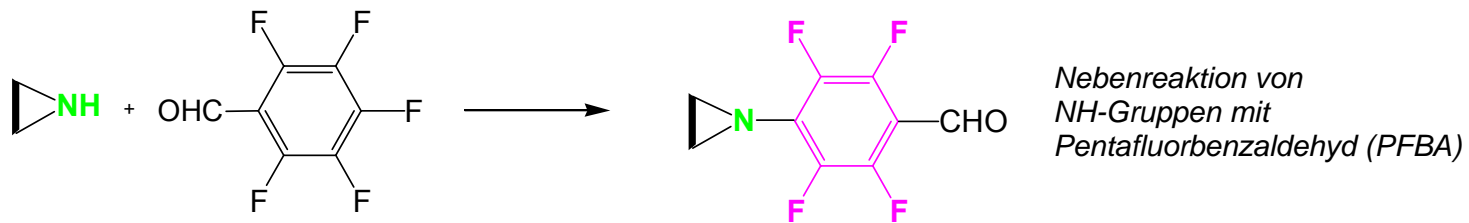
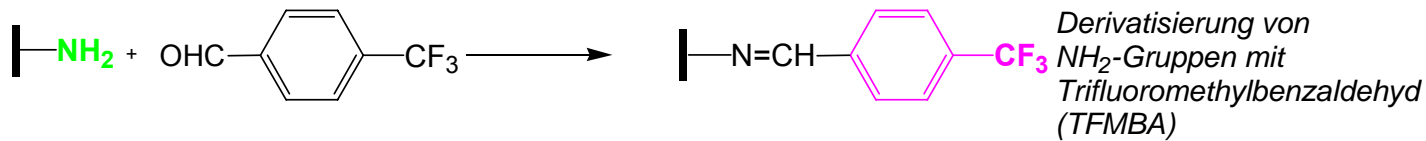
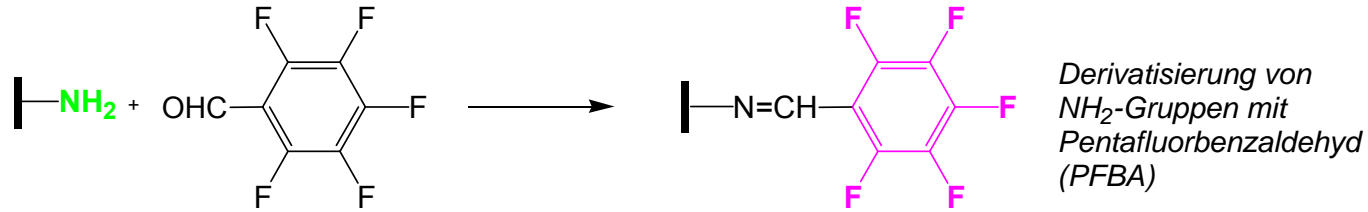
# Selektivität der Derivatisierung

## TFAA-Derivatisierung von OH-Gruppen



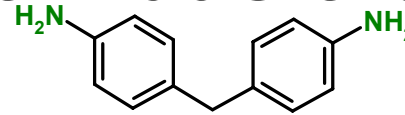
# NH<sub>2</sub>-Gruppen-Derivatisierung

# NH<sub>2</sub>-Derivatisierung

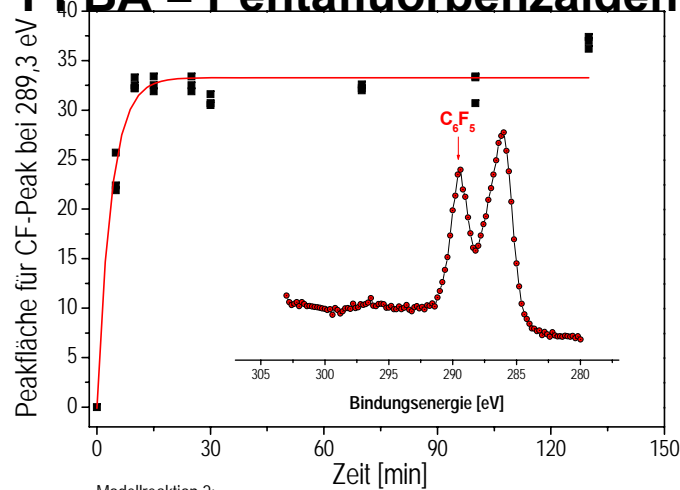


# NH<sub>2</sub>-Gruppen-Derivatisierung

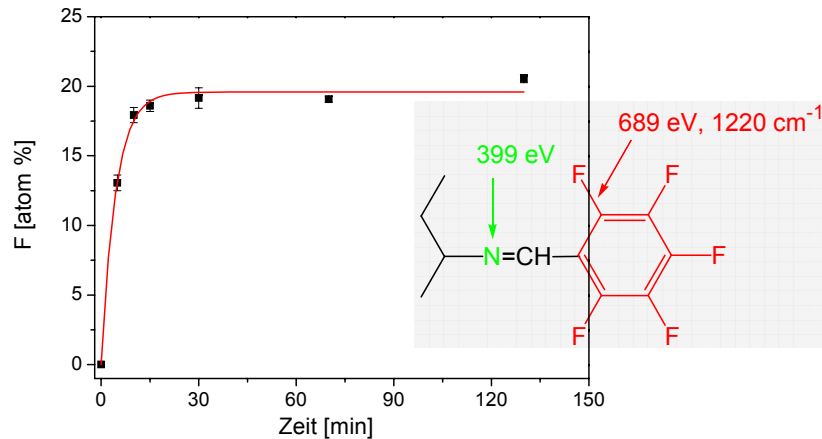
Beispiel Diaminodiphenylmethan (DADPM)



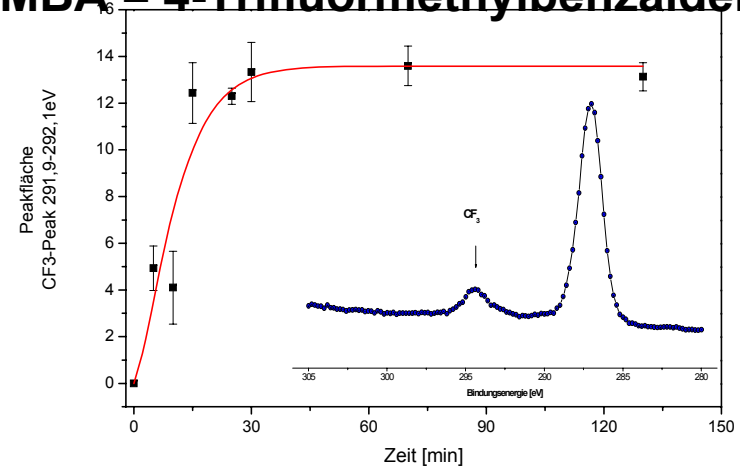
PFBA = Pentafluorbenzaldehyd



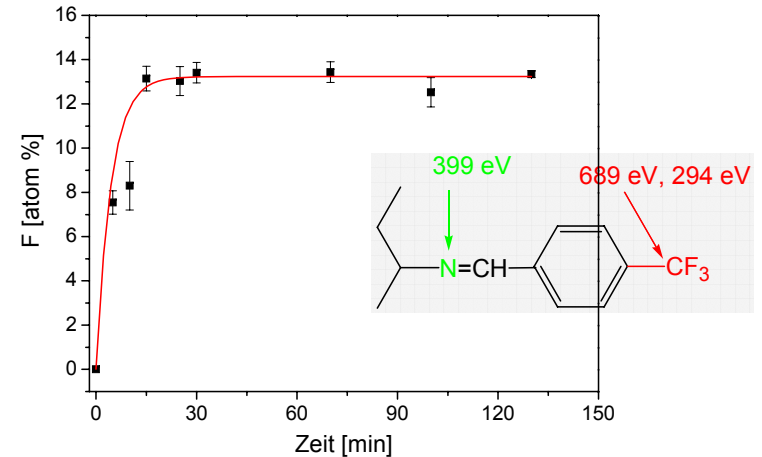
Modellreaktion 2:  
 Derivatisierung von 1,4-Diaminodiphenylmethan mit Pentafluorbenzaldehyd in der Gasphase bei 45°C und reduziertem Druck (20-300 mbar)  
 Ergebnis: ca. 80% der Aminogruppen nachweisbar (F-Gehalt); Mindestreaktionszeit: 20 min



TFMBA = 4-Trifluormethylbenzaldehyd



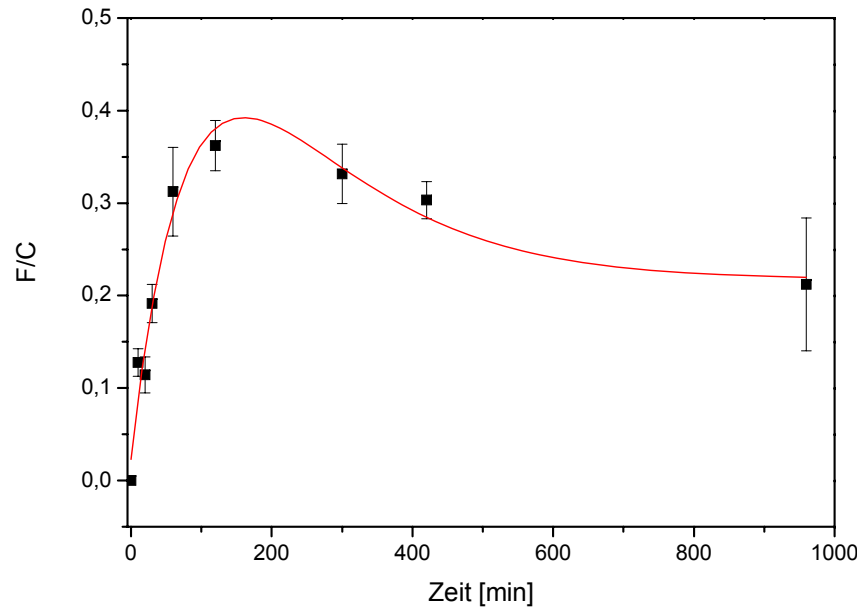
Modellreaktion 1:  
 Derivatisierung von 1,4-Diaminodiphenylmethan mit 4-Trifluormethylbenzaldehyd in der Gasphase bei 45°C und reduziertem Druck (20-300 mbar)  
 Ergebnis: ca. 80% der Aminogruppen nachweisbar (F-Gehalt); Mindestreaktionszeit: 20 min



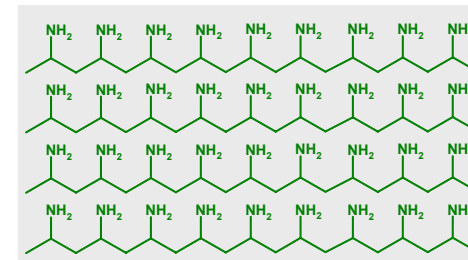
DADPM als Amino-Modell → 80% aller NH<sub>2</sub>-Gruppen erfaßt (90% nach E. Yegen et al., Surf. Interf. Anal. 40 (2008) 176 22/28)

# NH<sub>2</sub>-Derivatisierung

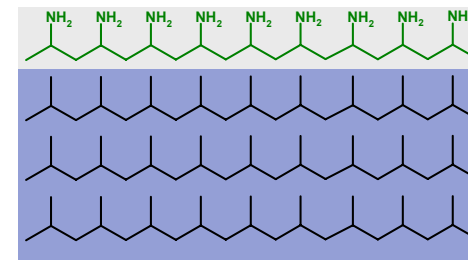
## Polyvinylamin – Derivatisierung von NH<sub>2</sub>-Gruppen mit PFBA



Derivatisierung von Polyvinylamin auf PP mit PFBA : 45°C (Trockenschrank), Luft



Polyvinylamin-Spincoating-Film



↕ > 10 nm

PVAm-theoretisch:

NH<sub>2</sub>/C = 50%

Derivatisierung mit PFBA ergab

mit der C-Korrekturmethode

mit der σ-Methode

NH<sub>2</sub>/C = (46 ± 6) %

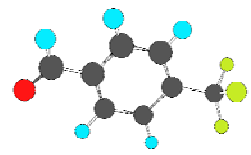
NH<sub>2</sub>/C = (57 ± 6) %

Polyvinylamin-

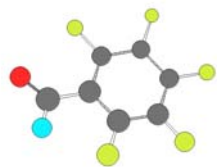
ESI-Film auf PP

# NH<sub>2</sub>-Gruppen-Derivatisierung

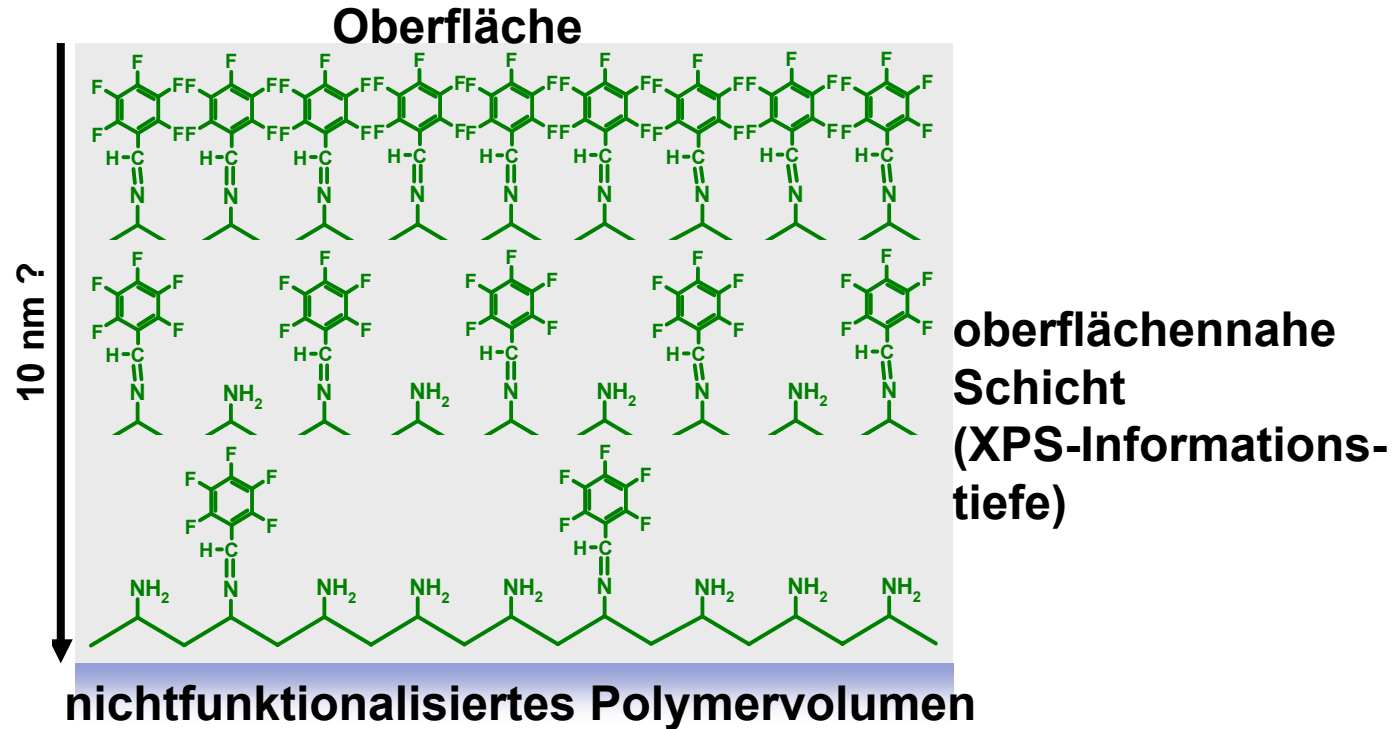
Beispiel Diffusionsbegrenzung durch große Marker



TFMBA



PFBA



Molekülabbmessungen		
	Länge	Breite (Å)
TFMBA	7,24	4,99
PFBA	6,42	5,46
TFAA	6,51	3,45
TFA	3,59	3,41
TFE	3,77	3,36

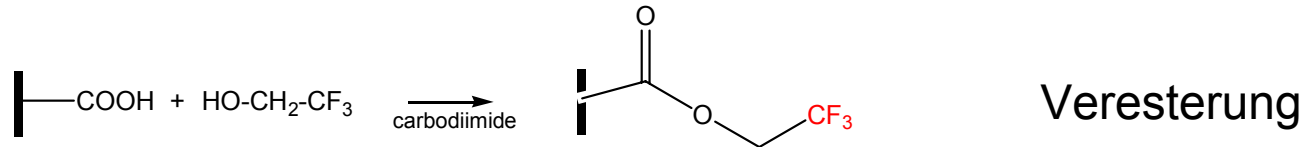
Mögliche Ursachen:

- keine funktionellen Gruppen vorhanden
- XPS-Informationstiefe überschritten
- PFBA diffundiert evtl. schlechter in tiefere Polymerschichten als TFMBA, wie der Vergleich der Wiederfindung von 90% bzw. 100% zeigt

A. Meyer-Plath



# COOH-Derivatisierung

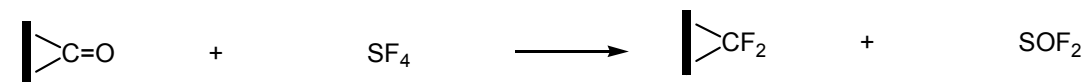
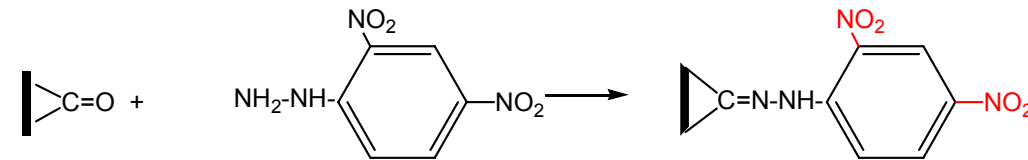
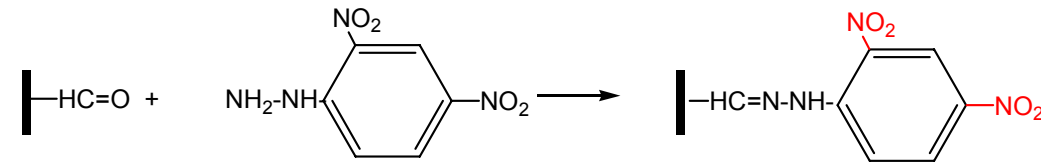
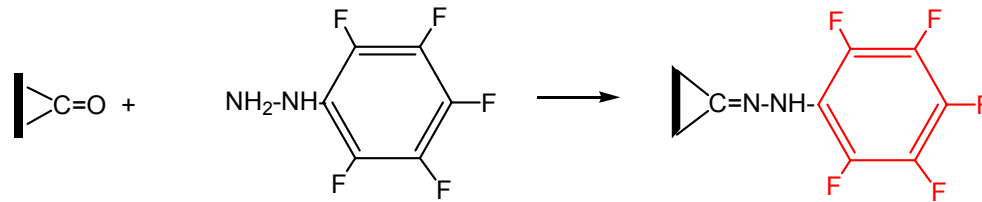
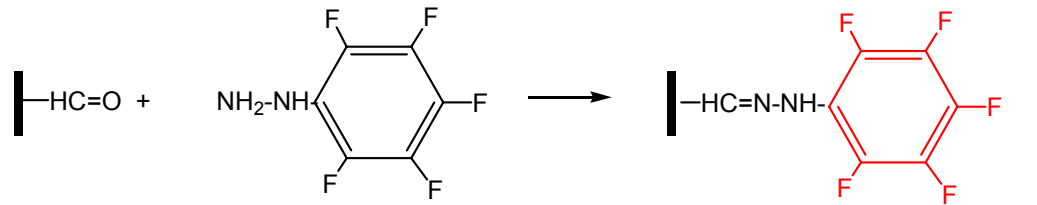


## Übersicht über Derivatisierungsmöglichkeiten

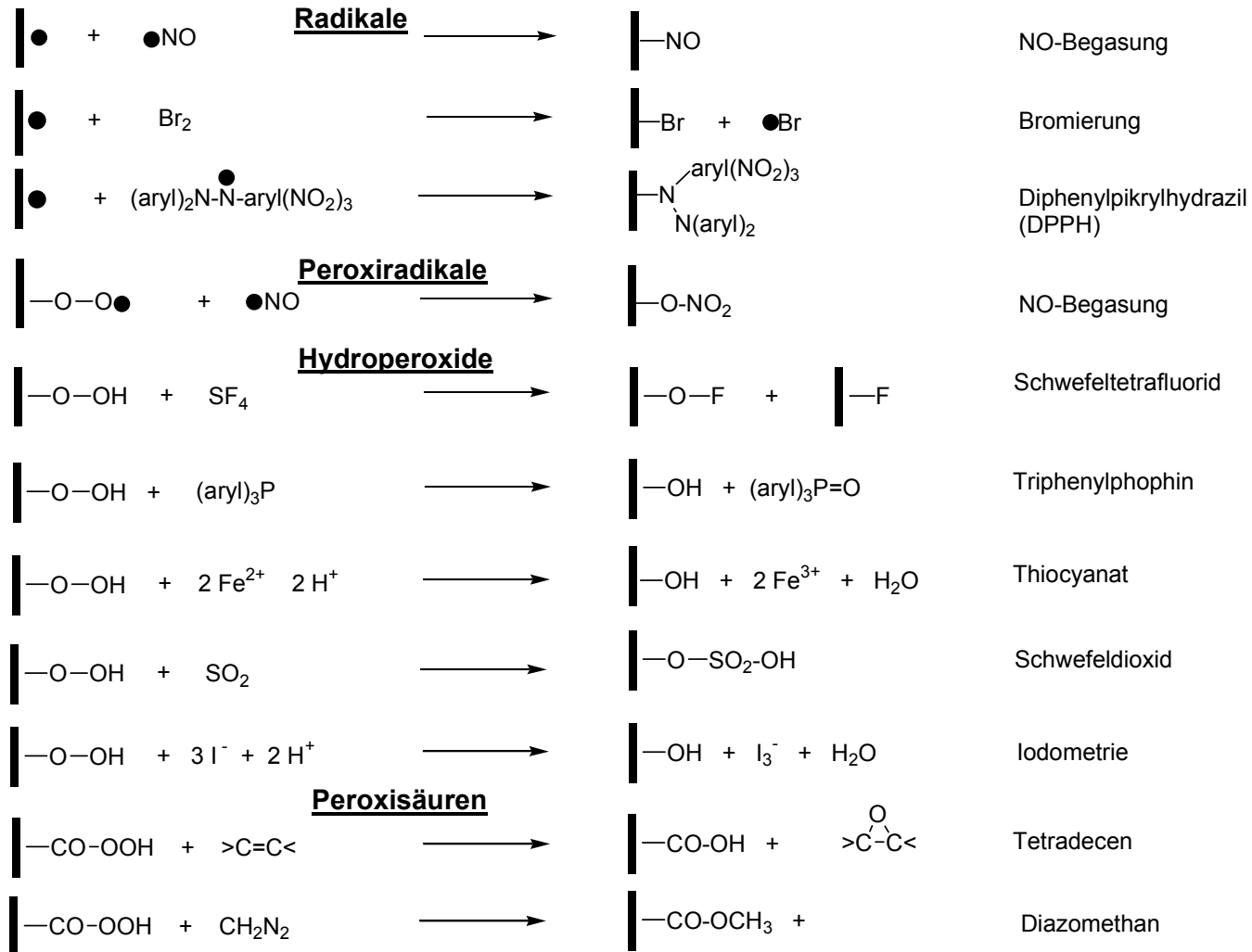
		TFAA	PFBA, TFMBA	TFE
		Anhydrid	Aldehyd	Hydroxyl
Gruppe \ Reagenz	primäres Amin	X	X	
	sekundäres Amin	X	(X)	
	Carboxyl	(X)		X
	Hydroxyl	X		
	Epoxy	X		

A. Meyer-Plath

# Keton/Aldehyd-Derivatisierung



# Peroxid/Hydroperoxid-Derivatisierung



# Zusammenfassung

- XPS-Peaks (einer Oxidationsstufe des C1s-Signals) werden oft durch 2-5 verschiedene funktionelle Gruppen verursacht, weshalb die Konzentrationsbestimmung einer bestimmten funktionellen Gruppe die Anwendung einer speziellen Derivatisierungstechnik erfordert. Eine derartig markierte Gruppe ist dann nach Einführung eines charakteristischen Heteroelements (meist F) mittels XPS eindeutig zu identifizieren und quantitativ zu bestimmen.
- Die Derivatisierungstechniken wurden zunächst der Naturstoffchemie, Gaschromatographie, Polymeralterung usw. entlehnt, sind aber im Laufe der Zeit zu speziellen Verfahren entwickelt worden
- Die homogene Derivatisierung innerhalb der 3-5 nm Informationstiefe der XPS-Methode ist schwierig zu erreichen, vor allem bei großvolumigen Markern und ebenso schlecht zu kontrollieren
- Die Atome großer Markierungsmoleküle müssen bei der Rückrechnung auf die Konzentration an funktionellen Gruppen wegen der wenige Atomlagen umfassenden Informationstiefe der XPS mitberücksichtigt werden
- Referenzmaterialien mit genau bekannter und langzeitstabiler Konzentration an Oberflächenfunktionalitäten gibt es nicht, da herkömmlich klassische Polymere Abweichungen von der idealen theoretischen Stöchiometrie zeigen, die speziell an Oberflächen bedeutend sein können
- Das parallele Markieren einer einzigen Sorte funktioneller Gruppen nach zwei unterschiedlichen Verfahren führt meist zu divergierenden Ergebnissen
- Nebenreaktionen sollten theoretisch nicht vorkommen, lassen sich aber nicht vermeiden, wie bei der OH-Markierung mit TFAA und der NH<sub>2</sub>-Derivatisierung mit PFBA gezeigt wurde, so daß die Selektivität <100% ist
- Radikale, die zwangsläufig in allen plasmabehandelten Polymeren oder in Plasmapolymere entstehen, beeinflussen sicherlich das Derivatisierungsergebnis, da Autoxidationsprozesse über Wochen, Monate und Jahre die Konzentration an O-funktionellen Gruppen verändern; die Radikalkonzentration kann durch chemische Derivatisierung (NO, Br) und ESR bestimmt werden
- Derivatisierte Polymerproben (z.B. mit TFAA) müssen sofort vermessen werden, da die Derivatisierung unbeständig ist