

**Entwicklung von neuen stationären Phasen auf der Basis von
organisch/anorganischen Hybridmaterialien – Spektroskopische
Charakterisierung und Anwendung in der Chromatographie**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2001

vorgelegt von

STEFAN BACHMANN

Tag der mündlichen Prüfung:

10. Mai 2001

Dekan:

Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. K. Albert

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. G. Häfelinger

Meinen Eltern

und

Meryem

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Albert am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen im Zeitraum von Oktober 1998 bis März 2001 angefertigt.

Herrn Professor Dr. Klaus Albert danke ich sehr herzlich für die Themenstellung und für sein Interesse an dieser Arbeit; für die Bereitstellung hervorragender Arbeitsbedingungen sowie für die Möglichkeit, an zahlreichen nationalen und internationalen Tagungen teilnehmen zu können und für die Ermöglichung von Forschungsaufenthalten in den USA und Brasilien.

Mein ganz besonderer Dank gilt all meinen gegenwärtigen und früheren Arbeitskreis-kollegen, die durch zahlreiche Diskussionen einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Ein großes Dankeschön gilt daher:

Renata Rabelo Schefer für die Darstellung zahlreicher Materialien und die Durchführung von unzähligen HPLC-Messungen während des letzten Jahres.

Andreas Fischer und Jan Prochel für die nicht wegzudenkende und äußerst zuverlässige Unterstützung bei dieser Arbeit und bei mehreren Industriekooperationen.

Jürgen Wegmann für die sehr gute Zusammenarbeit in der Festkörper-NMR-Spektroskopie-Truppe und für die vielen Diskussionen nicht nur im Labor.

Markus Dachtler und Holger Fischer für die fachliche aber vielmehr auch für die außer-universitäre „Diskussionsfreudigkeit“. Letztere wird uns hoffentlich noch lange erhalten bleiben.

Andrea Haug, Tobias Glaser, Christine Hellriegel, Daniel Zeeb, Gerd Fischer und Christel Wolf für das Korrekturlesen der Arbeit.

Heidi Händel für die äußerst hilfreiche Unterstützung bei der Auswertung einer Vielzahl an NMR-Spektren und die sehr wertvolle fachliche Hilfestellung.

Brigitte Schindler für die Unterstützung bei den Festkörper-NMR-Messungen und der gesamten NMR-Abteilung für die freundliche Hilfe. Vor allem Walter Schaal gilt für seine technische Unterstützung an den NMR-Spektrometern ein großes Dankeschön.

Rainer Brindle, Elke Gesele, Tanja Lacker, Annette Lienau, Martin Raitza, Alexandre Schefer, Metin Tülü, Li-Hong Tseng, Felix Tritschler sowie allen oben genannten Personen für das sehr angenehme und freundschaftliche Arbeitsklima und viele unvergeßliche Momente.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt Michael Holzapfel, der durch sein frühes Interesse an der Chemie bzw. an deren Teilgebiete maßgeblich dafür verantwortlich ist, daß auch ich große Freude an der Chemie gefunden habe.

Zudem danke ich:

Herrn Dr. Richard Partch (Clarkson University, Potsdam, USA) und Frau Dr. C. H. Collins (Universidade Estadual de Campinas) für die Möglichkeit in der jeweiligem Arbeitsgruppe arbeiten zu können. Die gewonnenen Einblicke in unterschiedliche Arbeitsweise und Kultur sind für mich von unschätzbarem Wert. Vor allem die Gastfreundschaft meiner brasilianischen Kollegen wird unvergeßlich für mich bleiben.

Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft bedanke ich mich für die Förderung als Stipendiat im Rahmen des Graduiertenkollgs „Chemie in Interphasen“.

Allen Kollegen und Kolleginnen des Graduiertenkollegs „Chemie in Interphasen“. Nur in diesem Rahmen konnten zahlreiche interdisziplinäre Kontakt geschlossen und neue Projekte erfolgreich bearbeitet werden. Thomas Salesch und Stefan Steinbrecher gilt hierbei ein besonderes Dankeschön. Doro Adam danke ich für die Messung einer Vielzahl von Elektronenmikroskop-Aufnahmen.

Matthias Bauer, Michael Bugl und Frank Scheufler vom Ak Maier, die mir das Messen von zahlreichen UV- und IR-Spektren ermöglichten.

Herrn Dr. Sellergren sowie seiner Arbeitsgruppe (insbesondere Andreas Hall und Francesca Lanza) danke ich für die Einführung in die Welt des „Molecular Imprintings“

Almut Rapp danke ich herzlich für die Bereitstellung von Meßzeit und die Durchführung von Messungen am Festkörper-NMR-Gerät (700 MHz) am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz.

Ein besonders herzlicher Dank gilt meiner Familie:

Meinen Eltern gilt ein riesen Dankeschön. Nur durch ihre uneingeschränkte Unterstützung wurde dieses Studium überhaupt möglich. Auch in sehr stressigen Zeiten der Prüfungen hielten sie mir stets den Rücken frei.

Meiner Schwester Silke und ihrem Freund Mike für viele aufmunternde Abende und unzählige lustige Momente.

Meryem für die vielen unterstützenden und aufmunternden Worte. Nicht nur in Zeiten der Anspannung war und ist sie von meiner Seite nicht wegzudenken.

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | EINLEITUNG..... | 1 |
| 2 | PROBLEMSTELLUNG..... | 5 |
| 3 | EINFÜHRUNG IN DIE SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND ANWENDUNG NEUER TRENNPHASEN..... | 8 |
| 3.1 | Allgemeines zur Synthese neuer stationärer Phasen..... | 8 |
| 3.2 | Allgemeines zur Charakterisierung mittels der NMR-Spektroskopie | 9 |
| 3.2.1 | ¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie | 10 |
| 3.2.2 | ²⁹ Si-CP/MAS-NMR-Spektroskopie..... | 10 |
| 3.3 | Allgemeines zur chromatographischen Charakterisierung | 11 |
| 3.3.1 | Standard Reference Material (SRM) 869a | 12 |
| 3.3.2 | Standard Reference Material (SRM) 1647c..... | 13 |
| 4 | ORGANISCHE POLYALKYLVINYLEETHER-PHASEN..... | 15 |
| 4.1 | Synthese von Polyalkylvinylether-Phasen | 15 |
| 4.2 | NMR-spektroskopische Charakterisierung | 16 |
| 4.2.1 | ¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie | 16 |
| 4.2.2 | Suspensions- ¹ H-MAS-NMR-Untersuchungen..... | 19 |
| 4.2.3 | T ₁ -Relaxationszeit-Messungen zur Bestimmung des Dynamikverhaltens .. | 20 |
| 5 | KIESELGEL ALS TRÄGERMATERIAL FÜR STATIONÄRE PHASEN..... | 24 |
| 5.1 | Sphärische Kieselgelpartikel in der Chromatographie..... | 24 |
| 5.1.1 | Poröse und nichtporöse Materialien | 25 |
| 5.1.2 | Synthese sphärischer nichtporöser-Kieselgelpartikel nach dem Sol-Gel-Prozeß | 25 |

| | |
|--|-----------|
| 5.1.3 Charakterisierung mit spektroskopischen Methoden | 28 |
| 5.2 Coating von sphärischen Kieselgelpartikeln mit Polymeren..... | 30 |
| 5.2.1 Synthese von ummantelten sphärischen Kieselgelpartikeln | 30 |
| 5.2.2 Charakterisierung mit spektroskopischen Methoden | 31 |
| 5.2.2.1 Elektronenmikroskopie | 31 |
| 5.2.2.2 Thermogravimetrie-Messungen..... | 33 |
| 5.2.2.3 ^{13}C -CP/MAS- und ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie | 33 |
| 5.2.3 Charakterisierung mittels der HPLC..... | 35 |
| 5.3 Adsorption und Immobilisierung von Polysiloxanen auf Kieselgel | 38 |
| 5.3.1 Selbst-Immobilisierung von Polymethyloctylsiloxan (PMOS) | 38 |
| 5.3.1.1 Charakterisierung der Selbst-Immobilisierung mittels der ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektroskopie | 40 |
| 5.3.2 Immobilisierung von PMOS auf Kieselgel | 47 |
| 5.3.2.1 Charakterisierung mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie | 48 |
| 5.3.2.2 Charakterisierung mit Hilfe der IR-Spektroskopie | 49 |
| 5.3.3 Immobilisierung von PMOS auf metallisierten Kieselgelen..... | 51 |
| 5.3.3.1 Charakterisierung von γ -bestrahlten metallisierten PMOS belegten Kieselgelphasen mittels der Festkörper-NMR-Spektroskopie | 52 |
| 5.3.4 Immobilisierung von PMODS auf Kieselgel..... | 55 |
| 5.3.4.1 Charakterisierung mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie | 55 |
| 5.3.4.2 Charakterisierung mit Hilfe der IR-Spektroskopie | 57 |
| 5.3.5 Uniform-Layer-Modell zur Erklärung der Immobilisierungsreaktionen | 58 |
| 5.4 Hybridpolymere auf der Basis von Methacrylat- und Vinylsystemen | 62 |
| 5.4.1 Synthese von kovalent angebundenen Hybridpolymeren | 62 |
| 5.4.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung | 64 |
| 5.4.2.1 ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Untersuchungen..... | 64 |
| 5.4.2.2 ^{13}C -CP/MAS-NMR-Untersuchungen | 67 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 5.4.3 | Charakterisierung mittels der HPLC | 70 |
| 5.4.3.1 | SRM869a- und SRM1647c-Test..... | 71 |
| 6 | ORGANISIERTE POLYSILOXANE | 73 |
| 6.1 | Synthese von Polysiloxanen mit hohem Ordnungsgrad | 74 |
| 6.2 | Charakterisierung der geordneten Phasen mittels der Messung von Materialeigenschaften..... | 76 |
| 6.2.1 | BET-Messungen..... | 76 |
| 6.2.2 | Röntgen-Diffraktometrie-Messungen (XRD) | 77 |
| 6.3 | Charakterisierung der geordneten Phasen mittels spektroskopischer Methoden..... | 79 |
| 6.3.1 | Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen | 79 |
| 6.3.2 | Festkörper-NMR-Spektroskopie | 80 |
| 6.3.2.1 | ²⁹ Si-CP/MAS-NMR-Untersuchungen | 80 |
| 6.3.2.2 | ¹³ C-CP/MAS-NMR-Untersuchungen..... | 84 |
| 6.3.3 | TEM-Untersuchungen | 86 |
| 6.4 | Charakterisierung der geordneten Phasen mittels der HPLC | 89 |
| 6.4.1 | Standard-Referenz-Material SRM869a | 89 |
| 6.4.2 | Standard-Referenz-Material SRM1647c | 91 |
| 7 | GEPRÄGTE POLYMERPHASEN (MIP'S)..... | 92 |
| 7.1 | NMR-spektroskopische Charakterisierung von MIP's | 94 |
| 7.1.1 | ¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie an MIP-Systemen mit 9-Ethyladenin.. | 94 |
| 7.1.2 | Kontaktzeitvariation an MIP-Phasen..... | 96 |
| 7.1.3 | ¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie an MIP's mit ¹³ C-markiertem Adenin. | 98 |
| 7.1.4 | ¹ H-HR-MAS-NMR-Spektroskopie an MIP-Phasen | 101 |
| 8 | NEUE NMR-PULSSEQUENZEN BEI STATIONÄREN PHASEN..... | 105 |

| | | |
|-------------|--|------------|
| 8.1 | Doppelquanten-NMR-Experimente | 105 |
| 8.1.1 | Anwendung auf „embedded-urea“-Phasen..... | 106 |
| 8.2 | Solid-State Attached Proton Test-Experiment | 108 |
| 8.2.1 | Anwendung auf stationäre Pinanphasen | 109 |
| 9 | TRIACONTYL-MODIFIZIERTE DÜNNSCHICHTCHROMATO- GRAPHIE-PLATTEN | 111 |
| 9.1 | Tocopherole in der HPLC | 111 |
| 9.2 | RP-Materialien in der Dünnschichtchromatographie..... | 112 |
| 9.2.1 | Synthese der C ₃₀ -Dünnschichtchromatographie-Platten..... | 113 |
| 9.2.2 | DC-Trennung von Tocopherolen zur Evaluierung der C ₃₀ -DC-Platten ... | 115 |
| 10 | EXPERIMENTELLER TEIL | 119 |
| 10.1 | Geräte | 119 |
| 10.2 | Chemikalien..... | 120 |
| 10.3 | Synthese der stationären Trennphasen..... | 121 |
| 10.4 | Chromatographie | 127 |
| 10.5 | NMR-Spektroskopie..... | 128 |
| 11 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 130 |
| 12 | LITERATURVERZEICHNIS..... | 134 |

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN:

| | |
|-------------------------|-------------------------------------|
| δ | Chemische Verschiebung |
| τ | Wartezeit |
| γ | gyromagnetisches Verhältnis |
| $\alpha_{\beta/\gamma}$ | Selektivität |
| 1D | Eindimensional |
| 2D | Zweidimensional |
| 9-EA | 9-Ethyladenin |
| Å | Angström |
| ACN | Acetonitril |
| B_0 | Magnetische Flußdichte |
| BaP | Benzo[a]pyren |
| $C_{16}NH_2$ | Hexadecylamin |
| $C_{18}VE$ | <i>n</i> -Octadecylvinylether |
| C_4VE | <i>n</i> -Butylvinylether |
| $CDCl_3$ | Chloroform- d_1 |
| CE | Kapillarelektrophorese |
| CEC | Kapillarelektrochromatographie |
| COSY | Correlated Spectroscopy |
| CP | Cross Polarization |
| CSA | Chemical Shift Anisotropie |
| D_2O | Deuteriumoxid |
| DVB | Divinylbenzol |
| EDMA | Ethylenglycoldimethacrylat |
| EtOH | Ethanol |
| FID | Free Induction Decay |
| FT | Fourier Transformation |
| H_2O | Wasser |
| HPLC | Hochleistungsflüssigchromatographie |
| IR | Infrarot |
| K | Kelvin |
| k | Kilo |

| | |
|------------------|---|
| LC | Liquid Chromatography |
| MAA | Methacrylsäure |
| MAS | Magic Angle Spinning |
| MeOH | Methanol |
| MIP | Molecular Imprinted Polymer |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| NOESY | Nuclear Overhauser Spectroscopy |
| NP | Normal Phase |
| PC | Personal Computer |
| PhPh | Phenanthro[3,4-c]phenanthren |
| PMODS | Polymethyloctadecylsiloxan |
| PMOS | Polymethyloctylsiloxan |
| ppm | Parts per Million |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| RF | Rotationsfrequenz |
| RP | Reversed Phase |
| S_{BET} | Spezifische Oberfläche (Brunauer Emmett Teller) |
| SEM | Scanning Electron Microscope |
| SRM | Standard Reference Material |
| SS-APT | Solid-State Attached Proton Test |
| T_1 | Longitudinale Relaxationszeit |
| T_2 | Transversale Relaxationszeit |
| TBN | Tetrabenzonaphthalin |
| T_{CH} | Kreuzpolarisationskonstante |
| TDVE | Triethylenglycoldivinylether |
| TEM | Transmission Electron Microscope |
| TGA | Thermogravimetrie |
| THF | Tetrahydrofuran |
| t_m | Mischzeit |
| UV | Ultraviolett |
| WISE | Wideline-Separation |
| XRD | Röntgendiffraktometrie |

1 Einleitung

Die Weiterentwicklung moderner Analysemethoden hat in den vergangenen Jahren zu einer Herabsetzung der Nachweisgrenzen verschiedenster Stoffklassen geführt und es so zunehmend ermöglicht, bisher unbekannte Inhaltsstoffe zu isolieren. Von besonderem Interesse für die Analytik ist hierbei die Auftrennung von Wirkstoffen in pflanzlichen und tierischen Materialien. Eine Isolierung, Anreicherung und Auftrennung dieser Inhaltsstoffe ist für die pharmazeutische Forschung von großer Bedeutung. Durch gezielten Einsatz bisher noch nicht bekannter Wirkstoffe könnte es gelingen, unterschiedliche Krankheitsverläufe positiv zu beeinflussen und durch die Entwicklung neuer Medikamente Krankheiten gänzlich zu heilen oder erst gar nicht entstehen zu lassen. Eine wichtige Rolle spielt die Analytik aber auch bei der Untersuchung verschmutzter Boden- und Wasserproben. Nur wenn alle Inhaltsstoffe bekannt sind, kann eine Sanierung der Böden oder die Reinigung des Wassers mit angebrachten Mitteln erfolgen. Eine Abtrennung verschiedenster Stoffklassen ist hier von entscheidender Bedeutung.

Folglich sind beide Themengebiete auf leistungsfähige Trennmethoden, die es ermöglichen, auch geringste Mengen an Inhaltsstoffen nachzuweisen, angewiesen. Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) sowie deren Miniaturisierung (Kapillar-HPLC) und analoge Techniken wie die Kapillarelektrophorese (CE) und die Kapillarelektrochromatographie (CEC) haben sich zu einer wichtigen Methode zur Auftrennung komplexer Substanzgemische entwickelt. Von entscheidender Rolle bei der Auftrennung verschiedenster Inhaltsstoffe ist aber, nach wie vor, das Packungsmaterial, welches in den HPLC-Säulen oder Kapillaren enthalten ist. Kieselgele als Trägermaterial haben sich dabei als besonders geeignet herausgestellt^[1]. Die hohe Druckstabilität sowie die einfache Handhabung und große Häufigkeit der Kieselgelmatrix sind wichtige Vorteile. Zudem kann über eine relativ einfache Synthesechemie eine Funktionalisierung bzw. Modifikation dieser Trägermaterialien erreicht werden. Daraus ergeben sich, in wenigen Schritten, eine Vielzahl

unterschiedlichster Materialien, die für die Auftrennung von polaren bis unpolaren, von sauren, als auch basischen Materialien sowie von hydrophilen bis zu lipophilen Verbindungen innerhalb bestimmter Grenzen verwendet werden. Die Kieselgeloberfläche kann durch Reaktion mit langkettigen Alkylsilanen (C_{18} bis C_{34}) so verändert werden, daß die daraus resultierenden Trennphasen nicht mehr die hydrophilen Eigenschaften des Trägermaterials, sondern die lipophilen der Alkylketten zeigen. Diese Art der sogenannten Reversed Phase (RP)-Trennphasen sind heutzutage in den Analytik-Laboratorien weit verbreitet und eignen sich hervorragend zur Auftrennung einer Vielzahl an Verbindungen^[2]. Als Beispiel seien die C_{18} - und C_{30} -modifizierte Trennmaterialien erwähnt, die Alkylketten der angegebenen Länge auf der Oberfläche des Trägermaterials besitzen. Mit diesen Phasen wird es möglich, z.B. Tocopherole oder Carotinoide aufzutrennen. Gleichzeitig wird schnell deutlich, daß ständig Bedarf an der Weiterentwicklung der bestehenden Trennphasen besteht^[3]. Denn nur, durch mit sehr langen Alkylketten modifizierte Phasen (C_{30}), gelang es, die verschiedenen Stereoisomere der Carotinoide^[4-6] aufzutrennen. Dasselbe Verhalten gilt auch für die Auftrennung der Stereoisomere von γ - und β -Tocopherol^[7,8]. Nur durch Phasen mit hoher Formselektivität, wie sie gerade die C_{30} -Ketten auf Kieselgel zeigen, konnte es gelingen, diese Verbindungen voneinander zu trennen. Außer den alkylkettenmodifizierten Kieselgelen wurden auch die verschiedensten organischen Systeme auf deren Oberfläche angebunden. Bei aromatischen Selektoren wie Fluoren^[9-11] oder Acridin^[12] bestimmen nicht mehr van der Waals-Wechselwirkungen, sondern vielmehr π - π -Wechselwirkungen, den Trennprozeß.

Ein weiterer Vorteil von Kieselgelen besteht darin, daß die für die Trennung notwendigen Selektoren nicht nur kovalent gebunden, sondern auch adsorptiv auf das Trägermaterial aufgetragen werden können. Hierzu eignen sich vor allem Polyethylen^[13], Polybutadien^[14], Polystyrol^[15,16] sowie Polymethylalkylsiloxane^[17-21] mit unterschiedlich langen Alkyl- und Polysiloxanketten. Eine Nachbehandlung der Polysiloxansysteme durch intensive Bestrahlung (Gamma- oder Mikrowellenbestrahlung) oder Temperaturbehandlung wird in jüngster Zeit vermehrt genutzt, um stabilere Polysiloxanschichten auf der Kieselgelmatrix zu erhalten^[22-26]. Die, auf diese Weise, nachbehandelten Systeme zeigen kaum mehr ein Ablösen der Selektoren und damit

eine bessere Langzeitstabilität. Allerdings ist über die Effekte solcher Behandlungen auf die Struktur dieser Materialien noch relativ wenig bekannt.

Um Phasen mit verbesserten Eigenschaften darzustellen, wurde in der Vergangenheit bereits versucht, rein organische Polymere als Trägermaterialien in der HPLC zu verwenden. Diese haben den Vorteil einer erhöhten pH-Stabilität und können durch eine einfache Einbindung funktioneller Gruppen leichter modifiziert und angepaßt werden. Eine unterschiedliche und stärkere Quellbarkeit dieser Polymere in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, im Vergleich zu rein anorganischen Trägersystemen, macht aber in Bezug auf Druckstabilität, und somit bei der Anwendung als HPLC-Basismaterial, einige Schwierigkeiten. Daher haben sich nur wenige rein organische Trennphasen, meist für sehr spezielle Trennprobleme, durchgesetzt. Zu erwähnen sind hierbei vor allem Phasen, die aus Polystyrol^[27] unterschiedlicher Quervernetzung, aber auch aus Cellulose^[28], modifizierten Polyvinyl- sowie Polyallylalkoholen bestehen.

Eine wichtige Weiterentwicklung beider Systeme stellen die sogenannten organisch / anorganischen Hybridpolymere dar^[29]. Durch eine Kombination organischer Polymere und anorganischer Trägermaterialien sollen die jeweils positiven Eigenschaften der verschiedenen Systeme vereint werden, ohne die erwähnten Nachteile in die neuen Phasen miteinzubauen. Eine hohe Druck- und stark verbesserte pH-Stabilität sind die Folge. Auf diese Weise kann es gelingen, komplexe Trennprobleme durch die Verwendung stabiler anorganischer Basismaterialien, welche mit organischen Selektoren modifiziert werden, zu lösen.

Für komplexe Trennprobleme bietet sich die Synthese von speziellen Trennphasen an, die jeweils auf ganz bestimmte Stoffklassen angepaßt werden. Bei der Auswahl geeigneter Phasen spielt demnach die Struktur einer Trennphase eine entscheidende Rolle. Zwar wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl von chromatographischen Testmethoden^[30-32] mit Standardsubstanzgemischen eingeführt, diese geben jedoch nur indirekten Einblick in die Struktur und das Dynamikverhalten der jeweiligen Trennphasen. Daher sind spektroskopische Methoden wie die FT-IR^[33]- und Raman-Spektroskopie^[34] sowie photoakustische^[35] oder Fluoreszenz-Spektroskopie^[36] in der Analytik neuer Trennphasen von großer Aussagekraft. Auch abbildende Methoden wie

Elektronenmikroskop-Aufnahmen helfen dabei, neue Phasen eingehend zu charakterisieren. Als elementare Methode bei der Untersuchung von Trennmaterialien hat sich aber die Festkörper-NMR-Spektroskopie^[7,37-40] erwiesen. Mit ihr ist es möglich, nicht nur die Struktur sondern auch die Dynamik der ²⁹Si-Kerne des Trägermaterials als auch der ¹³C-Kerne der organischen Liganden aufzuklären. Zudem bietet auch die ¹H-NMR-Spektroskopie Rückschlüsse auf Struktur- und Dynamikverhalten^[41]. So wurde es mittels speziellen Methoden der ¹³C-Festkörper-NMR-Spektroskopie möglich, die Struktur einer C₃₀-Trennphase mit den Trenneigenschaften dieser Phasen in der HPLC zu korrelieren. Über Spindiffusionsmessungen wurden unterschiedliche mobile Alkylkettenanteile nachgewiesen und deren Anordnung in Domänen auf der Kieselgeloberfläche untersucht^[42]. Es konnte gezeigt werden, daß eher starre Eigenschaften der Alkylketten eine Trennung von Tocopherolen oder Carotinoiden positiv beeinflussen.

Die mittels spektroskopischen Methoden nachgewiesenen Eigenschaften neuer Phasen helfen, deren Trennverhalten zu erklären und Voraussagen über die Auftrennung bestimmter Substanzklassen zu machen. Eine Kombination aus Synthese, Charakterisierung und Austesten neuer Phasen ist somit der erste Schritt, maßgeschneiderte Trennphasen für sehr spezielle Trennprobleme zu entwickeln.

2 Problemstellung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Graduiertenkollegs „Chemie in Interphasen – Synthese, Dynamik und Anwendung polymerfixierter Reaktionszentren“ erstellt. Das dabei zugrunde liegende Interphasenkonzept beschreibt Bereiche, in denen sich eine stationäre Phase und eine mobile Komponente in molekularer Dimension durchdringen, ohne eine homogene Phase zu bilden. Unter Berücksichtigung dieses Konzeptes sollten neue stationäre Trennphasen dargestellt, charakterisiert und zur Anwendung gebracht werden. Hierbei wurde eine Vielzahl von Trägermaterialien für die HPLC entwickelt und die daraus gewonnenen Erkenntnisse auch auf die Dünnschichtchromatographie übertragen.

Zuerst sollte die Darstellung von reinen Kieselgelen untersucht werden. Ziel war es, durch die Wahl geeigneter Synthesebedingungen, sphärische Silicapartikel mit einer sehr uniformen Größe und Gestalt als Trägermaterial darzustellen. Dies erforderte die Variation verschiedenster Reaktionsparameter wie Eduktverhältnisse, Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Reaktionszeitraum, Art der Reaktantenzugabe und Auswahl des geeigneten Katalysators.

In einem weiteren Schritt sollte versucht werden, diese sphärischen Kieselgelpartikel mit einer homogenen Schicht an organischen Polymeren zu ummanteln. Dieser Coating-Prozeß bedurfte wiederum einer sehr genauen Einstellung der Synthesebedingungen. Zudem war es von Interesse, mit Polysiloxanen adsorbiertes Kieselgel mittels der Festkörper-NMR-Spektroskopie genau zu charakterisieren und dessen Alterungsverhalten zu beobachten. Verschiedene Arten der Immobilisierung von Polysiloxanen auf Kieselgel als Trägermaterial sollten hierbei untersucht und miteinander verglichen werden. Dabei wurde der Einfluß von Temperaturbehandlung, Mikrowellen- sowie γ -Strahlung auf die Struktur und Dynamik der adsorbierten Polysiloxane eingehend mit Hilfe der ^{29}Si - und ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie untersucht.

Eine besondere Bedeutung sollte auch den Hybridpolymer-Systemen zukommen. Es

sollten neue methacrylat- und vinylmodifizierte Kieselgele synthetisiert und in einem angeschlossenen Schritt mit organischen Monomeren polymerisiert werden. Zur Polymerisation sollten Alkylvinyletherderivate verwendet werden, deren Polymerisationsverhalten zuvor in rein organischer Phase untersucht wurde. Das, auf diese Weise, erhaltene Wissen über Struktur und Dynamik dieser Polyalkylvinyletherphasen konnte dann in modifizierter Weise auf die Charakterisierung der Hybridmaterialien übertragen werden.

Durch eine Variante des Sol-Gel-Prozesses unter Verwendung von Templatmolekülen sollte geklärt werden, ob auf diese Weise neue Trägermaterialien mit hohem Organisationsgrad dargestellt werden können. Verschiedene *n*-Alkyltriethoxysilane mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 (Kohlenstoffatome) wurden hierzu in eine Tetraethoxysilanmatrix einpolymerisiert.

Ein interessantes Gebiet stellt die NMR-spektroskopische Charakterisierung von Molecular Imprinted Polymers (MIP's) dar. Bisher ist noch kein direkter Nachweis über den Wechselwirkungsmechanismus der in eine Polymermatrix eingeschlossenen Templatmoleküle gelungen. Daher sollte versucht werden, mit neuen Methoden der Suspensions-NMR-Spektroskopie die Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen Templatmolekülen und geprägter Polymerphase zu bestimmen.

Ziel war es, diese neuen Materialien mit Hilfe moderner Methoden der Festkörper- und Suspensions-NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Hierbei sollten auch neue Methoden wie die ¹H-MAS-Doppelquanten-NMR-Spektroskopie oder das SSAPT (Solid-State-Attached-Proton-Test) -Experiment auf den NMR-Spektrometern implementiert und angewendet werden. Aber auch die chromatographischen Eigenschaften der neu synthetisierten stationären Phasen waren von großem Interesse und sollten mit Standard-Materialien für die HPLC untersucht werden. Dabei kamen vor allem vom National Institute of Standards and Technology (NIST) in Gaithersburg (USA) entwickelte Standard-Referenz-Materialien (SRM), die sich aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zusammensetzen, zum Einsatz. Diese eignen sich hervorragend, um die molekulare Formerkennung der neuen Trennphasen aufzuklären.

Ein wichtiger Bestandteil der vorliegenden Arbeit sollte auch die interdisziplinäre Zusammenarbeit innerhalb des Graduiertenkollegs „Chemie in Interphasen“ einnehmen. Durch intensive Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen konnte es so gelingen, eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden auf die dargestellten Systeme gewinnbringend anzuwenden. So kamen neben der NMR-Spektroskopie in all ihren Varianten auch die Elektronenmikroskopie mit den Methoden der Scanning-Electron-Microscopy (SEM) und Transmission-Electron-Microscopy (TEM), die IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie (TGA)- und Röntgendiffraktometrie (XRD) zur Anwendung.

3 Einführung in die Synthese, Charakterisierung und Anwendung neuer Trennphasen

3.1 Allgemeines zur Synthese neuer stationärer Phasen

Stationäre Phasen können aus zwei grundsätzlich verschiedenen Komponenten dargestellt werden. Zum einen bietet die Verwendung rein organischer Materialien eine sehr gute pH-Stabilität und durch eine Vielzahl an funktionellen Gruppen eine sehr vielfältige Synthesechemie.

Andererseits ist die Druckstabilität rein anorganischer Kieselgele bis heute unübertroffen. Sehr geringes Quellverhalten sowie sehr einfache Modifizierungsmöglichkeiten sind weitere Vorteile solcher Materialien.

Natürlich bietet sich eine Kombination beider Systeme an. Dabei muß jedoch darauf geachtet werden, daß nur die jeweils gewünschten positiven Eigenschaften der verschiedenen Systeme in das gemeinsame Hybridpolymer hinein übertragen werden. Dennoch bietet dieses Konzept das größte Entwicklungspotential der nächsten Zeit. Als sehr limitierender Faktor bei der Darstellung neuer stationärer Phasen gilt keineswegs ein Ideemangel. Vielmehr haben sich Forderungen wie einfache, schnelle und preiswerte Syntheseschritte, sehr reproduzierbar verlaufende Reaktionen und eine breite Anwendbarkeit als sehr schwierig herausgestellt. Im Widerspruch dazu benötigen viele der neuen Trennphasen komplizierte Darstellungsprozeduren und sind jeweils auf nur sehr engem Raum einsetzbar. Dies wird durch die Entwicklung der letzten Jahre verdeutlicht. Immer zielgerichteter werden neue Systeme für sehr spezielle Anwendungen entworfen. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde versucht, mit relativ einfachen Methoden der Synthesechemie neue Phasen darzustellen und deren Anwendbarkeit zu beweisen. Einfache Methoden bedeuten aber nicht eine einfache Darstellung. Gerade bei Verwendung des Sol-Gel-Prozesses muß eine Vielzahl an Parametern, wie Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Eduktverhältnisse,

Menge an Katalysator, Art und Menge des Lösungsmittels usw. variiert und später exakt justiert werden. Sind die „richtigen“ Bedingungen erst einmal bekannt und ist der Syntheseprozess optimiert, klingt die beschriebene Darstellung oft sehr einfach.

3.2 Allgemeines zur Charakterisierung mittels der NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie ist bei der Charakterisierung von Trennphasen die Methode der Wahl. Durch zahlreiche neue Pulsprogramme und Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Spektrometer werden mittels NMR-Untersuchungen immer detailliertere Informationen über die Struktur als auch Dynamik von stationären Phasen erhalten.

Als besonders leistungsstark haben sich hierbei die Festkörper- und Suspensions-NMR-Spektroskopie herausgestellt. Da aber bei der Untersuchung unlöslicher Polymerproben, im Vergleich zur Hochauflösungs-NMR-Spektroskopie, zusätzliche Wechselwirkungen auftreten, wurden neue Pulssequenzen entwickelt, um die Nachteile der Festkörper-NMR-Spektroskopie zu umgehen^[43-45]. Zum einen kommt es durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung (chemical shift anisotropy) zu stark vergrößerten Linienbreiten. Gleiche Effekt haben starke, durch den Raum wirkende, dipolare Wechselwirkungen und bei Kernen mit einem Kernspin größer eins auftretende Quadrupolwechselwirkungen. Die Beweglichkeit der einzelnen Kerne ist in solchen Systemen stark eingeschränkt und spiegelt sich in verlängerten longitudinalen Relaxationszeiten der Kerne, im Vergleich zur NMR-Spektroskopie in Lösung, wider.

Als Beitrag zur Lösung der oben beschriebenen Probleme hat sich die von Andrew^[46] eingeführte Rotation um den magischen Winkel herausgestellt. Das Magic Angle Spinning (MAS) führt sowohl zur Minimierung der dipolaren Kopplungen als auch der Anisotropie der Chemischen Verschiebung. Beide linienverbreiternden Effekte zeigen eine Abhängigkeit zur Orientierung der Probe im Magnetfeld, welche sich mit dem Term $(3\cos^2\theta-1)$ beschreiben läßt. Wird nun eine Probenrotation um einen Winkel von $54,7^\circ$, den sogenannten magischen Winkel, durchgeführt, wird dieser Term im Idealfall gerade Null. Um ein optimales Ergebnis zu erzielen, sollten sich die

Rotationsfrequenzen in der Größenordnung der Differenzen der chemischen Verschiebungen bewegen.

Die von Hartmann und Hahn^[47] eingeführte Kreuzpolarisation, bei der ein Magnetisierungstransfer von den empfindlicheren Protonen auf Heteroatome wie ^{13}C , ^{29}Si oder ^{31}P stattfindet, löst das Problem der langen T_1 -Zeiten. So verkürzt sich einerseits die Wartezeiten zwischen den Pulsen, da nur noch die T_1 -Zeit der Protonen beachtet werden muß. Andererseits kann ein Empfindlichkeitsgewinn erreicht werden, der wiederum vom Quotient des gyromagnetischen Verhältnisses der verschiedenen Kerne abhängt. Im Falle eines Magnetisierungstransfers auf ^{13}C -Kerne beträgt das Verhältnis $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{C}}$ ungefähr vier^[48]. Allerdings wird eine Quantifizierung der auf diese Weise gemessenen Spektren schwierig, da verschiedene Kerne ein unterschiedliches Kreuzpolarisationsverhalten zeigen. Je nach Beweglichkeit des Strukturelementes und Anzahl der umgebenden Protonen fällt die Kreuzpolarisationseffizienz unterschiedlich stark aus.

Bei der Charakterisierung neuer Trennphasen hat sich eine Kombination aus beiden oben erwähnten Techniken bei gleichzeitiger Hochleistungsentkopplung der Protonen durchgesetzt. Die resultierende CP/MAS-NMR-Spektroskopie ist bei der Untersuchung neuer Materialien nicht mehr wegzudenken.

3.2.1 ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie liefert vielfältige Informationen über die Struktur der dargestellten Phasen. So dient sie zum einen zur Synthesekontrolle, kann aber auch zur Bestimmung des dynamischen Verhaltens und der Morphologie von organischen Liganden herangezogen werden. Durch den weiten chemischen Verschiebungsbereich von über 200 ppm können sehr detaillierte Aussagen über die entwickelten Trennphasen getroffen werden^[41].

3.2.2 ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektroskopie

Die ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektroskopie dagegen gibt Einblick in die Struktur des verwendeten anorganischen Trägermaterials^[49-51]. Zum einen können Aussagen über

Funktionalität und Quervernetzungsgrad der eingesetzten Silane auf der Kieselgeloberfläche gemacht werden. Zum anderen sind Rückschlüsse auf Mobilität und Dynamikverhalten unterschiedlicher Silylspezies möglich. Da die chemische Verschiebung der unterschiedlichen Silylspezies von der Anzahl der direkt benachbarten Sauerstoffatome und der weiteren Vernetzung mit Silizium-Atomen abhängt, ist eine leichte Unterscheidung zwischen den verschiedenen Struktureinheiten möglich. Abbildung 1 stellt die am häufigsten auftretenden Strukturelemente zusammen mit deren chemischen Verschiebungen dar^[52].

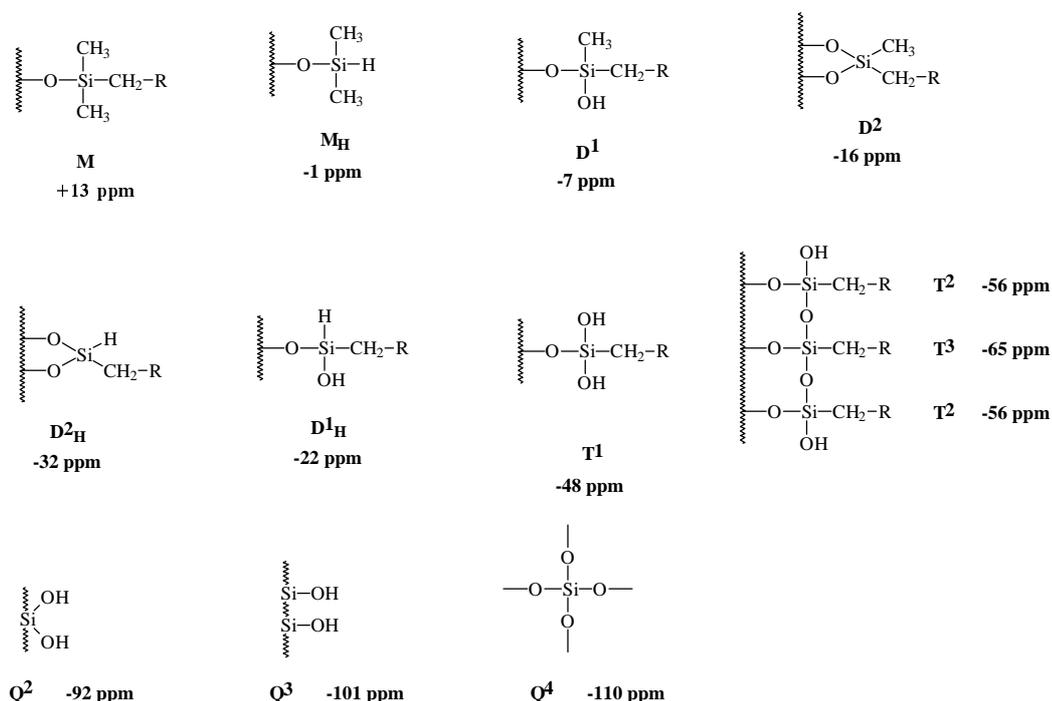


Abbildung 1: Verschiedene Si-Struktureinheiten mit ihren chemischen Verschiebungswerten

3.3 Allgemeines zur chromatographischen Charakterisierung

Neben der Festkörper-NMR-Spektroskopie stellt die Chromatographie selbst die aussagekräftigste Methode zur Evaluierung neuer Trennphasen dar. Einerseits hängt der chromatographische Trennprozeß stark von der stationären Phase ab, andererseits können aber durch eine chromatographische Charakterisierung noch weitere Einflüsse wie Polarität des Lösungsmittels, Temperatureffekte, Flußraten - also das Verhalten bei verschiedenen Drücken, sowie Langzeit- und pH-Stabilität untersucht werden. Für

diesen Zweck wurde eine Vielzahl von Testmischungen entwickelt, die jeweils zur Bestimmung ganz spezieller Eigenschaften vorgesehen sind. Es muß deutlich erwähnt werden, daß der Sinn solcher Testmischungen nicht in der Unterscheidung guter und schlechter Trennphasen liegt. Vielmehr soll mit Hilfe solcher Testverfahren die für ein spezielles Problem geeignete stationäre Phase ausgewählt werden. Die meisten Testmischungen beschäftigen sich mit silanophilen oder hydrophoben Eigenschaften der Phasen und sind daher, insbesondere für die Trennung von basischen Verbindungen, von großer Bedeutung^[30,53-63].

Zur Charakterisierung der Formerkennung einer bestimmten Phase, die vor allem bei der Auftrennung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)^[64] oder polychlorierten Biphenylen (PCB)^[65] und Nitroaromaten eine große Rolle spielt, wurden mehrere spezielle Testmischungen von Sander und Wise entwickelt^[32]. Durch eine, jeweils von den Eigenschaften der Trennphase, abhängige Elutionsreihenfolge kann auf die Formselektivität dieser Materialien geschlossen werden^[4,63,66,67].

3.3.1 Standard Reference Material (SRM) 869a^[68]

Ursprünglich wurde diese Testmischung zur Evaluierung der Formselektivität unterschiedlicher C₁₈-Phasen entwickelt. Die Formselektivität hängt dabei einerseits von der Art der Anbindung des Silanes und dessen Quervernetzungsgrades an der Kieselgeloberfläche ab. Das Testgemisch enthält Hexahelicen (PhPh), sowie Tetrabenzonaphthalin (TBN) und Benzo[a]pyren (BaP). Diese drei PAK's unterscheiden sich nur leicht in ihrer Form. BaP besitzt eine völlig planare Struktur, wogegen TBN etwas aus der Ebene verzerrt ist und PhPh eine Art Helixstruktur bildet.

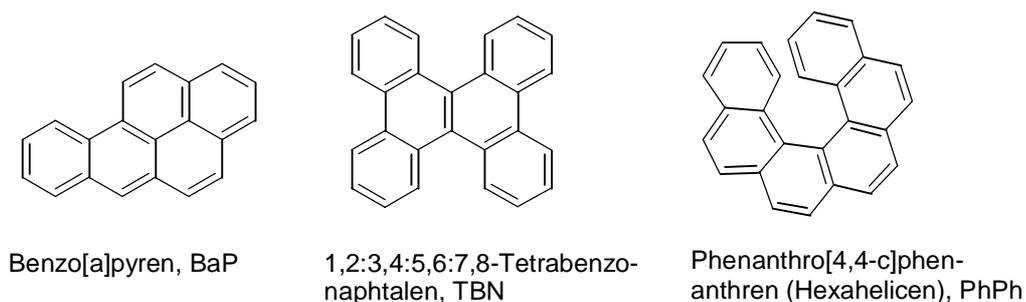


Abbildung 2: Strukturformeln der im SRM869a-Test enthaltenen Verbindungen

Über die Elutionsreihenfolge kann nun auf den Charakter der molekularen Formerkennung verschiedener Phasen geschlossen werden. Als Klassifizierung dienen Phasen, die mit „polymeric“, „intermediate“ oder „monomeric“ bezeichnet werden. Über den Selektivitätsfaktor $\alpha_{\text{TBN/BaP}}$ erfolgt die Einteilung der stationären Phasen in diese drei Klassen^[67]. Als „polymer“ bezeichnete Phasen besitzen einen α -Wert kleiner eins und zeichnen sich durch eine hohe molekulare Formerkennung aus. Phasen mit Werten zwischen 1 und 1.7 werde als „intermediate“ bezeichnet. Sie besitzen eine relativ schwache Formerkennung. Ist α größer als 1.7 haben die Phasen monomeren Charakter und sind somit nicht mehr zur Auftrennung von Stereoisomeren geeignet, können aber durchaus andere positiven Eigenschaften besitzen.

3.3.2 Standard Reference Material (SRM) 1647c^[69]

Diese Testmischung enthält 16 PAK, die häufig in verschmutzten Böden als Umweltgifte mit cancerogenem Charakter enthalten sind.

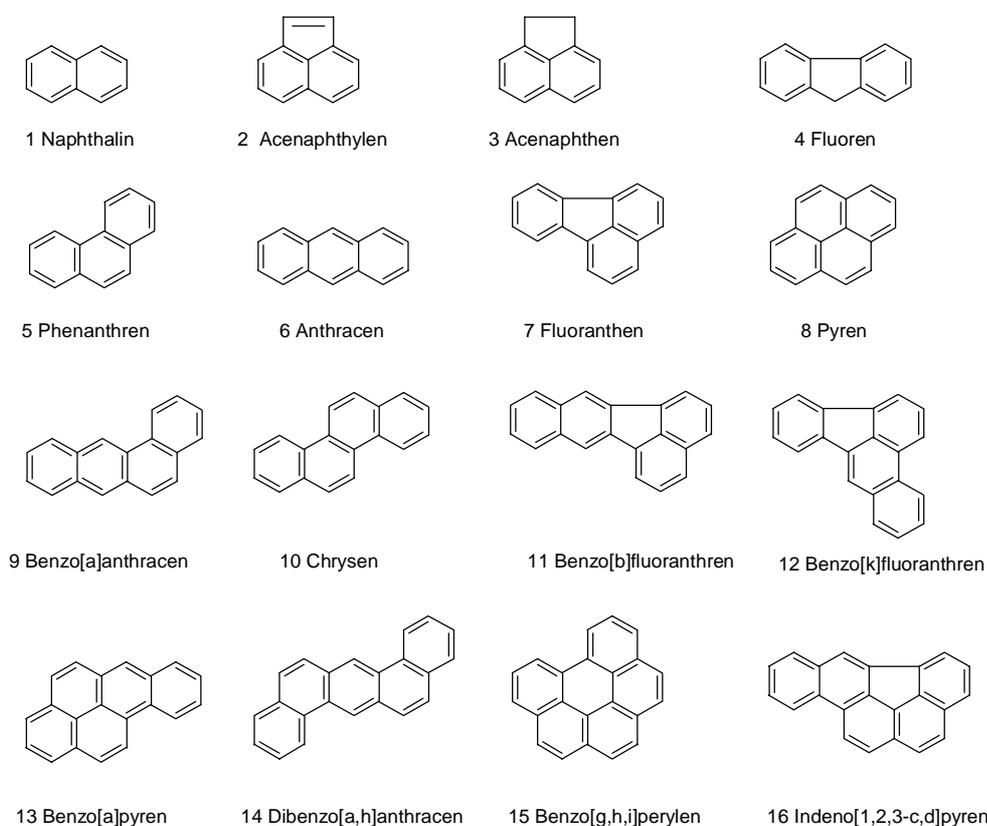


Abbildung 3: Strukturformeln der im SRM1647c-Test enthaltenen Verbindungen

Die in dieser Testmischung enthaltenen Substanzen werden von der amerikanischen Umweltbehörde als Hauptverschmutzer des Trinkwassers aufgeführt^[70]. Abbildung 3 zeigt die Strukturen der verschiedenen PAK's. Ähnlich wie im SRM869a-Test läßt die Elutionsreihenfolge der Trennung Rückschlüsse über den polymeren Charakter und damit über die Formerkennung der zur Trennung verwendeten stationären Phase zu. Vor allem die Paare 3,4 sowie 9,10 und 15,16 gelten als besonders schwierig auftrennenbar. Dabei ist die Elutionsreihenfolge des Paares 15,16 sehr aussagekräftig. eluiert 15 vor 16 handelt es sich um stationäre Phasen mit hoher Formerkennung. Ist die Elutionsreihenfolge allerdings umgekehrt, so besitzen die HPLC-Trennphasen eher monomeren Charakter mit einer geringen Formerkennung.

4 Organische Polyalkylvinylether-Phasen

In der Chromatographie ist eine Vielzahl von stationären Phasen verbreitet. Wie schon in der Einleitung beschrieben, handelt es sich hierbei meist um mit Organosilanen modifizierte Kieselgele. Restliche Silanolgruppen in diesen Materialien können zu Problemen mit basischen Verbindungen führen und die Trennungen dieser Stoffgruppe durch breite Peaks, unsymmetrische Signale oder lange Retentionszeiten erschweren^[71-73]. Zudem kommt es durch die begrenzte pH-Stabilität von Kieselgelen als Trägermaterial zu weiteren Beschränkungen bei deren Verwendung^[74].

Aus diesen Gründen ist die Entwicklung neuer stationärer Phasen auf der Basis rein organischer Systeme, die oftmals über den gesamten pH-Bereich hinweg eingesetzt werden können, von großem Interesse. Im folgenden wird daher die Synthese von porösen Polymerpartikeln aus Alkylvinylether-Derivaten beschrieben^[75].

4.1 Synthese von Polyalkylvinylether-Phasen

Zusammengefaßt kann die Synthese als radikalische Polymerisation in Suspension beschrieben werden^[76]. Dabei kommen *n*-Octadecylvinylether (C₁₈VE) und *n*-Butylvinylether (C₄VE) zum Einsatz, die zusammen mit Triethylglycoldivinylether (TDVE) oder Divinylbenzol (DVB), welche als Quervernetzer zugesetzt werden, zusammen mit zugesetzten Polyvinylalkoholen die stationäre Phase bilden. Das verwendete Divinylbenzol setzt sich dabei aus den *o*-, *m*- und *p*-Isomeren zusammen, wobei das *m*-Divinylbenzol mit über 80% den Hauptbestandteil bildet. In Tabelle 1 sind die verschiedenen Eduktverhältnisse angegeben. Daraus wird deutlich, daß 3 Gruppen von Polymeren dargestellt wurden. Die erste Gruppe wurde aus verschiedenen Verhältnissen an C₁₈VE und TDVE dargestellt. Bei der zweiten Gruppe handelt es sich um aus C₁₈VE, C₄VE und DVB dargestellte Polymere. Gruppe 3 beschreibt Polymerphasen, die aus reinem Quervernetzer TDVE aufgebaut sind. Auf diese Weise gelingt es, organische Phasen unterschiedlicher Beweglichkeiten zu

synthetisieren, deren Struktur und Dynamikverhalten mit der Festkörper- und Suspensions-NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden kann.

| Polymere | Gruppe | Molverhältnis (%) | | | |
|--|--------|--------------------|-------------------|------|-----|
| | | C ₁₈ VE | C ₄ VE | TDVE | DVB |
| 40C ₁₈ 60TDVE | I | 40 | - | 60 | - |
| 30C ₁₈ 70TDVE | I | 30 | - | 70 | - |
| 20C ₁₈ 80TDVE | I | 20 | - | 80 | - |
| 30C ₁₈ 30C ₄ 40DVB | II | 30 | 30 | - | 40 |
| 100TDVE | III | - | - | 100 | - |

Tabelle 1: Zusammensetzung der verschiedenen Polyalkylvinylether-Phasen

4.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung

4.2.1 ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie

Abbildung 4 zeigt die durch ¹³C-CP/MAS-NMR-Untersuchungen aufgeklärten Strukturen dieser Polymerphasen am Beispiel der C₁₈TDVE und 30C₁₈30C₄40DVB-Phasen.

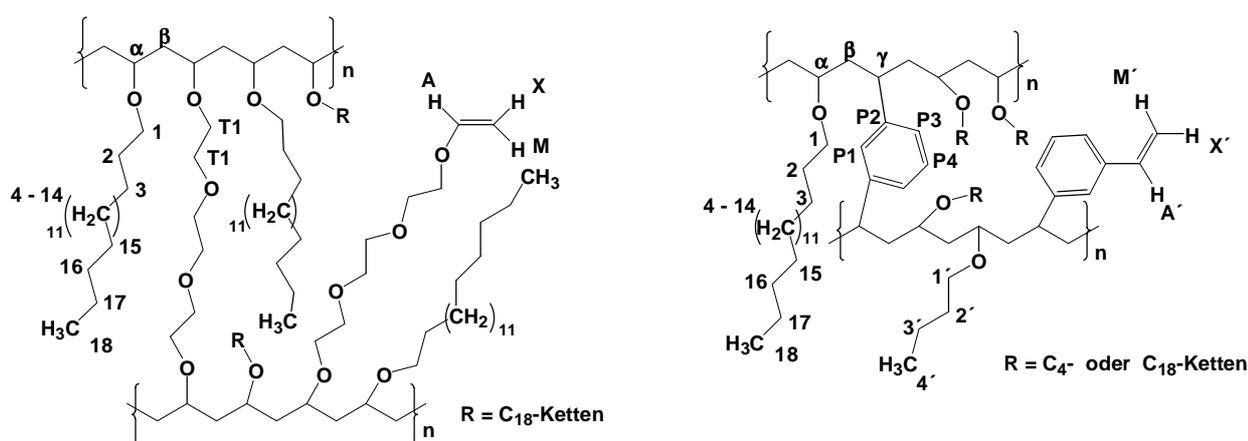


Abbildung 4: Strukturen der C₁₈TDVE Phasen (Gruppe I, links) und der 30C₁₈30C₄40DVB-Phasen (Gruppe II, rechts)

Unabhängig vom Verhältnis $C_{18}VE : TDVE$ das innerhalb der ersten Gruppe verwendet wurde, zeigen die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren nur geringe Unterschiede. Das Spektrum von $20C_{18}80TDVE$ ist typisch für diese Gruppe. Dank der hervorragenden Auflösung der Festkörper-NMR-Spektren ist es möglich, selbst die einzelnen Atome der C_{18} -Ketten zuzuordnen. Diese erscheinen im Abbildung 5 dargestellten Spektrum im Bereich von 14 bis 33 ppm. Die Signale des Polymergrundgerüsts ($C-\alpha$, $C-\beta$) liegen bei 44 ppm (Methyleneinheiten) und bei 67.7 ppm ($-CH-O$ -Einheiten). Die Signale des Quervernetzers sowie von C-1 der C_{18} -Kette liegen im selben Bereich von 68 ppm. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Vinylgruppen liegen im typischen chemischen Verschiebungsbereich von Vinylethern. C(A) ist durch die Einwirkung des benachbarten Sauerstoffs tieffeldverschoben bei 151.9 ppm, wohingegen C(MX) bei 85.8 ppm liegt und somit hochfeldverschoben ist.

Die zweite Gruppe an Polymerphasen wurde aus $C_{18}VE$, C_4VE und DVB dargestellt und zeigt ähnliche Signale der Polymer-Seitenketten wie im Falle der zuvor beschriebenen Polymere. Allerdings führt die Verwendung von DVB anstatt TDVE zu anderen Signalmustern im Tieffeld zwischen 120 und 150 ppm. Die quartären Kohlenstoffatome des DVB (C-P2) liegen bei 145 ppm während die tertiären bei 127.8 ppm Resonanzen besitzen (C-P1, C-P3, C-P4). Breite Signale im Bereich von 135 ppm (C-A') und 120 ppm (C-M'X') werden durch unpolymerisierte Vinylgruppen des Quervernetzers DVB verursacht. Die Resonanzen der C_4 -Einheiten können nicht von den anderen Signalen aufgelöst werden.

Eine dritte Gruppe kann aus den Phasen des reinen Quervernetzers TDVE gebildet werden. Die Spektren dieser Phasen zeigen ein völlig anderes Signalmuster als die zuvor beschriebenen Systeme. Die Signale des Polymergrundgerüsts liegen bei 44 ppm ($C-\beta$) sowie zwischen 67 und 73 ppm ($C-\alpha$). Dabei befinden sich die Resonanzen der Kohlenstoffatome des Quervernetzers (C-T1) im selben Bereich der chemischen Verschiebung wie $C-\alpha$. Dennoch bleibt eine Vielzahl an Signalen übrig, die sich nicht mit den Struktureinheiten von polymerisiertem TDVE erklären lassen. Diese zusätzlichen Signale gehören vielmehr zu Polyvinylalkohol (PVA), der in der Synthese als eine Art Polymerisationsbasis und Porogen zugegeben wird. Durch den Vergleich mit einem Spektrum von reinem PVA konnten alle Signale zugeordnet

werden. Offensichtlich besitzt der in der Synthese eingesetzte PVA eine Vielzahl verschiedener Struktureinheiten. Der Produktionsprozeß von PVA verläuft über eine Verseifungsreaktion von Polyvinylacetat, was zur Bildung von Halbacetalen und Acetalen als Nebenprodukten führen kann. Signale solcher Struktureinheiten sind auch in diesem Fall in den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren enthalten.

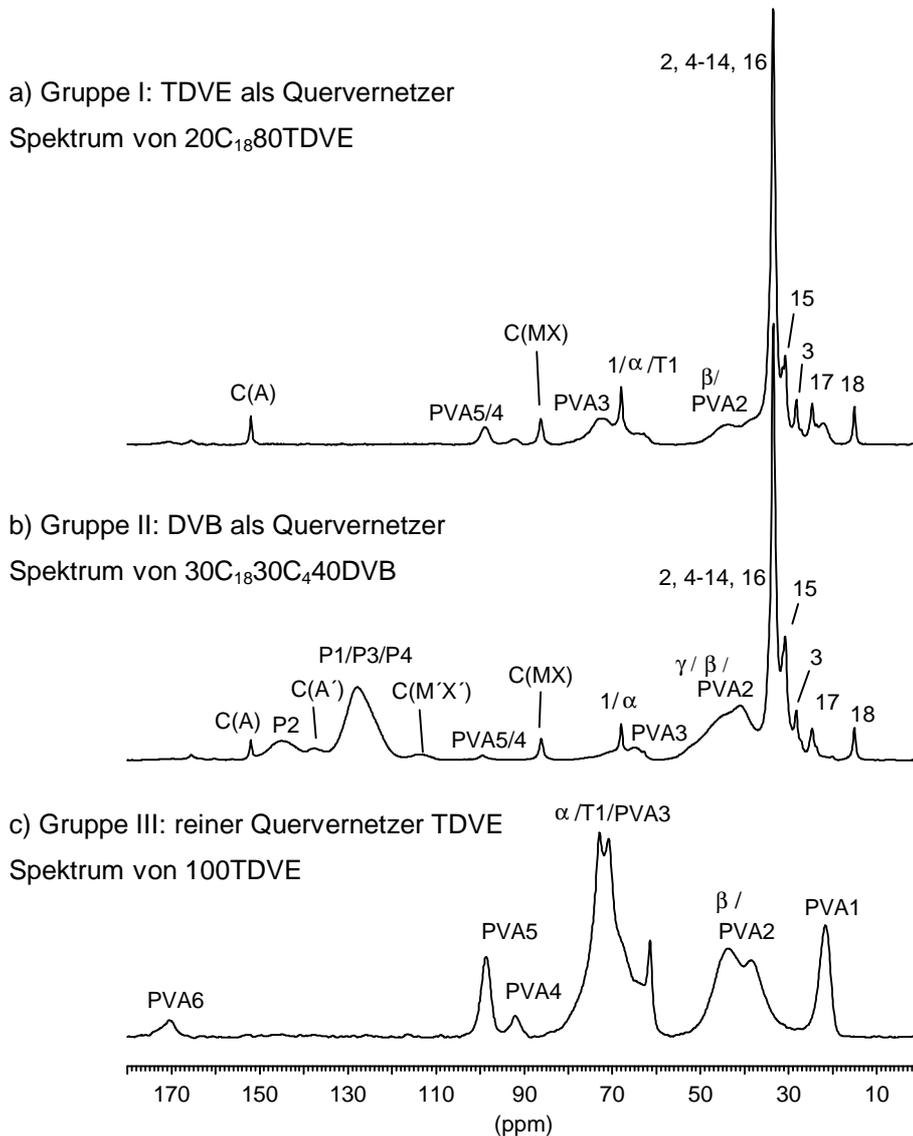


Abbildung 5: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der verschiedenen Polyalkylvinylether-Phasen

Die Methylengruppen der Acetale (PVA1) zeigen ein Signal bei 21.6 ppm, wogegen die Kohlenstoffatome der Acetale (PVA5) und der Halbacetale (PVA4) bei 98.4 und 91.9 ppm erscheinen. Signale im Bereich von 40 und 70 ppm können Methylen- (PVA2) und Methingruppen (PVA3) des Polymergrundgerüsts des PVA zugeordnet

werden. Da sie aber ähnliche chemische Verschiebungen wie im Grundgerüst der Polyalkylvinylether besitzen, ist eine Auflösung in getrennte Signale nicht möglich. Zusätzlich sind vom Verseifungsprozeß noch einige Acetatgruppen übrig, die bei 170.4 ppm ein Signal zeigen (PVA6). Die Signale des PVA sind in geringerem Ausmaß auch in den anderen Gruppen der Polyvinylalkohole sichtbar und in den Spektren markiert.

4.2.2 Suspensions-¹H-MAS-NMR-Untersuchungen

Die Messung von ¹H-MAS-NMR-Spektren in Suspension führt zu einer starken Verbesserung der Auflösung in den Spektren. So ist es möglich, die vicinalen Kopplungskonstanten des AMX-Spinsystems der Vinylgruppen mit ³J_{trans} von 14.3 Hz und ³J_{cis} von 6.9 Hz zu bestimmen. Dennoch kann aus den 1D-Spektren alleine keine vollständige Signalzuordnung erfolgen. Dank der hervorragenden Auflösung in suspendiertem Zustand wurde es möglich, ein 2D H,H-COSY-NMR-Spektrum unter MAS-Bedingungen aufzunehmen, das in Abbildung 6 dargestellt ist.

Aus dem H,H-COSY-NMR-Spektrum wird die Kopplung der verschiedenen Struktureinheiten deutlich, wodurch sich eine exakte Zuordnung der einzelnen Signale ergibt. Selbst die geminale Kopplung der H-M und H-X Protonen wird aus dem Spektrum deutlich. Zudem kann das Resonanzsignal der H-β Protonen eindeutig dem Peak bei 1.4 ppm zugeordnet werden, da nur so die Kopplung und somit das Kreuzsignal α/β zwischen den Signalen bei 3.7 ppm (H-1/H-α/H-T1) und der Resonanz bei 1.4 ppm erklärt werden kann. Erst somit kann entschieden werden, ob diese H-β Methylenprotonen des Polymergrundgerüsts eine Resonanz bei 1.4 oder 1.7 ppm besitzen.

Dieses Experiment verdeutlicht nochmals die Leistungsfähigkeit der NMR-Messungen in suspendierten Systemen. Selbst mit Rotationsfrequenzen unter 5000 Hz ermöglicht diese Technik die Probleme großer Linienbreiten, die bei ¹H-NMR-Messungen in unlöslichen Polymerproben auftreten, zu lösen^[77-80].

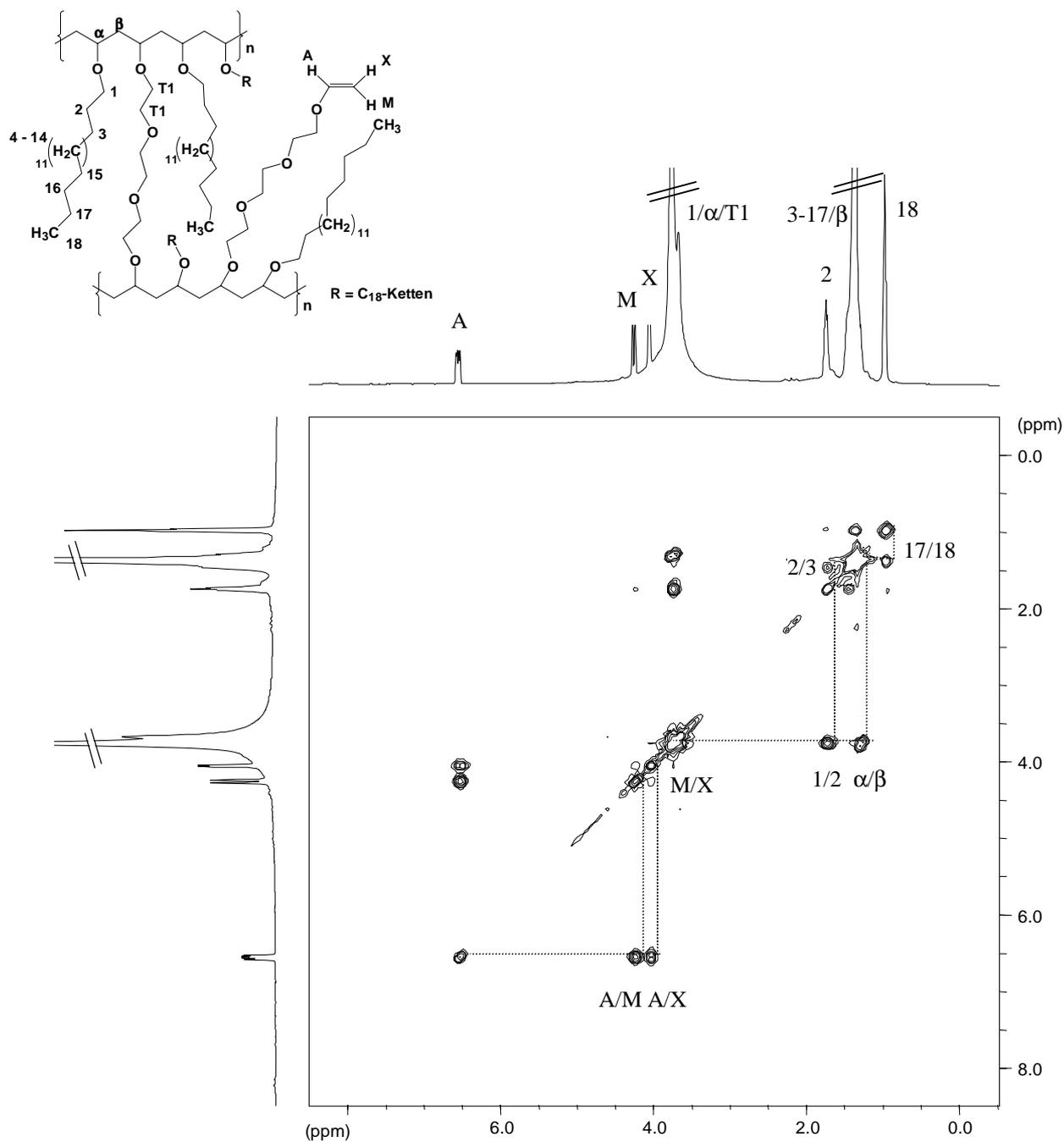


Abbildung 6: 2D H,H-COSY-MAS-NMR-Spektrum der Polymerphase 20C₁₈80TDVE

4.2.3 T₁-Relaxationszeit-Messungen zur Bestimmung des Dynamikverhaltens

Durch Messungen der Relaxationszeiten verschiedener Kerne kann auf das dynamische Verhalten von Molekülen oder Polymerphasen bei schnellen Bewegungen im MHz-Bereich geschlossen werden^[43,81,82]. Mit gut aufgelösten ¹H-MAS-NMR-Spektren, wie es bei den Polyalkylvinylethern eindeutig der Fall ist, kann selbst die Mobilität unterschiedlicher Struktureinheiten bestimmt werden. Korrelations-Zeit-Kurven, bei denen der Logarithmus der Relaxationszeit gegen die reziproke

Temperatur aufgetragen wird, zeigen dabei den Zusammenhang zwischen Relaxationszeiten und der Temperatur. Relaxationszeiten, die mit zunehmender Temperatur ebenfalls ansteigen, sind charakteristisch für sehr mobile Komponenten und befinden sich auf dem linken Ast der Korrelations-Zeit-Kurve. Der rechte Bereich der Kurve beschreibt Relaxationsprozesse, die mit steigender Temperatur abnehmende Relaxationszeiten zeigen und somit eher unbewegliche Struktureinheiten beschreibt. Aus dem temperaturabhängigen Verhalten der T_1 -Zeiten kann somit auf die in den Polymeren vorherrschende Dynamik geschlossen werden. Tabelle 2 listet die gemessenen T_1 -Relaxationszeiten für die unterschiedlichen Polyalkylvinylether-Phasen auf.

| Polymer-Phase | Temp (K) | Protonen | | | | | | |
|--|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| | | 6.6 ppm Vinyl- | 6.5 ppm Vinyl- | 4.3 ppm Vinyl- | 4.0 ppm Vinyl- | 3.7 ppm -CH ₂ -O- | 1.4 ppm -CH/-CH ₂ - | 1.0 ppm -CH ₃ |
| 40C ₁₈ 60TDVE | 295 | - | - | 1060 | 789 | 822 | 702 | 1233 |
| | 310 | - | - | 1087 | 852 | - | 954 | 1628 |
| | 325 | - | - | 1096 | 855 | - | 1118 | 1648 |
| 30C ₁₈ 70TDVE | 295 | 1434 | 1357 | 675 | 719 | 543 | 687 | 1073 |
| | 310 | 1202 | 1263 | 615 | 702 | 534 | 640 | - |
| | 325 | 1026 | 1028 | 581 | 597 | 512 | 607 | 910 |
| 20C ₁₈ 80TDVE | 295 | 1302 | 1479 | 637 | 640 | 741 | 675 | 1177 |
| | 310 | 1219 | 1365 | 859 | 621 | 748 | 699 | - |
| | 325 | 1401 | 1498 | 895 | 643 | 806 | 808 | 1313 |
| 30C ₁₈ 30C ₄ 40DVB | 295 | 1028 | 1046 | 655 | 596 | 723 | 678 | 1056 |
| | 310 | 1403 | 1377 | 771 | 807 | 879 | 799 | 1260 |
| | 325 | 1770 | 1770 | 979 | 1001 | 1133 | 1060 | 1724 |
| 100DTVE | 295 | | | | -CH _x -O- | -CH ₂ - | | |
| | 310 | | | | 568 | 561 | | |
| | 325 | | | | 491 | - | | |
| | | | | | - | 540 | | |

Tabelle 2: Temperaturabhängigkeit der T_1 -Relaxationszeiten der verschiedenen Polyalkylvinylether-Phasen

Die höchsten Werte zeigt hierbei die mit DVB als Quervernetzer synthetisierte 30C₁₈30C₄40DVB-Polymerphase. Alle T₁-Relaxationszeiten nehmen mit steigender Temperatur zu, was auf eine hohe Mobilität dieser Polymere hindeutet. Mit Kieselgelen als Trägermaterial dargestellte Phasen besitzen Werte im Bereich von 400 bis 700 ms. Ein Vergleich mit den T₁-Zeiten der DVB-Polymere, die T₁-Relaxationszeiten bis 1700 ms besitzen, beweist die hohe Mobilität innerhalb dieser rein organischen Materialien. Die Verwendung von DVB als Quervernetzer und C₄VE als Selektor dürfte auch die Erklärung dafür sein, daß die anderen Polyalkylvinylether-Phasen durchweg eine geringere Mobilität zeigen. Auf der einen Seite läßt die kurze C₄-Kette mehr Bewegungsfreiheit für die restlichen C₁₈-Ketten zu. Andererseits ist vorstellbar, daß sich das sehr kompakte DVB-Grundgerüst und die C₁₈-Ketten relativ wenig behindern, während bei den, mit TDVE als Quervernetzer dargestellten Polymeren, eine größere Wechselwirkung von Polymergrundgerüst und Alkylketten zu erwarten ist. Die 30C₁₈70TDVE-Phase zeigt innerhalb dieser Gruppe von Polymeren die geringste Moleküldynamik. Alle T₁-Relaxationszeiten nehmen mit steigender Temperatur ab und sind somit dem rechten, unbeweglichen Ast der Korrelations-Zeit-Kurve zuzuordnen. Die T₁-Werte der Doppelbindungsatome der 20C₁₈80TDVE-Polymere bewegen sich dagegen gerade um das Minimum dieser Kurve herum und lassen somit auf eine mittlere Beweglichkeit schließen. Nur die beweglicheren Struktureinheiten wie -CH₂-O-, -CH-/CH₂- und -CH₃ zeigen mit steigender Temperatur zunehmende T₁-Zeiten. Die 40C₁₈60TDVE-Polymere besitzen innerhalb der C₁₈VE/TDVE-Polymere die größte Mobilität und demonstrieren auf diese Weise den Einfluß der Quervernetzer-Dichte. Durch den geringsten Anteil an TDVE kommt es in diesen Polymeren zu keiner Verknäulung der Quervernetzer- und C₁₈-Ketten, wodurch mobile Eigenschaften erhalten werden. Die 20C₁₈80TDVE-Polymere besitzen ein dynamischeres Verhalten als die 30C₁₈70TDVE-Phasen, welches wiederum mit einer größeren Bewegungsfreiheit der C₁₈-Ketten innerhalb der zuerst erwähnten Polymere erklärt werden kann. Durch die hohe Auflösung wurde es ermöglicht, die T₁-Zeiten des aufgespaltenen Signals von H-A bei 6.5 und 6.6 ppm zu bestimmen. Beide Signale sollten dasselbe Dynamikverhalten zeigen und somit vergleichbare T₁-Werte besitzen. Die Werte aus Tabelle 2 zeigen genau dieses

Verhalten und demonstrieren somit die hohe Reproduzierbarkeit solcher Untersuchungen.

Aus den Dynamikuntersuchungen wird deutlich, daß stets mehrere Effekte zur Dynamik in den Polymeren beitragen. Einerseits kann ein Quervernetzer, der zu einer sehr starren Matrix führt, wiederum mehr Bewegungsfreiheit für angebunden Ketten bereitstellen. So kann erklärt werden, daß die C₁₈-Ketten in den DVB-Polymeren beweglicher als in den TDVE-Phasen sind, wo Interaktionen zwischen dem Quervernetzer TDVE und den C₁₈-Ketten wahrscheinlicher sind.

5 Kieselgel als Trägermaterial für stationäre Phasen

5.1 Sphärische Kieselgelpartikel in der Chromatographie

Kieselgel hat sich als Trägermaterial für die HPLC weitgehend durchgesetzt und stellt heute einen Anteil von über 80% aller Basismaterialien. Besonders seine Druckstabilität ist hierbei von unschätzbarem Wert. Aber auch die einfache Synthesechemie, mit der die freien Hydroxylgruppen in vielerlei funktionelle Gruppen umgesetzt werden können, ist von großer Bedeutung für die weite Verbreitung modifizierter Kieselgele. So können innerhalb weniger Stunden in einer Eintopfreaktion verschiedenste Silane mit großer Reproduzierbarkeit an das Trägermaterial angebunden werden. Oftmals kann auf besondere Arten der Reaktionsführung, wie Arbeiten unter Schutzgas oder mit absoluten Lösungsmitteln, völlig verzichtet werden

Als weiterer Vorteil der Kieselgele hat sich die weite Bandbreite der möglichen Partikelgrößen herausgestellt. Der Rückdruck Δp der für die HPLC eingesetzten Trennsäulen ist neben anderen Parametern wie der Flußrate F , der Viskosität η der mobilen Phase und den Säulendimensionen $L/(\pi r^2)$ abhängig von der Partikelgröße d_p der eingesetzten stationären Phasen.

$$\Delta p = 1000 \frac{F \eta L}{\pi r^2 d_p^2}$$

Gleichung 1: Abhängigkeit des Rückdrucks Δp von der Partikelgröße d_p

Allerdings ist die Darstellung sehr uniformer Kieselgelpartikel mit einer nur geringen Streuung in Größe und Gestalt äußerst schwierig. Bei den meisten käuflichen Materialien handelt es sich daher keineswegs um, zum Beispiel, reine „3 μm “-Partikel. Vielmehr ist eine nicht unerhebliche Größenverteilung vorhanden. Mit der in Gleichung 1 angegebenen Beziehung kann der HPLC-Nutzer auf relativ schnelle Weise feststellen, welche mittlere Größe in seiner Säule vorhanden ist. Andererseits

kann so der Rückdruck gesteuert werden. Gleichung 1 zeigt, daß der Rückdruck eine reziproke quadratische Abhängigkeit von der Partikelgröße besitzt. Daher ist es verständlich, daß hauptsächlich 3-5 μm Materialien in der HPLC verwendet werden. Aber auch kleinere Partikeldurchmesser haben in verwandten und völlig chromatographie-fremden Gebieten ihre Anwendung. Besonders Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 2 μm dürften in der Dentalforschung eine große Zukunft besitzen. Durch Coating mit Hydroxylapatit sollen sie die sogenannten Mikrotubuli der Zähne verschließen und somit den Kariesbakterien den Zugang zum Zahnschmelz versperren.

5.1.1 Poröse und nichtporöse Materialien

Dank der niedrigen Permeabilität von gepackten nichtporösen stationären Phasen werden solche Säulen, im Vergleich zu den sehr häufig verwendeten Säulen mit porösen Packungsmaterialien, sehr kurz. Schnelle Trennungen mit guten Trennfaktoren sind die Folge. Ein Nachteil solcher Packungsmaterialien besteht aber in ihrer geringen Beladbarkeit. Zudem müssen die mobilen Phasen jeweils angepaßt werden. Dies alles spielt aber bei der Trennung von Makromolekülen wie Proteinen oder Nukleinsäuren nur eine untergeordnete Rolle. Für analytische Trennungen solcher Stoffklassen machen die nichtporösen Phasen also durchaus Sinn und sind den porösen Trennphasen vorzuziehen.

5.1.2 Synthese sphärischer nichtporöser Kieselgelpartikel nach dem Sol-Gel-Prozeß

Einheitlich sphärische Kieselgelpartikel mit verschiedenen Durchmessern im Bereich von 0.2 bis 1.2 μm lassen sich durch die Hydrolyse von Tetraethoxysilan (TEOS) in der Gegenwart von Ammoniumhydroxid im alkoholischen Medium unter streng definierten Konzentrationsverhältnissen der eingesetzten Edukte darstellen^[16,83,84]. Dabei hängt die Größe der sphärischen Kieselgel-Partikel stark von den Anfangskonzentrationen des Wassers und Ammoniaks, sowie des TEOS und Alkohols ab. Tabelle 3 zeigt die eingesetzten Eduktverhältnisse.

| Durchmesser (μm) | TEOS (ml) | NH_3 (ml) | H_2O (ml) | Alkohol (ml) |
|-------------------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|-------------------|
| 0.2 | 22.3 | 15.4 | 129.6 | 330 ^{a)} |
| 0.3 | 27.9 | 17.5 | 72.0 | 383 ^{a)} |
| 0.5 | 33.5 | 22.0 | 57.6 | 390 ^{b)} |
| 0.7 | 39.0 | 22.6 | 27.9 | 410 ^{b)} |
| 0.8 | 50.2 | 22.6 | 27.9 | 400 ^{b)} |
| 1.0 | 20.1 + 20.1 ^{c)} | 15.6 | 18.0 | 130 ^{b)} |
| 1.2 | 22.3 + 22.3 ^{c)} | 15.6 | 18.0 | 120 ^{b)} |

Tabelle 3: Eingesetzte Mengen der Edukte zur Synthese der sphärischen Kieselgelpartikel mit unterschiedlichen Durchmessern, ^{a)} Ethanol, ^{b)} Isopropanol, ^{c)} Zwei-Schritt-Reaktion, Ammoniaklösung: 30 %, Temperatur: 40°C

Die Optimierung der Synthesebedingungen stellte hierbei die größte Schwierigkeit dar. Temperatur, Rührgeschwindigkeit und pH-Wert besitzen einen deutlichen Einfluß auf die Quervernetzung des TEOS und bestimmen damit die Größe und Form der sol-gel-prozessierten Kieselgelpartikel. Zudem hat die Art der Zugabe der verschiedenen Reaktanten starke Bedeutung. Nur ein exaktes Einhalten der erforderlichen Bedingungen gewährleistet eine erfolgreiche Synthese mit den gewünschten einheitlichen Partikelgrößen und Formen.

Für die Darstellung von unporösen Materialien in den beschriebenen Größenverhältnissen hat sich folgende Reihenfolge bewährt: Zuerst wird der Alkohol zusammen mit Wasser und dem Ammoniak vermischt und unter mildem Rühren erwärmt. Nachdem die Reaktionstemperatur erreicht ist, wird das Tetraethoxysilan zugegeben, und nach etwa einer Stunde Reaktionszeit ist die Synthese abgeschlossen und das sphärische Kieselgelmaterial kann von den restlichen Lösungsmitteln abgetrennt werden. Für Partikel mit 0.2 und 0.3 μm Größe wird dabei Ethanol, für größere Partikel wird Isopropanol verwendet. Partikel mit einem Durchmesser ab einem Mikrometer werden in einer Zwei-Schritt-Reaktion dargestellt. Die Hälfte der

TEOS-Menge wird sofort, die andere nach einer halben Stunde Reaktionszeit zugegeben.

Der Sol-Gel-Prozeß zur Darstellung der sphärischen Kieselgelpartikel kann dabei in mehrere Einzelschritte der Hydrolyse, Co-Kondensation und Dehydratisierung aufgegliedert werden^[85-87].

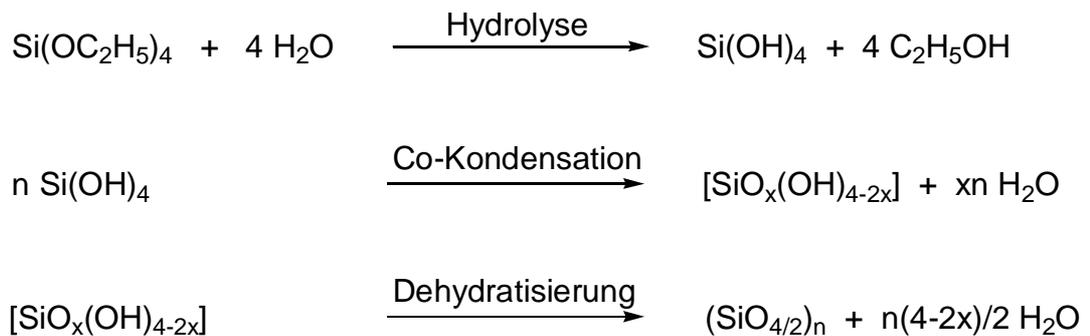


Abbildung 7: Sol-Gel-Prozeß zur Darstellung sphärischer Kieselgelpartikel

Für die Bildungsreaktion der Kieselgel-Kügelchen wird dabei folgende mechanistische Vorstellung zur Erklärung herangezogen. Im Sol-Zustandes des Sol-Gel-Prozesses (Abbildung 7) bildet sich auf den sich formenden Kieselgelpartikeln eine Monolage von Alkohol, die mit den Silanolgruppen auf der Kieselgeloberfläche über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft ist, und eine Art Schutzschicht vor dem Zusammenwachsen mehrerer Partikel darstellt (Abbildung 8). Durch Zugabe einer Base kommt es dann zum Gel-Punkt, und die Kieselgelpartikel fallen aus der Lösung aus. Die Base führt zur Deprotonierung der Silanolgruppen und somit zur Ausbildung negativer Oberflächenladungen, die sich gegenseitig abstoßen. Dadurch wird das „Verkleben“ mehrerer Partikel verhindert.

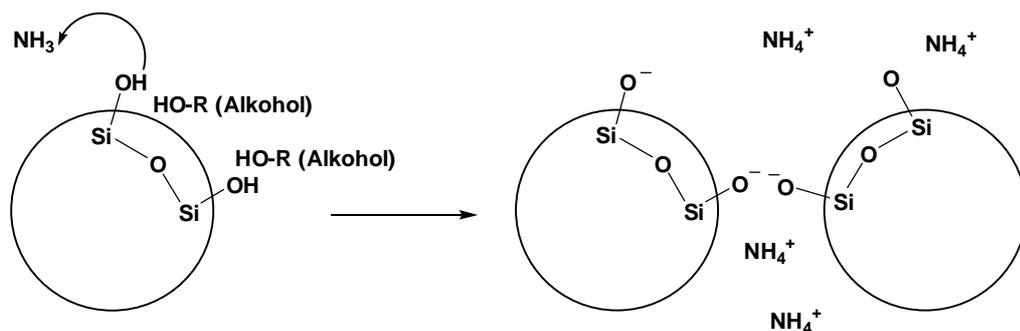


Abbildung 8: Schematische Beschreibung des Gel-Punktes

5.1.3 Charakterisierung mit spektroskopischen Methoden

Aus den in Abbildung 9 gezeigten Scanning Electron Microscope (SEM)-Aufnahmen wird deutlich, daß die dargestellten sphärischen Kieselgelpartikel eine sehr uniforme Gestalt und Größe besitzen.

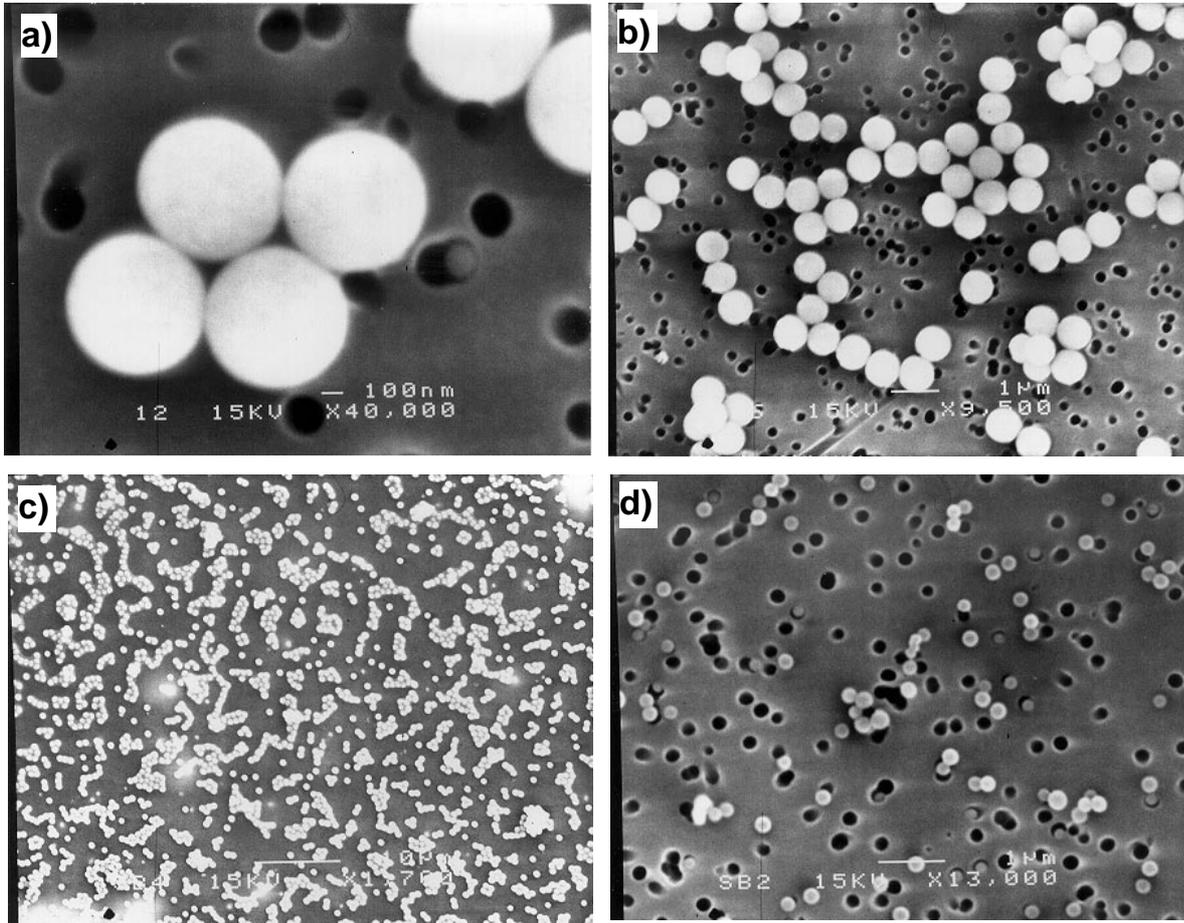


Abbildung 9: SEM-Aufnahmen der synthetisierten sphärischen Kieselgelpartikel a-c) 0.7 μm -Material in verschiedenen Vergrößerungen, d) 0.2 μm Partikel

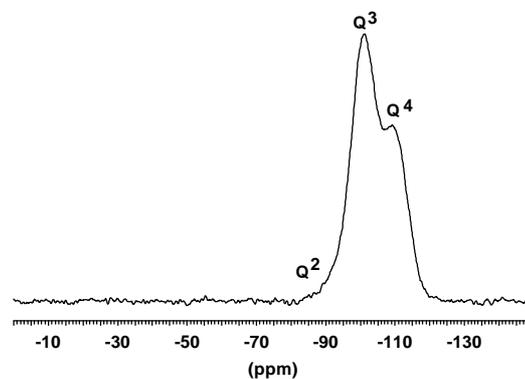


Abbildung 10: ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektrum von 0.7 μm -Material

Die Aufnahme von ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren dieser sphärischen Materialien ergibt die erwarteten Signale der Q^2 -, Q^3 - und Q^4 -Gruppen, welche üblich für die gebräuchlichen Kieselgel-Trägermaterialien sind. Da sich die verschiedenen Partikelgrößen nicht in den Spektren unterscheiden, ist im folgenden nur das Spektrum von $0.7\ \mu\text{m}$ Material als Beispielspektrum für diese Substanzklassen in Abbildung 10 dargestellt. Wie durch den Darstellungsprozeß in basischer Umgebung zu erwarten war, ist der Anteil an Q^2 -Gruppen innerhalb des nichtporösen Materials eher klein.

Partikel im Größenbereich von einem Mikrometer und größer lassen sich aber besser durch tropfenweise Zugabe der entsprechenden Menge an TEOS darstellen. Allerdings spielt auch hier die exakte Einhaltung der Reaktionsparameter eine entscheidene Rolle. Aus Abbildung 11 wird deutlich, daß sich durch Zutropfen von TEOS sehr uniforme sphärische Kieselgelpartikel darstellen lassen. Um ein „Verkleben“ der einzelnen Kieselgel-Partikel zu vermeiden, ist eine erhöhte Rührgeschwindigkeit notwendig.

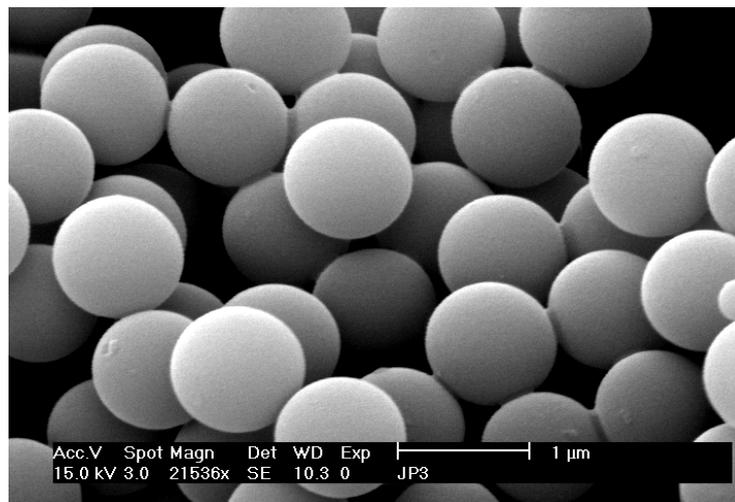


Abbildung 11: SEM-Aufnahmen von $1\ \mu\text{m}$ Material (Synthese durch tropfenweises Zugeben von TEOS)

5.2 Coating von sphärischen Kieselgelpartikeln mit Polymeren

Die als Trägermaterialien in stationären Phasen eingesetzten Kieselgelpartikel überzeugen aufgrund ihrer Druckstabilität und leichten Modifizierbarkeit. Allerdings bleibt die relativ geringe pH-Stabilität ein großes Problem. So können Kieselgele nur in pH-Bereichen von 2-8 eingesetzt werden. Außerdem sind sehr oft Metallverunreinigungen auf der Kieselgeloberfläche vorhanden, die zusammen mit den freien Silanolgruppen zu Wechselwirkungen mit Analytmolekülen führen können. Dies wiederum zieht breite und unsymmetrische Peaks nach sich.

Um alle diese Nachteile zu beheben, ist es von großem Interesse, die Kieselgeloberfläche mit einem organischen Polymer zu ummanteln^[88-90], das all diese negativen Eigenschaften unter sich einschließt. Solche anorganisch/organischen Hybridmaterialien zeigen dann die positiven Trägereigenschaften des Kieselgels, ohne dessen Nachteile zu besitzen.

5.2.1 Synthese von ummantelten sphärischen Kieselgelpartikeln

Eine Ummantelung der sphärischen Kieselgelpartikel wird in einer radikalischen Polymerisation mit Divinylbenzol (DVB) und Dibenzoylperoxid als thermischen Radikalstarter durchgeführt^[16,91]. Dies ist von Seiten der Synthese-Chemie ein relativ einfacher Prozeß, in der Praxis aber keineswegs trivial. Hierbei liegt die meiste Arbeit, ähnlich wie bei der Synthese der sphärischen Kieselgelpartikel, in der Optimierung der Reaktionsparameter.

Ein Molverhältnis Monomer/Initiator von 10:1 hat sich für die Entstehung eines uniformen Polymercoatings als geeignet erwiesen. Zudem wurden verschiedene Ansätze mit 100, 200, 300, 400 und 500 mg DVB pro Gramm Kieselgelansatz gewählt, um unterschiedliche Belegungsdichten zu erhalten. Zum Coating ist außerdem ein sehr spezielles Lösungsmittel, die sog. „Mineral Spirits“ von absoluter Wichtigkeit. Hierbei handelt es sich um ein Gemisch aus verschiedenen Alkanisomeren, in dem das Kieselgel suspendiert wird. Nach der Zugabe des DVB und des Radikalstarters wird

unter sehr kräftigem Rühren mit einem KPG-Rührwerk auf 100°C erhitzt. Je nach Rührgeschwindigkeit, Temperatur und Reaktionsdauer werden verschieden stark belegte Kieselgelpartikel erhalten.

5.2.2 Charakterisierung mittels spektroskopischer Methoden

5.2.2.1 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie hat sich als eine der aussagekräftigsten Methoden bei der Charakterisierung der ummantelten Materialien herausgestellt. Durch die abbildende Elektronenspektroskopie kann kontrolliert werden, ob eine einheitliche Ummantelung der sphärischen Kieselgelpartikel vorliegt.

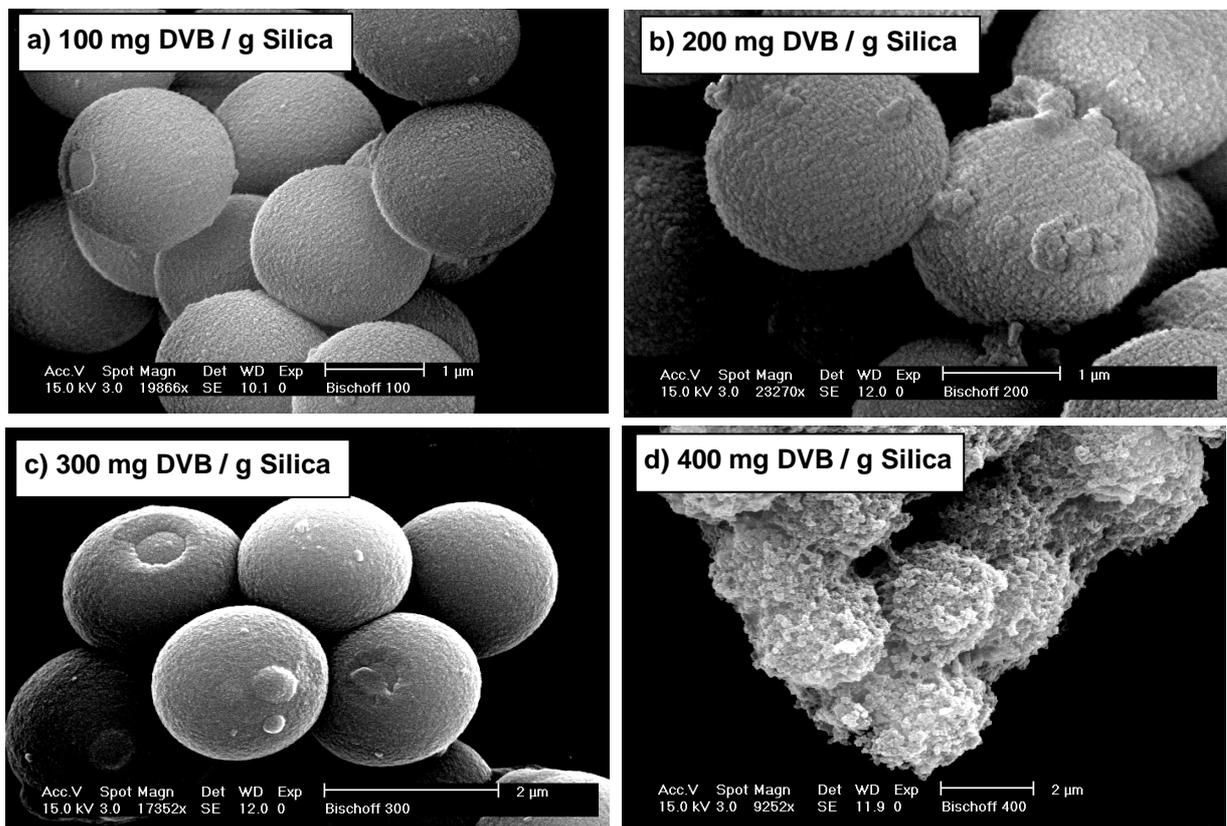


Abbildung 12: SEM-Aufnahmen von Kieselgelpartikeln, ummantelt mit unterschiedlicher Menge an Polydivinylbenzol

Abbildung 12 a) -d) zeigt SEM-Aufnahmen von unterschiedlich stark belegten Kieselgelpartikeln. Es ist deutlich festzustellen, daß mit einer zunehmenden Menge an Divinylbenzol, das in der Synthese eingesetzt wird, eine immer stärkere Belegung mit

Polydivinylbenzol auftritt. Aus den in Abbildung 12 a) und c) sichtbaren Lücken im Coating kann dessen Dicke qualitativ abgeschätzt werden. So ist eindeutig zu erkennen, daß mit zunehmender Menge an DVB auch eine zunehmende Dicke der Coatingschicht erreicht wird. Ab einer Menge von 400 mg DVB kommt es zu einer Polymerisation über mehrere Partikel hinweg. In diesem Fall kann nicht mehr von einem homogenen Coating gesprochen werden. Vielmehr sind die Kieselgelpartikel in eine Polydivinylbenzolmatrix eingebettet, welche für die Anwendung in der HPLC weniger geeignet sein dürfte.

Eine interessante Aufnahmetechnik konnte in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Plies (Stefan Steinbrecher, Angewandte Physik) zur Anwendung gebracht werden. Durch die Einbettung von ummantelten Kieselgelpartikeln in einer Polymermatrix konnte ein Schnitt durch die Mitte dieser Kügelchen durchgeführt werden. Mittels speziellen Aufnahmetechniken der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) wurden diese eingebetteten Partikel schließlich unter dem Elektronenmikroskop vermessen.

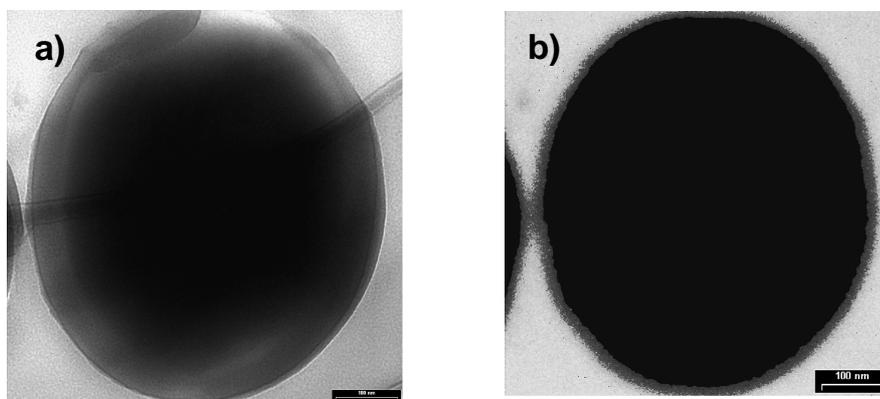


Abbildung 13: Abbildung der Coating-Schicht eines ausgewählten sphärischen Kieselgelpartikels (ca. $0.6 \mu\text{m}$, Coatingschichtdicke ca. 20-30 nm)

Abbildung 13 a) zeigt die Zero-loss-Aufnahme des Partikels. Darin ist im Grunde nur eine sehr geschlossene Polymerbelegung zu erkennen. Aussagen über die Schichtdicke sind nur mit einer Aufnahmetechnik möglich, bei der ein unterschiedlicher Kohlenstoffgehalt detektiert werden kann. Diese Aufnahme ist in Abbildung 13 b) dargestellt. Durch unterschiedliches Einfärben der verschiedenen Kohlenstoffgehalte von Einbettungspolymer und Polydivinylbenzol wird die Coating-Schicht deutlich, und

kann mit einer Schichtdicke von 20-30 nm angegeben werden. Wiederum wird die äußerst gleichmäßige Ummantelung des Kieselgelpartikels mit Polydivinylbenzol deutlich.

5.2.2.2 Thermogravimetrie - Messungen

Mit Hilfe der Thermogravimetrie (TGA) kann die Menge des auf dem Kieselgel haftenden organischen Polymers bestimmt werden. Der festgestellte Gewichtsverlust ist dabei stets auf das Polydivinylbenzol zurückzuführen, wobei das anorganische Material erhalten bleibt. Mit steigender Eduktmenge an Divinylbenzol ist, wie erwartet, auch ein zunehmender Gewichtsverlust im TGA zu erkennen. Die mit 500 mg DVB synthetisierten Partikel zeigen dabei einen Gewichtsverlust im Bereich von 30%, die mit 100 mg dargestellten nur ca. 10%. Da TGA-Aufnahmen verschiedener Ansätze bei gleichen Eduktmengen jeweils Gewichtsverluste in der gleichen Größenordnung zeigen, kann auf eine gute Reproduzierbarkeit dieses Coating-Verfahrens geschlossen werden.

| Eduktmenge an DVB | 100 mg | 200 mg | 300 mg | 400 mg | 500 mg |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Synthese 1 | 8% | 13% | 20% | 26% | 29% |
| Synthese 2 | 10% | 14% | 18% | 27% | 32% |

Tabelle 4: Gewichtsverluste der verschieden stark belegten Kieselgelpartikel aus TGA-Messungen

5.2.2.3 ^{13}C -CP/MAS- und ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie

Mittels der Festkörper-NMR-Spektroskopie kann das organische Material eindeutig charakterisiert werden. Im ^1H -MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 14, rechts) nehmen die Signale der Benzolreste (7.3 ppm) mit steigender Menge an eingesetztem DVB im Vergleich zu den Resonanzen der freien Silanolgruppen des Kieselgels (4-5 ppm) zu, was durch eine zunehmende Polymerbelegung zu erklären ist. Auch die Signale der Methylen- und Methineinheiten des DVB-Polymers (0.8 ppm) zeigen mit steigender Menge an zugegebenem DVB-Monomer geringere Linienbreiten, was ebenfalls auf

eine höhere Belegungsdichte zurückzuführen ist. So wird in den ^1H -MAS-NMR-Spektren für 200 mg DVB eine Linienbreite von 343 Hz und für 500 mg eine Linienbreite von 203 Hz detektiert.

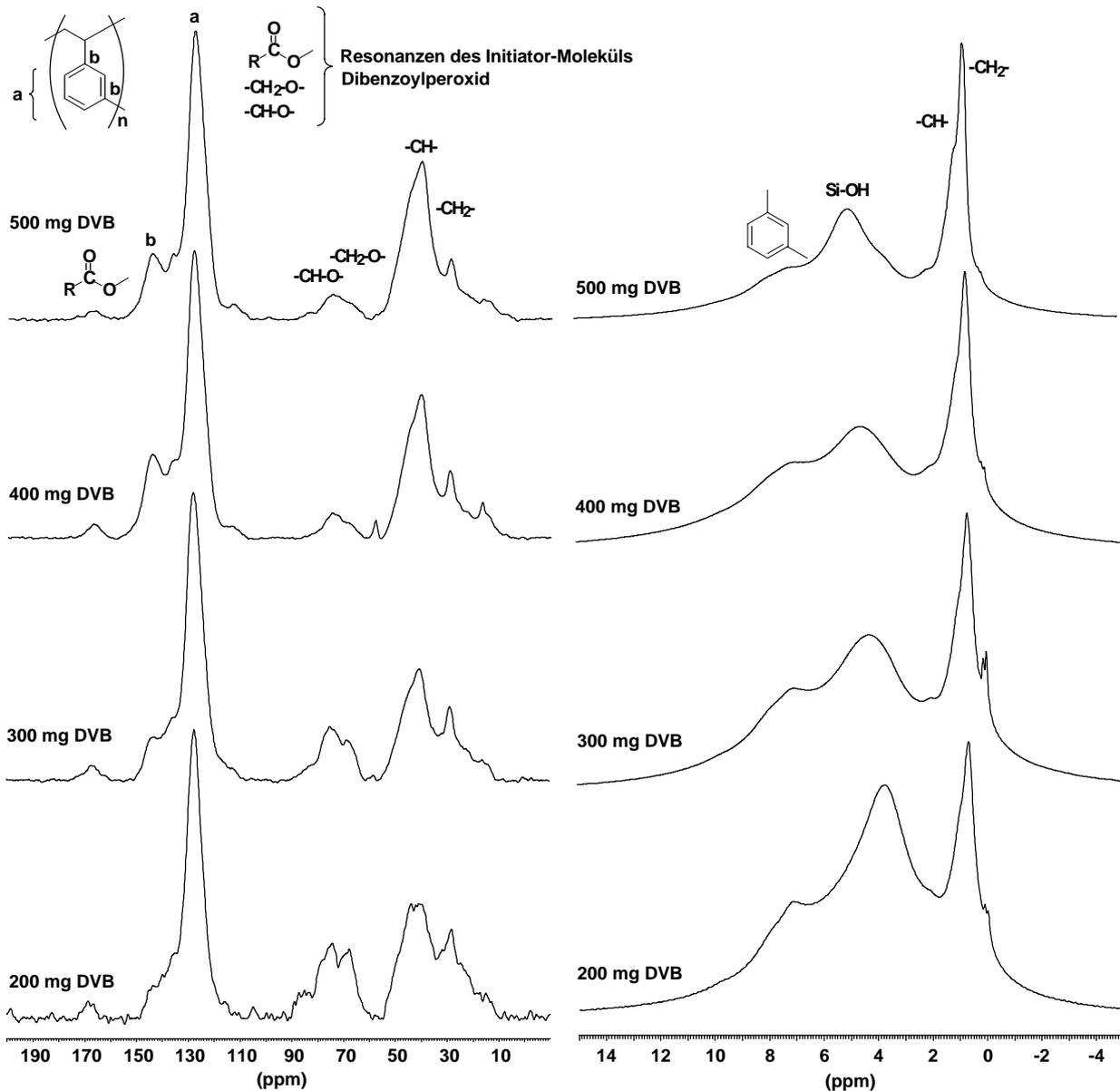


Abbildung 14: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren (links) und ^1H -MAS-NMR-Spektren (rechts) der DVB-ummantelten Kieselgelpartikel unterschiedlicher Belegungsdichte

Mit Hilfe der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie (Abbildung 14, links) werden noch genauere Aussagen über das DVB-Polymer möglich. Im Bereich von 30 bis 50 ppm liegen die Resonanzen der Methylen- und Methineinheiten des Polymer-Grund-

gerüstes. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome des Benzolrings erscheinen bei 146 ppm, die tertiären bei 128 ppm. Neben den Signalen des DVB-Polymers zeigen die Spektren auch die Resonanzen der Initiator-moleküle (Dibenzoylperoxid), deren Carboxylatgruppen Signale bei 166 ppm besitzen. Deutliche Unterschiede treten bei den Resonanzen zwischen 65 und 80 ppm auf, die in dieser Intensität nicht erwartet wurden. Sie deuten auf die Gegenwart von $-\text{CH}_2-\text{O}-$ (70 ppm) und $-\text{CH}-\text{O}-$ (77 ppm) Gruppen hin. Diese Signale gehören zu den Methylen- und Methin-Gruppen, die direkt an den Sauerstoff der Initiator-moleküle Dibenzoylperoxid gebunden sind. Interessant ist hierbei, daß deren Intensität mit zunehmender Menge an DVB abnimmt. Dieses Phänomen ist mit einer zunehmenden Kettenlänge der organischen Polymere bei steigender Eduktmenge an DVB zu erklären. In den Polymeren ist der Anteil der direkt einem Sauerstoffatom benachbarten Methylen- und Methin-Einheiten im Vergleich zu den restlichen Methylen- und Methin-Einheiten der Polymerkette geringer, was, wie bereits erwähnt, zu einer geringeren Signalintensität dieser Struktureinheiten führt. Auch das Signal zu Rausch-Verhältnis wird mit zunehmender Menge an eingesetztem DVB wie erwartet besser, was wiederum eine zunehmende Belegungsdichte andeutet.

5.2.3 Charakterisierung mittels der HPLC

Um die Tauglichkeit der dargestellten ummantelten Kieselgelpartikel in der HPLC zu testen, wurden zwei verschiedene Referenzmischungen bestehend aus Uracil, Toluol, Propylbenzol und Pentylbenzol einerseits, sowie andererseits aus Aceton, Benzonitril, Benzol, Toluol und Naphthalin auf diesen Phasen unterschiedlicher Polymer-Belegung aufgetrennt. Die Chromatogramme der beiden Testmischungen sind im folgenden dargestellt. Dabei wird deutlich, daß bei zunehmender Polymerbelegung von 100 bis 400 mg eine zunehmende Retardierung der Analyten sichtbar ist. Die Peaks werden breiter, laufen daher ineinander und eluieren bei deutlich zunehmender Zeit. Die gesamte Trennung wird schlechter, was auf deutliche Probleme beim Massentransfer schließen läßt. Die mit 500 mg synthetisierte Probe zeigt allerdings ein anderes Verhalten. Hier werden wieder kürzere Retentionszeiten beobachtet. Dieses kann damit erklärt werden, daß die einzelnen Polymerkügelchen von einer dicken Polydivinylbenzolschicht bedeckt sind, und nicht mehr als einzelne Wechselwirkungs-

zentren in der HPLC auftreten. In Abbildung 15 ist die Trennung von Uracil, Toluol, Propylbenzol und Pentylbenzol auf den unterschiedlichen Phasen dargestellt.

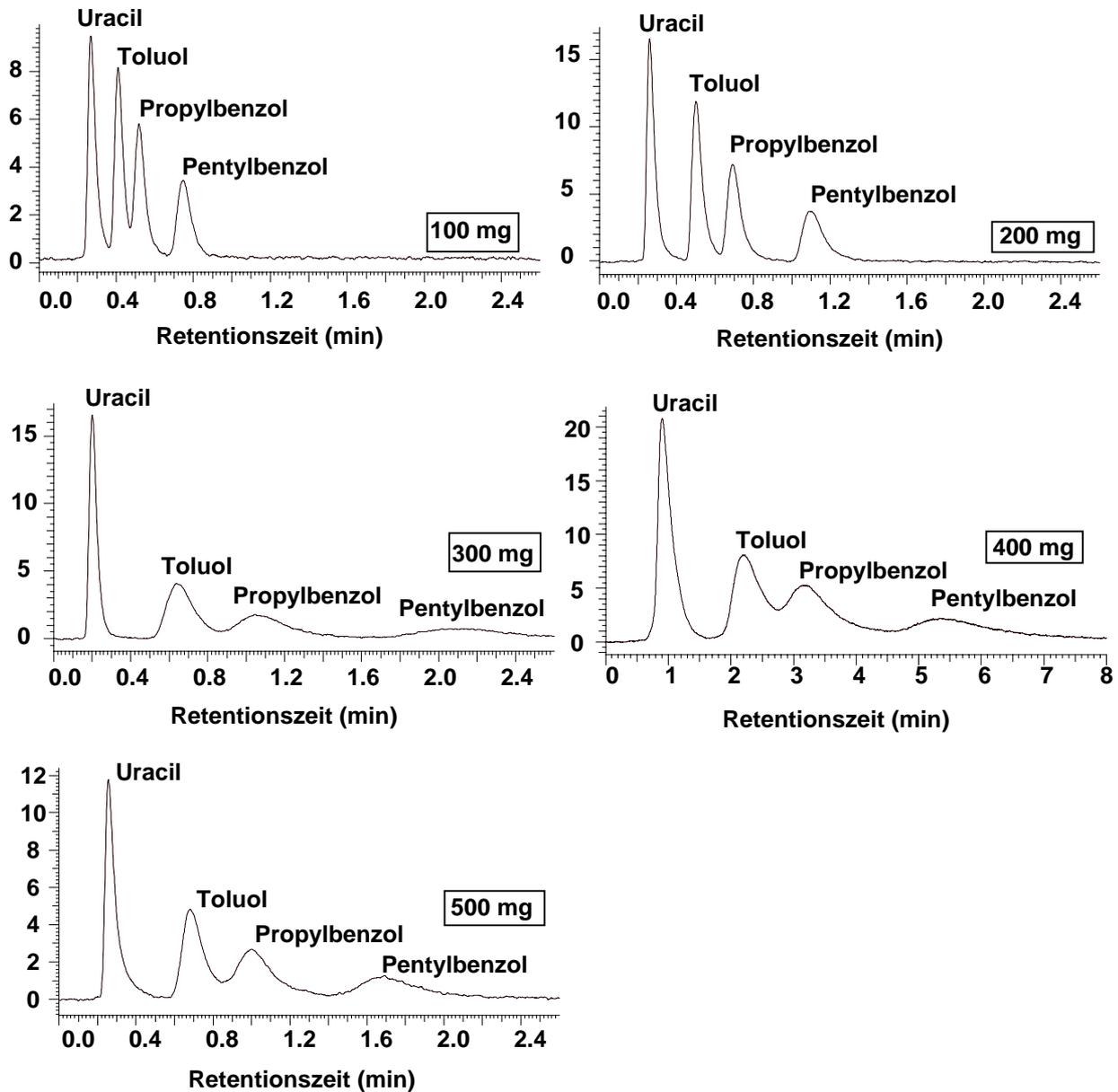


Abbildung 15: Trennung von Uracil, Toluol, Propylbenzol und Pentylbenzol auf DVB-ummantelten Kieselgelpartikeln unterschiedlicher Belegungsichte

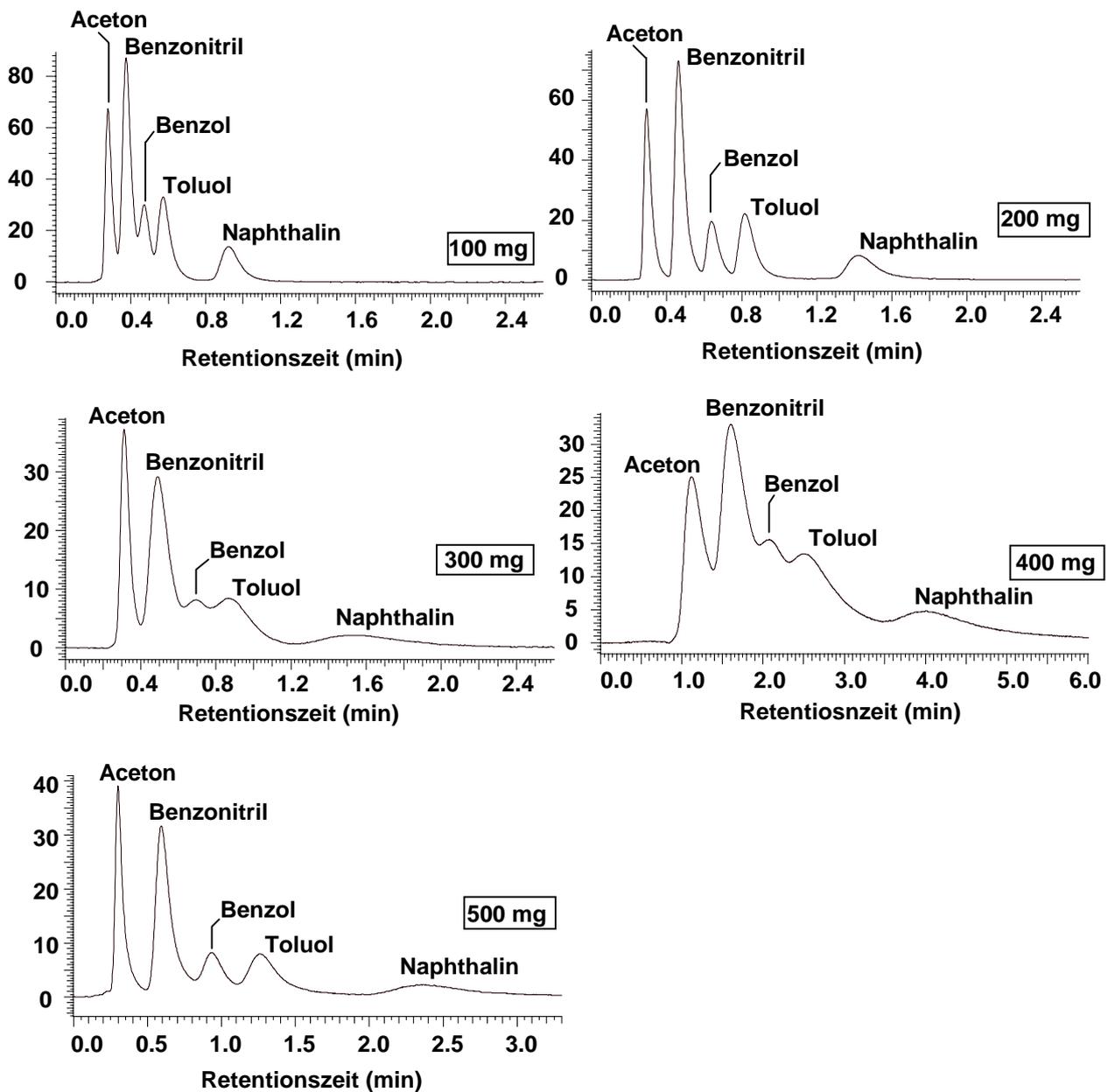


Abbildung 16: Trennung von Aceton, Benzonitril, Benzol, Toluol und Naphthalin auf DVB-ummantelten Kieselgelpartikeln unterschiedlicher Belegungsichte

Jeweils auf den mit 200 mg DVB belegten Phasen wird das beste Trennergebnis erzielt. Alle Peaks sind bis auf die Basislinie getrennt, wobei der gesamte Lauf nach weniger als 2 Minuten abgeschlossen ist. Diese Phasen besitzen eine Polymerbelegung, die gerade die richtige Schichtdicke zur Auftrennung besitzt, ohne, daß Massentransferprobleme auftreten.

5.3 Adsorption und Immobilisierung von Polysiloxanen auf Kieselgel

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, können stationäre Phasen für die HPLC durch Aufbringen und Immobilisieren einer Polymerschicht auf Kieselgel als Trägermaterial dargestellt werden. Dabei werden nicht nur rein organische Polymere wie Polydivinylbenzol verwendet, sondern auch eine Vielzahl von Polysiloxanen. Diese haben den Vorteil, daß ihre Oberflächeneigenschaften denen des Kieselgels ähnlich sind, womit ein adsorptives Aufbringen zugänglich wird. Zudem sind diese Polysiloxane in einer Vielzahl von Modifikationen erhältlich, was eine Anpassung der synthetisierten Trennphasen auf spezielle Trennprobleme ermöglicht. Solche Materialien können dann einerseits ohne weitere Immobilisierung in der Chromatographie angewendet werden, andererseits stehen aber auch eine ganze Bandbreite an Immobilisierungsarten, wie Temperaturbehandlung, Mikrowellen- und γ -Bestrahlung zur Verfügung.

Ein tieferes Verständnis von Struktur und Dynamik dieser Phasen ist dabei von besonderem Interesse. Nur wenn Alterungsprozesse und während des Immobilisierungsprozesses auftretende Reaktionsprodukte verstanden und aufgeklärt werden, können diese Phasen auch langfristig erfolgreich eingesetzt werden. Vor allem die Festkörper-NMR-Spektroskopie liefert hierzu entscheidende Beiträge.

5.3.1 Selbst-Immobilisierung von Polymethyloctylsiloxan (PMOS)

Eine einfache Methodik, polysiloxan-modifizierte Kieselgele darzustellen, stellt das Aufbringen von PMOS auf das Trägermaterial dar. Dabei wird eine Art Belegung mit flüssigem Polymer auf der Oberfläche und in den Poren erreicht. Da viele der verwendeten Polysiloxane in den gebräuchlichen Lösungsmitteln der HPLC nahezu unlöslich sind, ist diese Variante weit verbreitet. Bei der Synthese der Trennphasen wird zuerst ein Überschuß von Polysiloxan auf das Trägermaterial aufgezogen. Danach wird im gleichen Lösungsmittel so lange gewaschen, bis sich kein Polymer mehr

ablöst. Sehr schnell wird klar, daß sich eine nicht unbeträchtliche Fraktion des adsorbierten Polysiloxans nicht mehr ablösen läßt. Selbst wenn Lösungsmittel, in denen das „Bulk-Polymer“ ausgesprochen gut löslich ist, verwendet werden, kommt es zu keiner weiteren Ablösung. Diese adsorbierte Schicht ist somit ohne äußere Einwirkungen immobilisiert und der Prozeß daher als „Selbst-Immobilisierung“ zu bezeichnen. Offensichtlich tritt hierbei eine starke Zeitabhängigkeit auf, was durch Änderungen der Polysiloxan-Struktur in den Poren des Kieselgels erklärt werden kann.

Um diesen Sachverhalt genauer zu klären, wurde PMOS auf Kieselgel aufgetragen ($\text{SiO}_2(\text{PMOS})$) und nach verschiedenen Zeiten extrahiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 17 dargestellt.

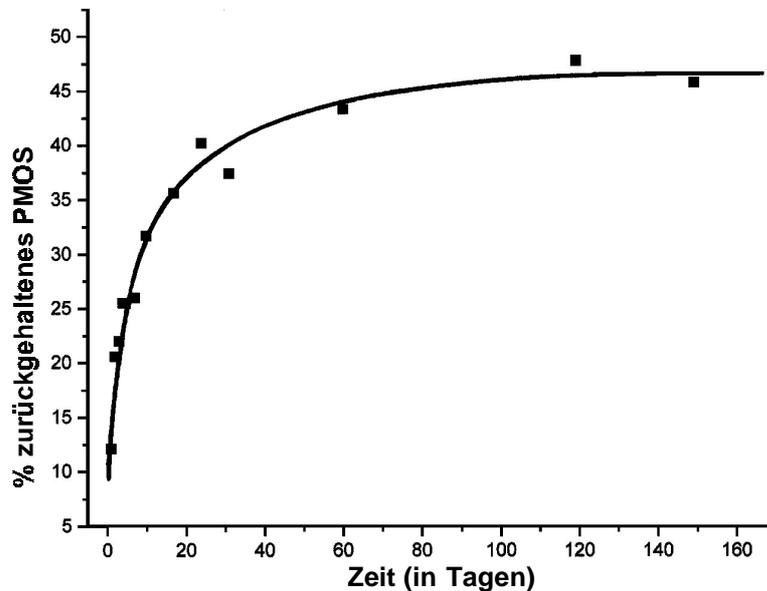


Abbildung 17: Prozent von PMOS, das in extrahiertem $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ zurückgehalten wird, als Funktion der Zeit

Es wird deutlich, daß eine starke Zeitabhängigkeit der Ausbildung eines PMOS-Films („Selbst-Immobilisierung“) beobachtet wird. Das spezifische Porenvolumen für das verwendete Kieselgel beträgt 0.75 ml pro Gramm SiO_2 und die Dichte von PMOS bei Raumtemperatur ist 0.91 g/ml. Aus diesen Werten kann berechnet werden, daß 0.69 g PMOS pro Gramm SiO_2 in das Porensystem adsorbiert werden. Anfangs werden somit über 90% des PMOS extrahiert, wogegen nach 90 Tagen weniger als 60% abgelöst werden. Dies läßt den Schluß zu, daß über eine gewisse Zeitperiode eine Art

Reorganisation des flüssigen PMOS in den Poren stattfindet, um letztlich zu einer Schicht von selbst-immobilisiertem PMOS an der Porenwand zu führen.

5.3.1.1 Charakterisierung der Selbst-Immobilisierung mittels der ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektroskopie

Durch Messung von ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren wurde es möglich, die Auswirkung dieses Selbst-Immobilisierungs-Prozeß zu untersuchen. Die in Abbildung 18 dargestellten NMR-Spektren von nicht-extrahierten Proben zeigen eine deutliche Zunahme der Signalintensität im Bereich von -22 bis -15 ppm.

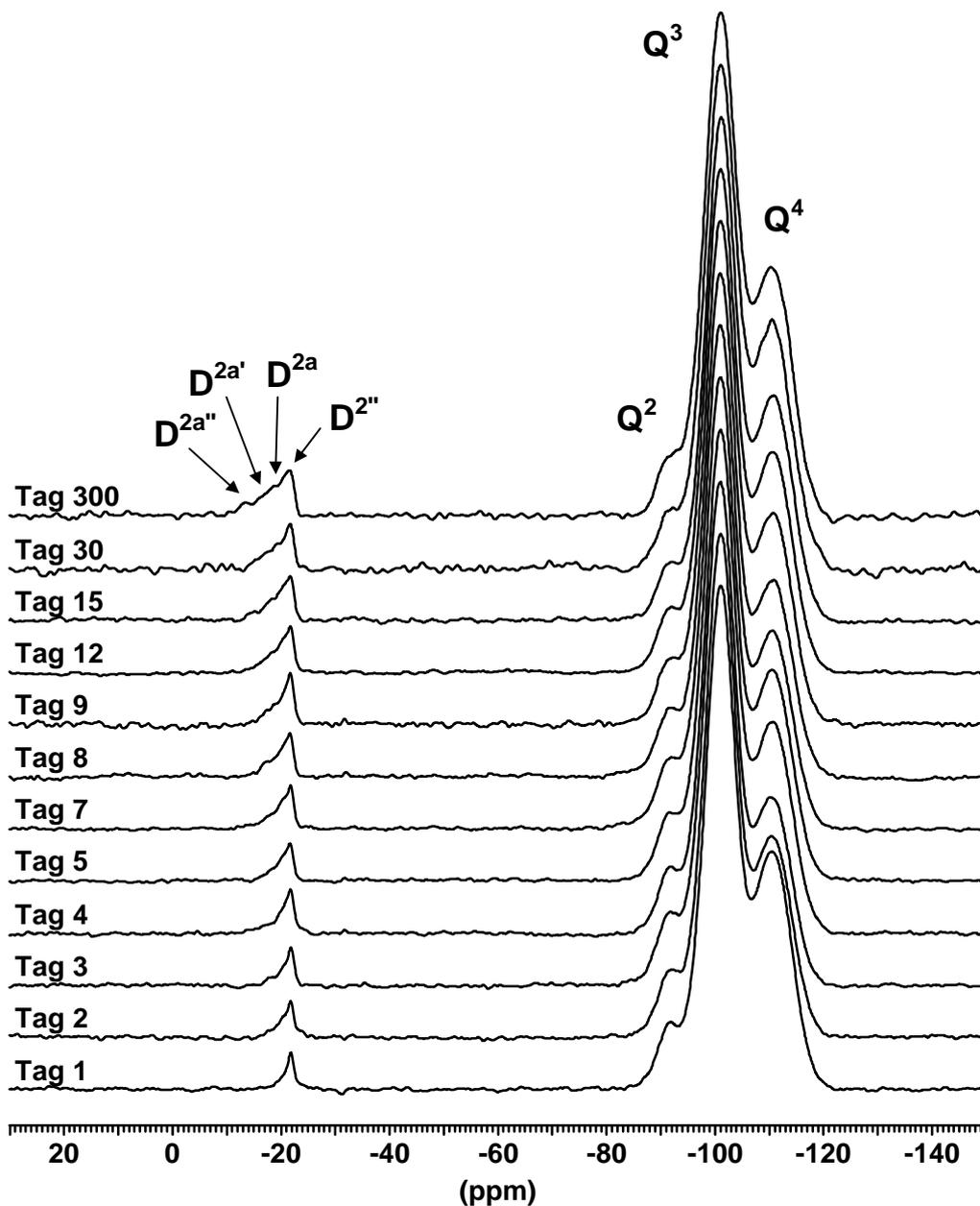


Abbildung 18: ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren von nicht-extrahiertem SiO_2 (PMOS) als

Funktion der Zeit

Eine wachsende Schulter oberhalb von -22 ppm zeigt deutlich die Bildung neuer Silizium-Spezies mit einer zu reinem PMOS unterschiedlichen chemischen Verschiebung an. Das Signal des reinen PMOS liegt bei -21.9 ppm ($D^{2''}$), während die neu auftretenden Signale tieffeldverschoben sind und verschiedenen adsorbierten und chemisch gebundenen D^{2a} -Gruppen zugeordnet werden können. Die dafür in Frage kommenden Struktureinheiten sind in Abbildung 19 dargestellt.

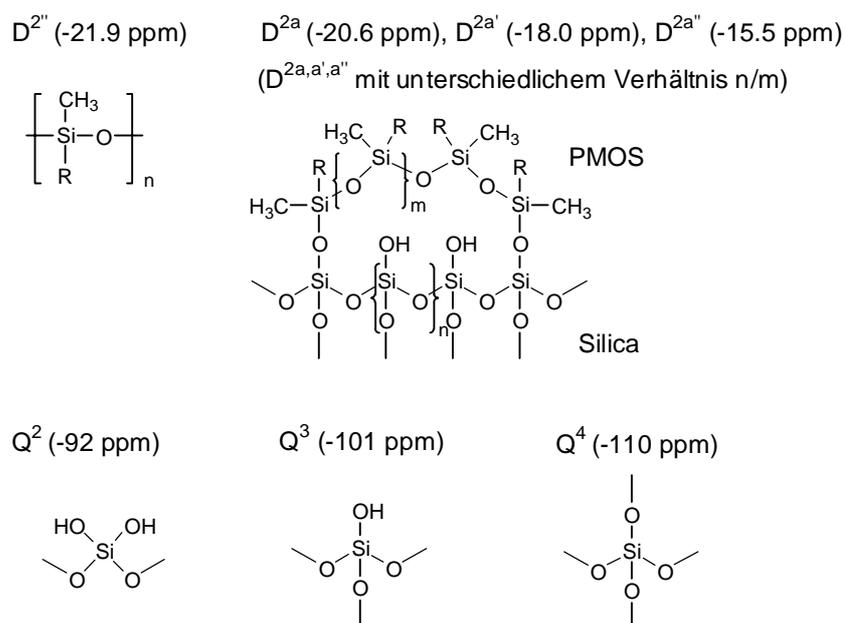


Abbildung 19: Strukturen der D^{2a} ($D^{2a'}$, $D^{2a''}$) sowie $D^{2''}$ -Spezies und chemische Verschiebungswerte im ^{29}Si -NMR-Spektrum

Daraus kann gefolgert werden, daß Verknüpfungen zwischen PMOS und der Kieselgeloberfläche gebildet werden. Dabei könnte es sich um die Bildung verschieden großer Polymerschleifen handeln, die, je nach Größe, eine unterschiedliche chemische Verschiebung besitzen. In der Literatur ist die Anbindung bifunktionaler Silane ein oft beschriebener Prozeß. Die infolge dessen auftretenden chemischen Verschiebungen liegen im Bereich von -15 bis -16 ppm und bilden die kleinst mögliche Schleifen-einheit, die vorstellbar ist. Die dabei auftretenden Struktureinheiten sind in Abbildung 20 aufgezeigt. Durch Vergleich der chemischen Verschiebungen solcher bifunktional angebundener Silane und der PMOS-belegten Kieselgele läßt sich die in Abbildung 21 gezeigte Modellvorstellung zum „Selbst-Immobilisierungs“-Prozeß entwickeln.

Anbindung bifunktionaler Silane

D^2 (-15 bis -16 ppm)

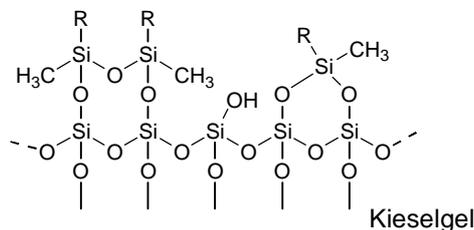


Abbildung 20: Struktureinheiten bei Modifikation mit bifunktionalen Silanen ($R =$ Alkylketten)

Zu Beginn der Reaktion kommt es zu einer Adsorption des PMOS auf der Kieselgeloberfläche, die hauptsächlich von van der Waals-Wechselwirkungen bestimmt wird. Mit fortschreitender Zeit erfolgt eine zunehmende Annäherung und schließlich werden neue Verknüpfungspunkte gebildet. Die einzelnen Untereinheiten solcher angebundener Schleifen werden dabei immer kleiner und nähern sich in ihrer chemischen Verschiebung kontinuierlich dem Wert von -16 ppm, der den kleinstmöglichen Ketteneinheiten entspricht.

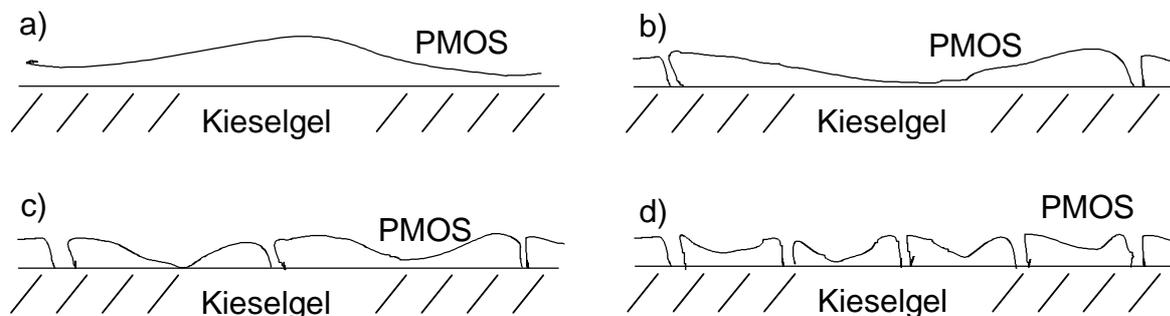
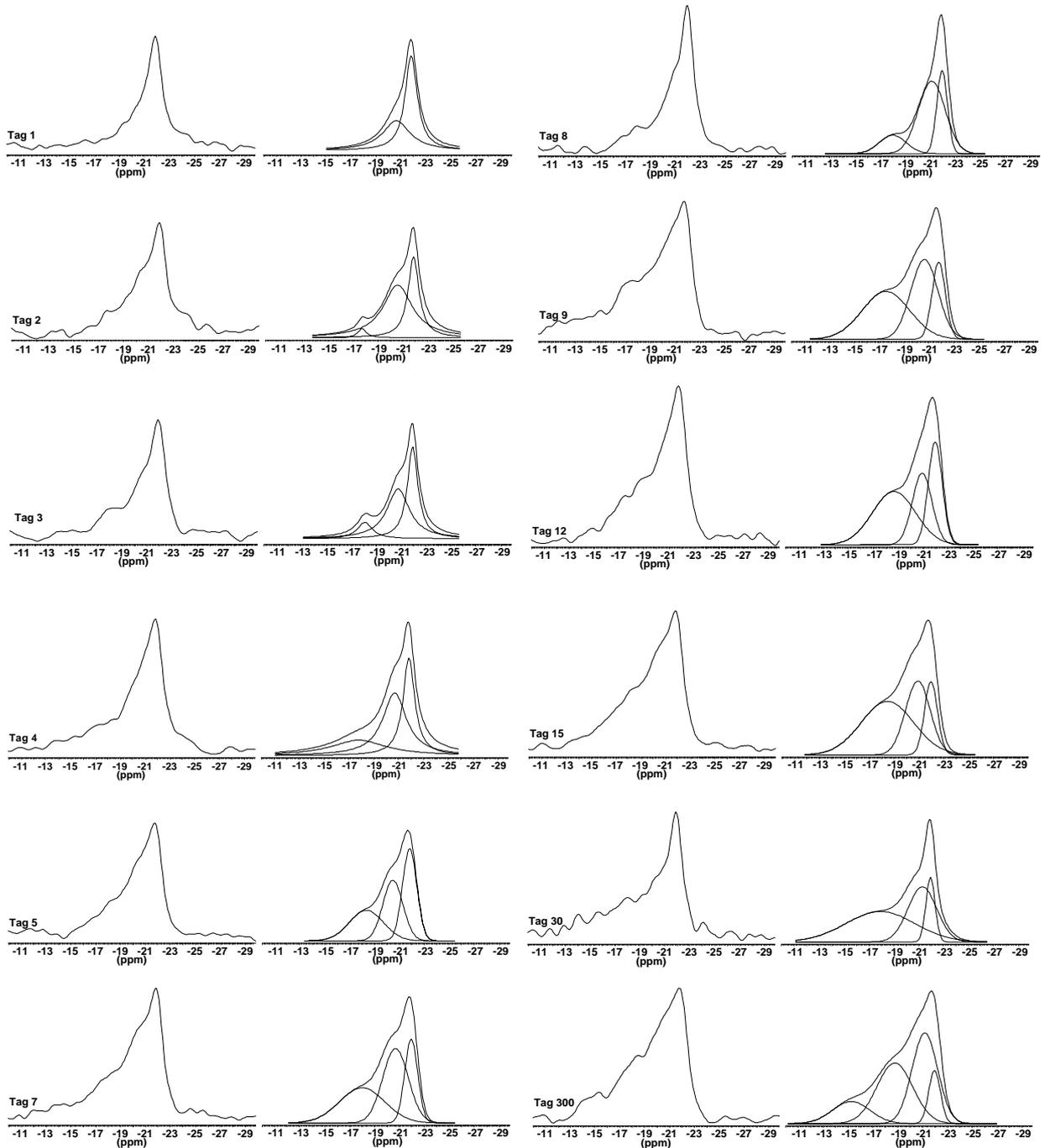


Abbildung 21: Modellvorstellung zur Selbst-Immobilisierung von PMOS auf Kieselgel;
a) - d) zeigen dabei mögliche Zustände zu verschiedenen Zeitpunkten

Diese Interpretation der Meßergebnisse wird durch eine Peakdekonvolution der Signale im ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektrum unterstützt (Abbildung 22). Eine gute Anpassung an die gemessenen Spektren kann nur erreicht werden, wenn zunehmend Anteile im Tieffeld eingesetzt werden. Das Signal bei -21.9 ppm ($D^{2''}$) kann klar dem reinen PMOS zugeordnet werden, das sozusagen in einer Art von flüssiger Form in den

Poren des Kieselgels vorliegt. Die Signale bei -20.6 (D^{2a}) sowie bei -18.0 ($D^{2a'}$) und -15.5 ppm ($D^{2a''}$) lassen sich selbst-immobilisiertem PMOS zuordnen. Das Signal bei -15.5 ppm erscheint allerdings erst nach sehr langer Zeit, was für einen sehr langanhaltenden Prozeß der Immobilisierung spricht. Auf der anderen Seite tritt das



Signal bei -20.6 ppm sehr schnell auf. Dies impliziert, daß die ersten Schritte der Selbst-Immobilisierung wiederum sehr schnell ablaufen.

Abbildung 22: Peak-Dekonvolution (rechts) der ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren von nicht-extrahiertem $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ (links), vgl. Abbildung 18

In Tabelle 5 sind die Anteile der verschiedenen Untereinheiten aufgeführt. Verstreicht vor den NMR-Aufnahmen ein zunehmender Zeitraum, so zeigt ein wachsender Tiefeldshift die zunehmende Bildung der Selbst-Immobilisierungs-Strukturen D^{2a} , $D^{2a'}$ und $D^{2a''}$ an. Größere Mengen an $D^{2a'}$ und $D^{2a''}$ Gruppen werden erst nach mehr als 8 Tagen gebildet, wobei die Signale der D^{2a} Gruppen schon nach einem Tag mehr als die Hälfte der Peakfläche ausmachen. Dies bestätigt die Vermutung, daß die Bildung ungeordneter Schleifen relativ schnell verläuft, wobei ein nachfolgender Ordnungsprozeß sehr zeitaufwendig ist.

| Zeit (Tagen) | $D^{2''}$ -21.9 ppm | D^{2a} -20.6 ppm | $D^{2a'}$ -18.0 ppm | $D^{2a''}$ -15.5 ppm |
|--------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| 01 | 58 | 42 | - | - |
| 02 | 36 | 61 | 3 | - |
| 03 | 32 | 50 | 18 | - |
| 04 | 30 | 46 | 24 | - |
| 05 | 28 | 44 | 28 | - |
| 07 | 23 | 41 | 36 | - |
| 08 | 27 | 50 | 23 | - |
| 09 | 18 | 40 | 42 | - |
| 12 | 18 | 35 | 47 | - |
| 15 | 14 | 42 | 44 | - |
| 30 | 14 | 37 | 49 | - |
| 300 | 13 | 38 | 36 | 13 |

Tabelle 5: Durch Peakdekonvolution bestimmte Anteile der verschiedenen Struktureinheiten D^{2a} , $D^{2a'}$, $D^{2a''}$ sowie $D^{2''}$ (abgeleitet aus Abbildung 22) in %

Messungen von ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren extrahierter Proben bestätigen den Selbst-Immobilisierungsprozeß. In Abbildung 23 sind die extrahierten NMR-Spektren dargestellt. Nach der Extraktion kann kein Signal mehr bei -21.9 ppm detektiert werden. Das heißt, alles „flüssige PMOS“ wurde aus der Probe entfernt und nur noch

selbst-immobilisierte Anteile sind vorhanden.

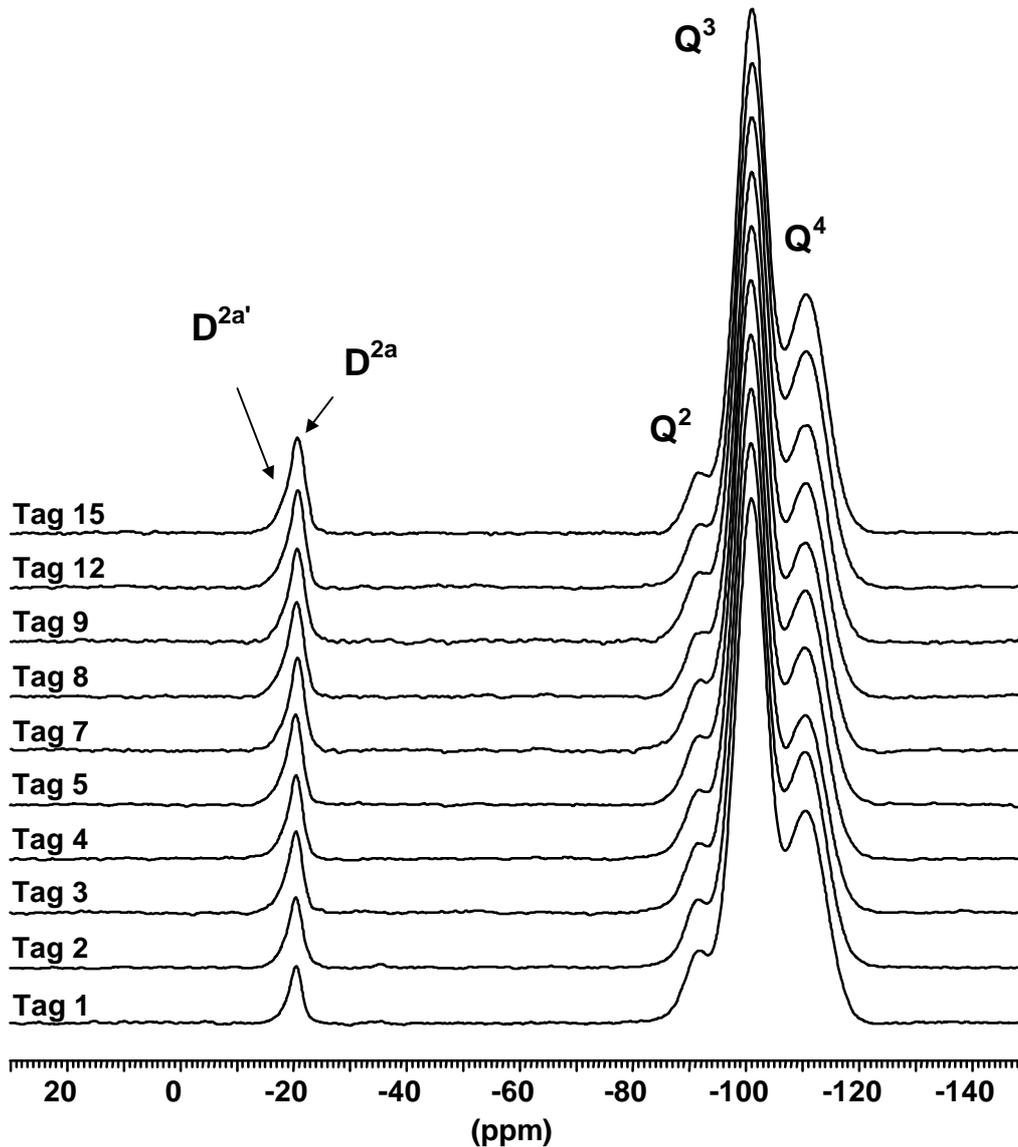


Abbildung 23: ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren von extrahiertem $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ als Funktion der Zeit

In einer Peak-Dekonvolution dieser NMR-Aufnahmen ist es wiederum möglich, die Anteile der verschiedenen Struktureinheiten zu bestimmen (Abbildung 24). Dabei können die Signale bei -20.6 ppm und -18.0 ppm in gleicher Weise wie zuvor gezeigt, den $\text{D}^{2\text{a}}$ bzw. den $\text{D}^{2\text{a}'}$ Gruppen zugeordnet werden und zeigen tatsächlich die gleiche chemische Verschiebung wie im Falle der nicht-extrahierten Proben.

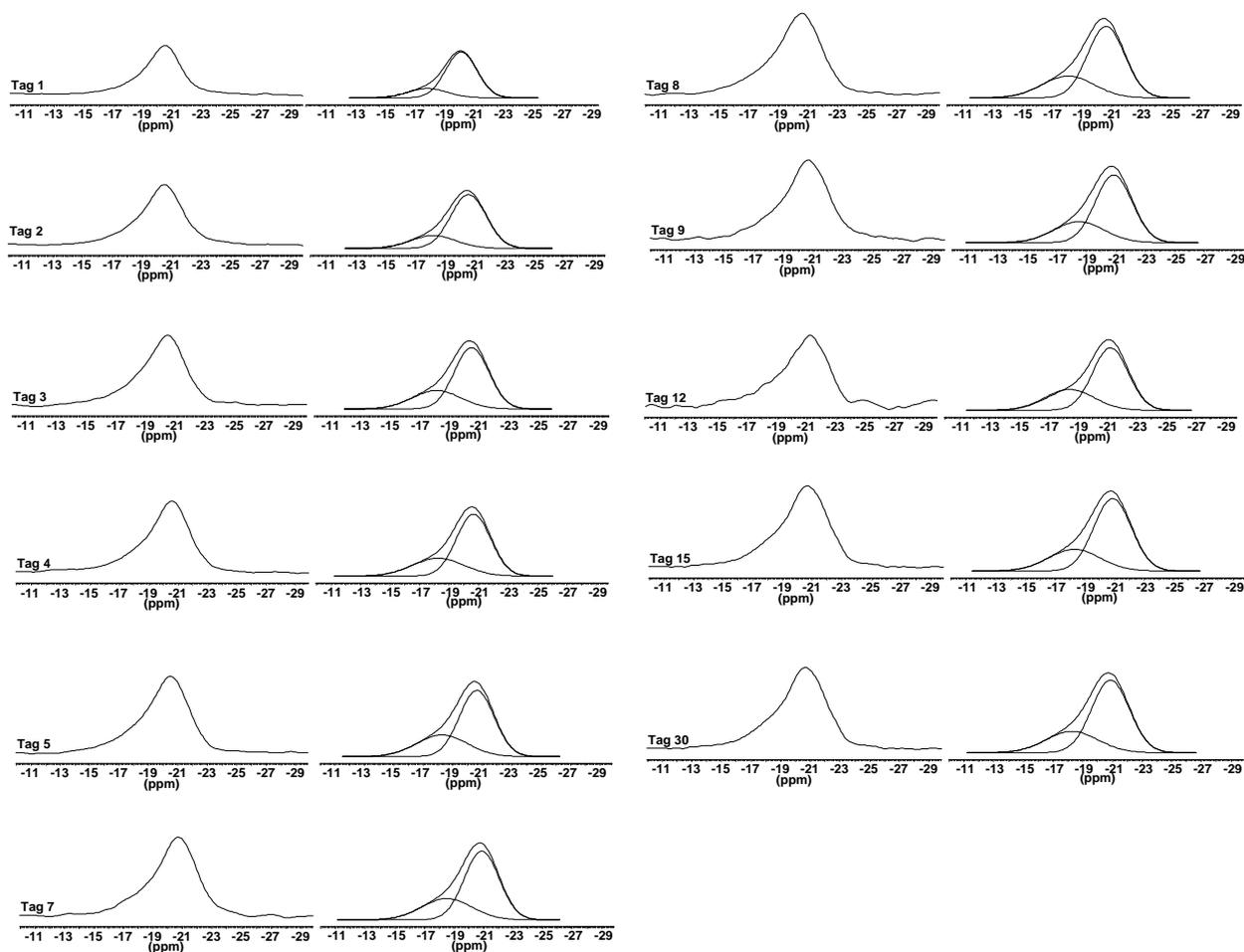


Abbildung 24: Peak-Dekonvolution und Simulation der ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren von extrahiertem $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$, vgl. Abbildung 23

Auch hierbei wird deutlich, daß die ersten Schritte der Selbst-Immobilisierung sehr schnell ablaufen. Innerhalb eines Tages bildet sich bereits eine adsorbierte PMOS-Schicht, die nicht mehr ausgewaschen werden kann. Wird nun die über eine Integration bestimmte Peakfläche der Signale D^{2a} und D^{2a_1} der extrahierten Proben gegen die Zeit aufgetragen, so wird die in Abbildung 25 gezeigte Kurve erhalten. Die Ähnlichkeit zu der in Abbildung 17 gezeigten Abhängigkeit zeigt, daß die Menge an nicht extrahierbarem PMOS sowohl in der Bestimmung über Elementaranalyse als auch mittels ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Messungen zu den gleichen Ergebnissen führt. Eine Selbst-Immobilisierung ist somit eindeutig nachgewiesen.

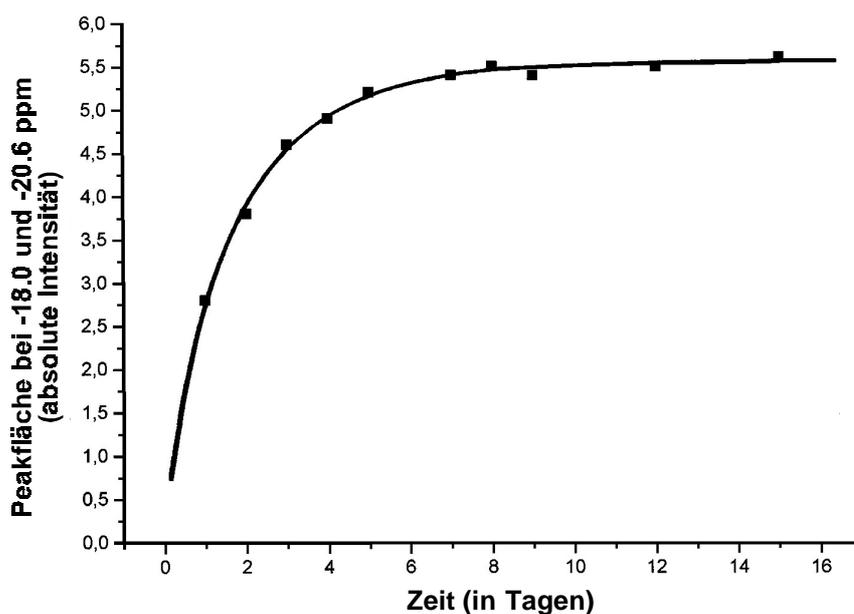


Abbildung 25: Peakfläche der D^{2a} (-20.6 ppm) und $D^{2a'}$ (-18.0 ppm) Gruppen von extrahiertem SiO_2 (PMOS), bestimmt aus Abbildung 24

5.3.2 Immobilisierung von PMOS auf Kieselgel

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß auch ohne äußere Einwirkung ein nicht unerheblicher Anteil von PMOS, das auf Kieselgel aufgetragen wird, einem Selbst-Immobilisierungs-Prozeß unterliegt. Dies ist für die Anwendung in der Chromatographie von entscheidender Bedeutung. Nur wenn die dargestellten Phasen eine entsprechende Langzeitstabilität zeigen, ist eine Verwendung in der HPLC unter hohen Drücken sinnvoll und praktikabel.

Um nun diesen Prozeß der Immobilisierung zu beschleunigen oder zu verstärken, werden Methoden wie Mikrowellen- und γ -Bestrahlung sowie Temperaturbehandlung angewendet. Allerdings ist über die Effekte dieser Behandlungen auf die Struktur, also auf die Anordnung der Polysiloxanketten auf der Kieselgel-Oberfläche, bisher noch kaum Information vorhanden. Die ^{13}C - und ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektroskopie liefert zur Strukturaufklärung wichtige Beiträge. Die Spektren beider Aufnahmetechniken sind in Abbildung 26 dargestellt.

5.3.2.1 Charakterisierung der Immobilisierungsreaktionen bei PMOS mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie

Aus den unten gezeigten ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren wird deutlich, daß Mikrowellen- und γ -Bestrahlung kaum Einfluß auf die organische Teilstruktur des Polysiloxans nehmen. Im Vergleich zum unbehandelten Spektrum treten keine signifikanten Unterschiede auf. Ganz im Gegensatz dazu zeigt die Temperaturbehandlung deutliche Einflüsse auf die Alkylketten des PMOS. Nach Erhitzen auf eine Temperatur von 120°C tritt eine deutliche Schulter im Bereich von -3 bis 0 ppm auf.

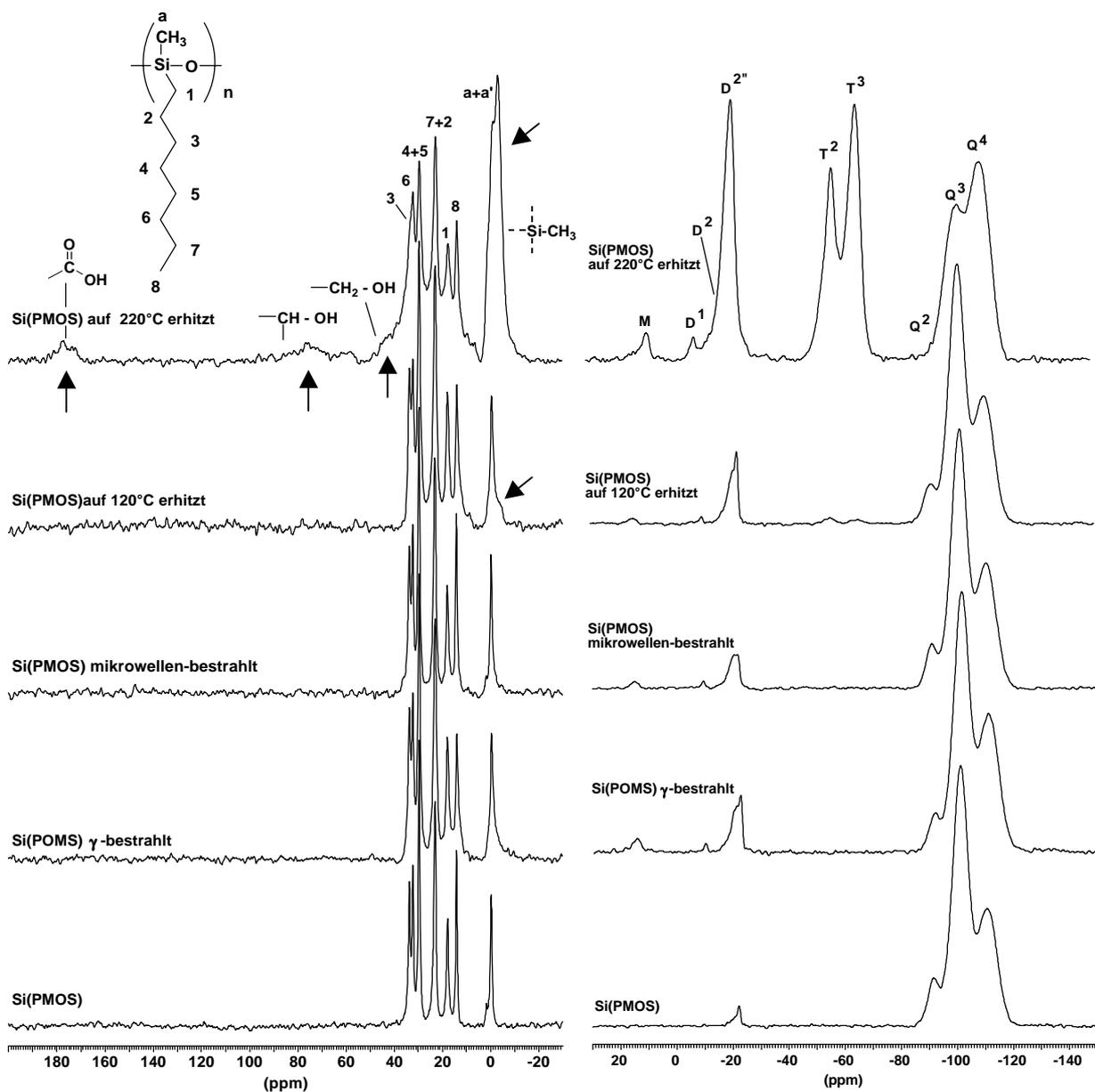


Abbildung 26: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren (links) und ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren (rechts) von unterschiedlich behandelten $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ -Trennphasen

Dieses Verhalten verstärkt sich beim Übergang zu 220°C. Die beschriebene Schulter hat sich zum intensivsten Signal des gesamten Spektrums entwickelt und deutet auf die Bildung neuer Silizium-Kohlenstoff-Bindungen hin, die im Spektrum mit a' bezeichnet sind. Außerdem sind tieffeldverschoben zu den Signalen der Oktylkette (1-8) noch zusätzliche Signale von Kohlenstoffatomen mit benachbarten Sauerstoffatomen sichtbar (40 - 70 ppm). Da es ursprünglich keine solchen Bindungen gibt, müssen diese im Verlauf der Temperaturbehandlung gebildet worden sein. Bei 176 ppm ist ein breites Signal zu sehen, das auf die Entstehung von Carboxylgruppen hindeutet.

Die ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren zeigen ein ähnliches Verhalten. Im Gegensatz zu den ^{13}C -NMR-Untersuchungen ist ein deutlicher Einfluß von Mikrowellen- oder γ -Bestrahlung auf das Polysiloxan-Grundgerüst sichtbar. Wie im Falle der Selbst-Immobilisierung wird eine Schulter im Bereich von -22 bis -15 ppm ausgebildet. Das kann wiederum mit der Bildung von Polysiloxan-Schleifen auf der Kieselgeloberfläche erklärt werden. Dabei kommt es, wie im vorigen Kapitel schon ausführlich beschrieben, zu Bindungsknüpfungen zwischen PMOS und dem Kieselgel. Außerdem zeigen beide Bestrahlungsmethoden die Bildung von D¹- und M-Gruppen. Grundsätzlich unterscheidet sich die auf 120°C erhitzte Probe nicht stark von den bestrahlten Materialien. In diesem Fall kommt es zu ähnlichen Reaktionen des Polysiloxans und des Kieselgels. Allerdings sind schon bei einer Behandlung mit 120°C T-Gruppen im Spektrum sichtbar. Dies deutet darauf hin, daß das Aufheizen der Probe zu einer stärkeren Quervernetzung beider Materialien führt. Besonders deutlich wird dies, wenn die Temperatur auf über 200°C gesteigert wird. Das ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektrum einer solch stark erhitzten Probe zeigt nicht nur enorme T-Gruppen Signale, sondern auch eine überaus breite Schulter im Bereich von -22 bis -15 ppm. Die Signale der M- und D¹-Gruppen nehmen ebenfalls stark zu.

5.3.2.2 Charakterisierung der Immobilisierungsreaktionen bei PMOS mit Hilfe der IR-Spektroskopie

Um die im ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum detektierten Signale von Carboxylgruppen zu beweisen, bietet sich die Aufnahme von IR-Spektren der unterschiedlich behandelten SiO_2 (PMOS)-Phasen an. Dabei kann auch untersucht werden, ob sich Si-H Bindungen

durch die Immobilisierung bilden.

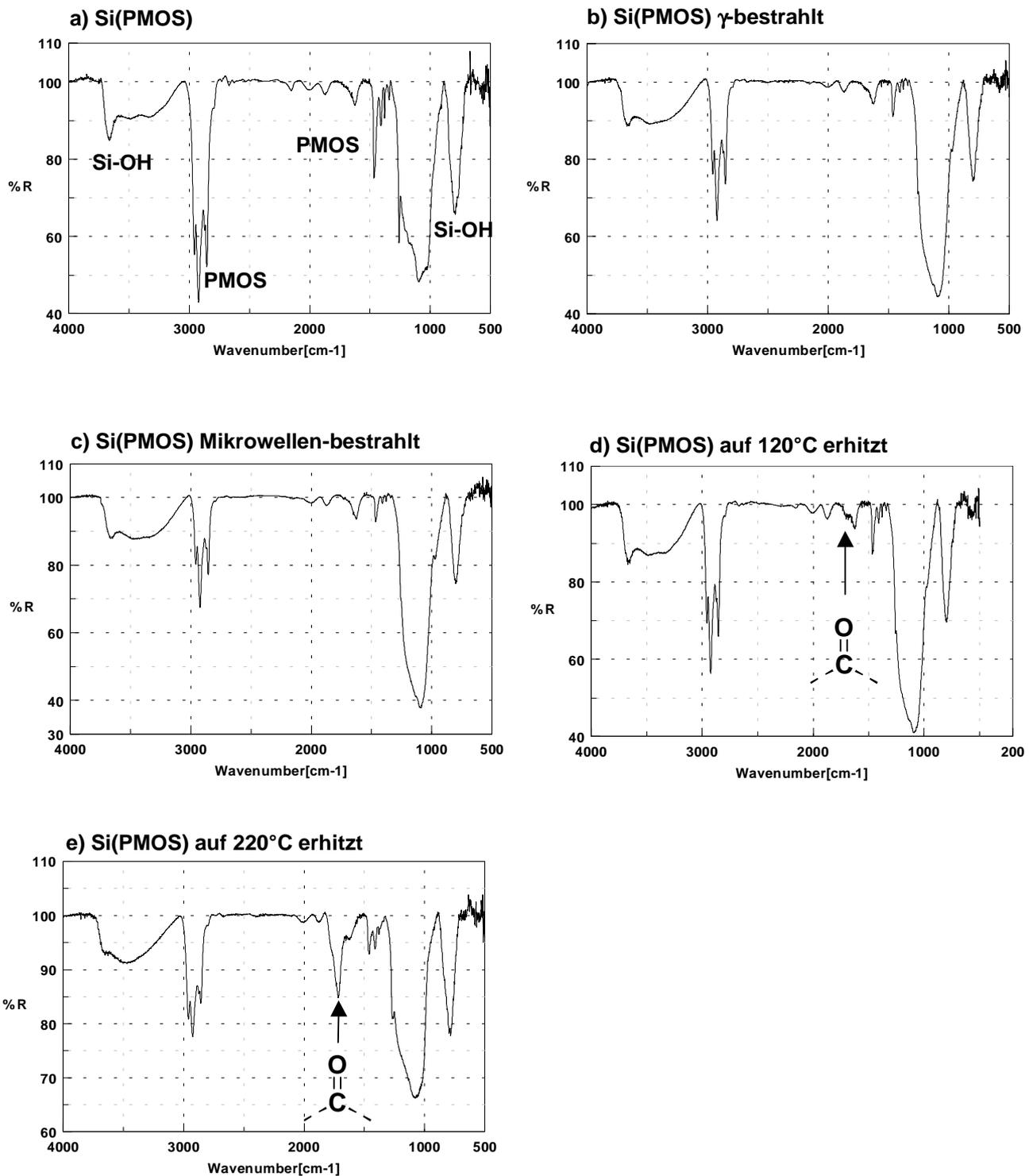


Abbildung 27: IR-Spektren von unterschiedlich immobilisierten SiO_2 (PMOS)-Phasen

Die IR-Spektren zeigen deutlich den Einfluß der Temperaturbehandlung. Eine Bande bei der auf 120°C Probe (Abbildung 27, d), die sich nach einer Behandlung mit 220°C deutlich verstärkt (Abbildung 27, e), bestätigt die Bildung von Carboxylgruppen, wie

sie schon durch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie vorausgesagt wurde. Da auch die IR-Spektren von unbehandelten und bestrahlten Proben außer Intensitätsunterschiede der PMOS-Peaks kaum Differenzen zeigen, wird nochmals deutlich, daß offensichtlich nur die Temperaturbehandlung einen großen Einfluß auf die organischen Strukturen des Polysiloxans zeigt. Zudem läßt sich die Bildung von Si-H Bindungen eindeutig ausschließen. Weder eine Si-H-Streckschwingung bei 2250 cm^{-1} im IR-Spektrum noch ein Peak bei -85 ppm im ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektrum ist zu erkennen.

Ein Vorstellung der Reaktionen und Bindungsknüpfungen, die während des Immobilisierungsprozesses stattfinden, wird im folgenden Kapitel gegeben. Zuvor soll noch der Einfluß der verschiedenen Behandlungen auf Polysiloxane mit längeren Ketten untersucht werden.

5.3.3 Immobilisierung von PMOS auf metallisierten Kieselgelen

Eine Anbindung von pH-stabilen Verbindungen an die Kieselgeloberfläche bietet die Möglichkeit, die schlechte pH-Stabilität zu umgehen. Vor allem Aluminium-, Titan- und Zirconiumoxide stellen hierbei eine interessante Alternative zum schwierigen Coating mit organischen Polymeren dar. Diese Verbindungen sind über den gesamten pH-Bereich hinweg stabil, haben eine hohe Druckstabilität und können in ähnlicher Weise wie Kieselgele modifiziert werden. Die Metall-modifizierten Trägermaterialien werden dann wie im vorigen Kapitel beschrieben mit PMOS belegt und stehen für die Anwendung in der HPLC zur Verfügung.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten titanisierte und zirconisierte Kieselgelträgermaterialien, die mit PMOS belegt sind, untersucht und mit reinen Kieselgelen verglichen werden. Um eine bessere Langzeitstabilität zu erreichen, wurde das PMOS auf diesen Phasen mit γ -Strahlung immobilisiert.

Die Materialien wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. H. Collins synthetisiert und mittels Festkörper-NMR-Messungen untersucht.

5.3.3.1 Charakterisierung von γ -bestrahlten metallisierten PMOS belegten

Kieselgelphasen mittels der Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Messung von ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der Si-Zr(PMOS), Si-Ti(PMOS) und Si(PMOS) Materialien zeigt einen nur geringen Einfluß der Immobilisierung auf die Alkylketten des PMOS. Die Aufbringung einer Metallschicht scheint die organischen Anteile des Polysiloxanes nicht zu beeinflussen. Die in Abbildung 28 gezeigten ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren zeigen keine signifikanten Unterschiede.

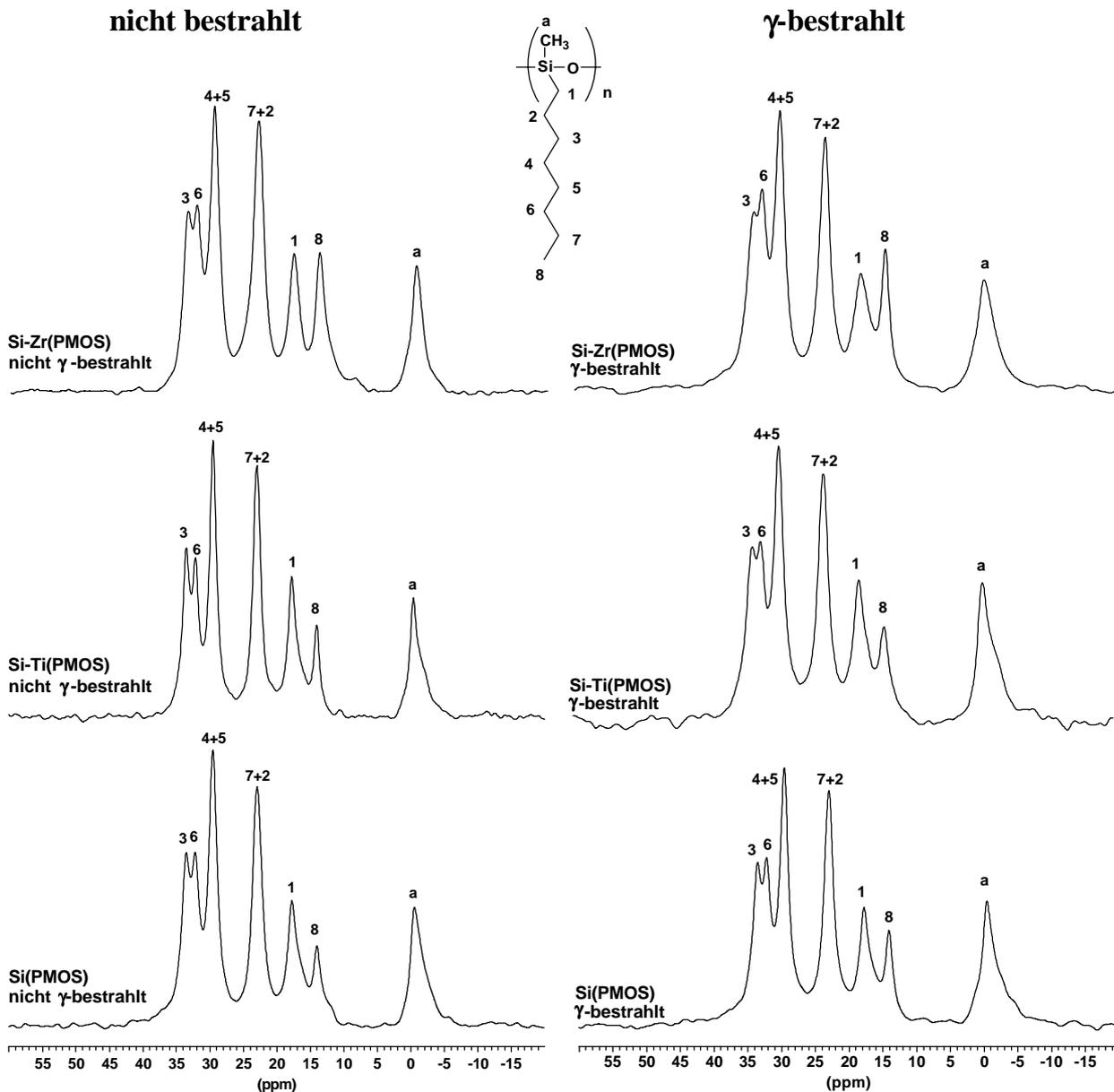


Abbildung 28: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der Si-Zr(PMOS), Si-Ti(PMOS) und Si(PMOS)-Trennphasen; links nicht bestrahlt, rechts bestrahlt

Ganz im Gegensatz zu den ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren sowohl einen deutlichen Einfluß der γ -Bestrahlung als auch der Metallbelegung. Die dabei wichtigen Struktureinheiten sind in Abbildung 29 dargestellt.

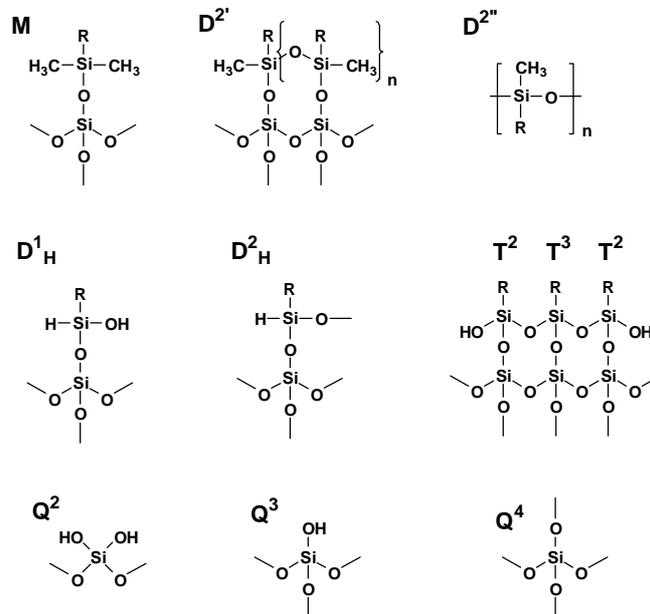


Abbildung 29: Struktureinheiten verschiedener Spezies im ^{29}Si -NMR-Spektrum

In den ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren treten die folgenden Struktureinheiten auf. Ein Hauptsignal bei -22 ppm zeigt die Resonanzen des Polysiloxangerüsts und wird mit D^{2''} bezeichnet. Zudem treten M- und D¹-Gruppen auf. Außerdem sind, ähnlich wie im Falle der Selbst-Immobilisierung, Signale im Bereich von -22 bis -15 ppm sichtbar, die hier mit D^{2'} bezeichnet werden und adsorbiertes sowie chemisch angebundenes Polysiloxan beschreiben, aber auch von D¹_H-Gruppen verursacht werden können.

Nach der Immobilisierung mit γ -Bestrahlung erscheinen zusätzliche Signale im Spektrum. Im Falle der titanisierten und zirkonisierten Phasen treten deutlich verstärkte Signale der D^{2'}-Gruppen auf, was für ein vermehrtes Auftreten von Polymerschleifen innerhalb der metallisierten Proben spricht. Der Anteil an D¹-Gruppen nimmt ebenfalls stark zu, und kann durch den Bruch von Polysiloxanbindungen erklärt werden, der durch die Bestrahlung verursacht sein könnte. Das Auftreten von T-Gruppen in den Ti-Si(PMOS)- und Si(PMOS)-Phasen spricht für eine deutliche Zunahme der Quervernetzung in diesen Materialien.

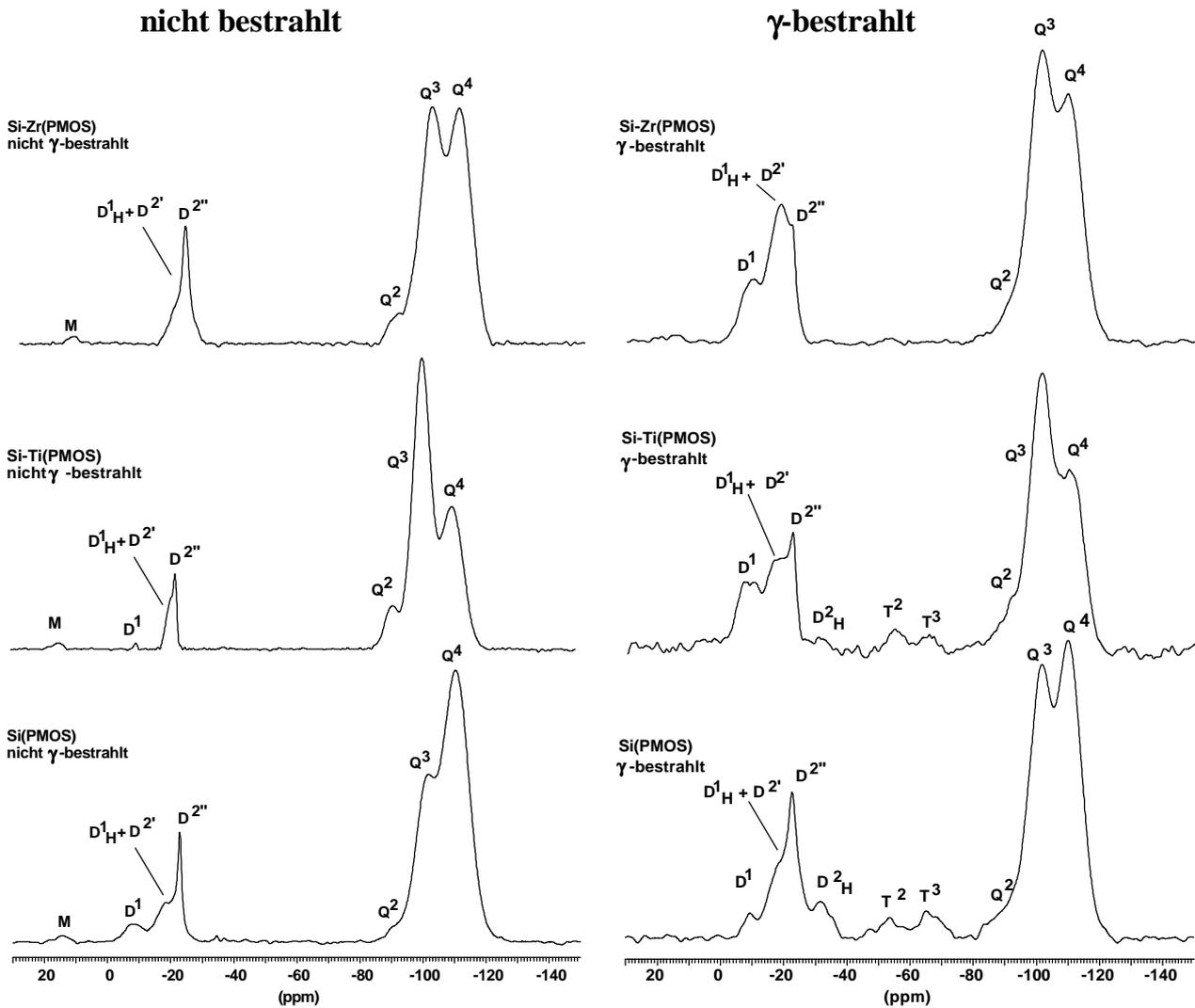


Abbildung 30: ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren der Si-Zr(PMOS), Si-Ti(PMOS) und Si(PMOS)-Trennphasen

Im Einklang mit den Resultaten aus der Elementaranalyse zeigt die zirkonisierte Probe keinerlei T-Gruppen-Anteile. Zirkonium besitzt in der Elementaranalyse einen sehr hohen Anteil von 16.7% in den zirkonisierten Phasen, wobei Titan nur mit 5.1% in den titanisierten Phasen enthalten ist. Damit scheint die titanisierte Probe eine der reinen Kieselgeloberfläche sehr ähnliche Struktur zu besitzen, was zu vergleichbaren Signalpattern im ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektrum führt. Andererseits zeigen nur die metallisierten Proben einen hohen Anteil an $\text{D}^{2'}$ - und D^1 -Gruppen. Somit kann gefolgert werden, daß der Metallanteil innerhalb der Trennphasen auf der einen Seite die Bildung von Polysiloxanschleifen, auf der anderen Seite aber auch den Bruch von Polysiloxanbindungen bewirkt. Beides steht im Einklang, da nur bei Bindungsbruch neue Schleifen gebildet werden können (vgl. Abbildung 21).

5.3.4 Immobilisierung von Polymethyloctadecylsiloxan (PMODS) auf Kieselgel

In der HPLC haben RP-Materialien und dabei insbesondere mit C₁₈-Ketten modifizierte Kieselgele eine weite Verbreitung. Daher ist es von großem Interesse, auch ähnliche Polymethyloctadecylsiloxan (PMODS) belegte Kieselgel-Phasen zu untersuchen. Um eine erhöhte Langzeitstabilität zu erhalten, bedürfen diese stationären Phasen wiederum einer Immobilisierung.

5.3.4.1 Charakterisierung der Immobilisierungsreaktionen bei PMODS mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie

Der Einfluß der Temperaturbehandlung auf die Struktur des mit PMODS belegten Kieselgels wird durch die ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektroskopie gezeigt. Aus den ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektren (vgl. Abbildung 31) kann geschlossen werden, daß erst eine Temperaturbehandlung oberhalb 120°C deutlichen Einfluß auf die Struktur des PMODS-belegten Kieselgels besitzt. T-Gruppen sind erst ab diesen Temperaturen zu detektieren. Die unterschiedliche Intensität der D-Gruppen-Signale kann durch unterschiedliche Belegungen erklärt werden. Da die Proben nach der Wärmebehandlung jeweils extrahiert wurden, bleibt immer nur der immobilisierte Anteil an PMODS auf dem Trägermaterial zurück. Zudem bildet sich keine starke Schulter im Bereich von -22 bis -15 ppm wie im Fall des Oktylsiloxanes aus. Dies kann mit der längeren Kettenlänge der Oktadecylketten erklärt werden. Diese dürften die Annäherung an die Kieselgeloberfläche, und somit die Ausbildung von Polymerschleifen zwischen Trägermaterial und Polysiloxan deutlich erschweren.

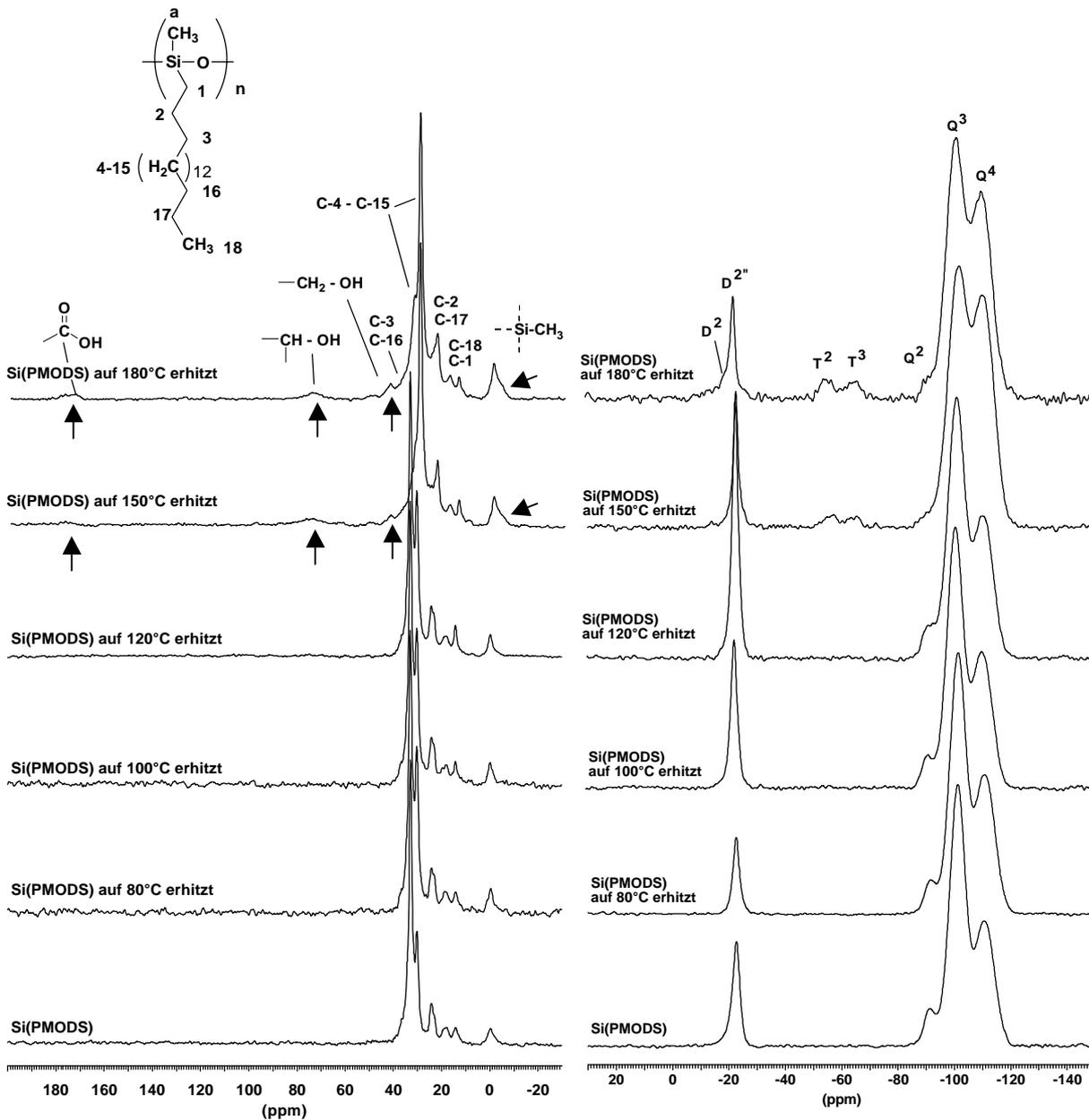


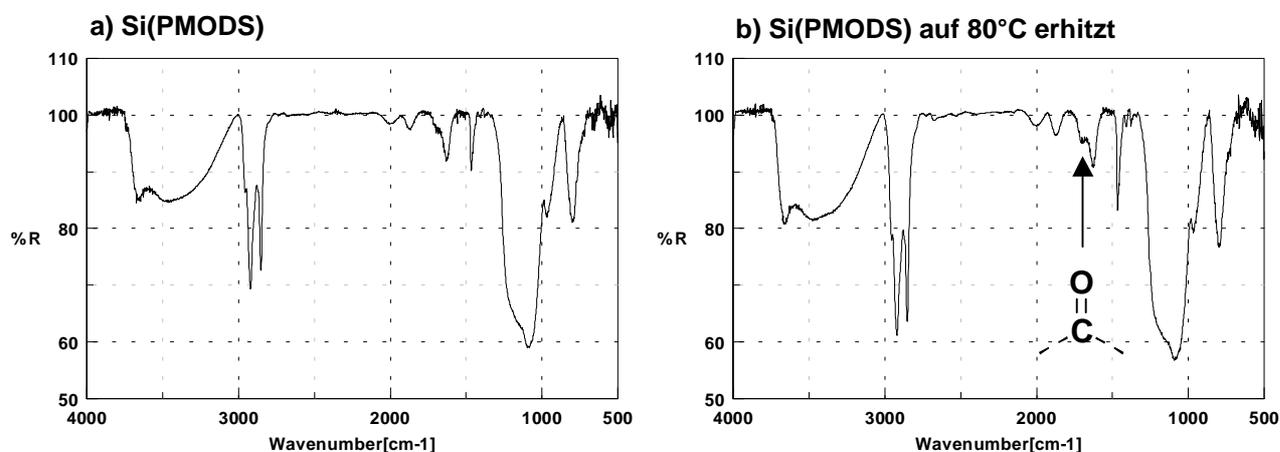
Abbildung 31: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren (links) und ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren (rechts) von wärmebehandelten $\text{SiO}_2(\text{PMODS})$ -Trennphasen

Die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der wärmebehandelten PMODS-modifizierten Phasen sind den Spektren der vergleichbar behandelten PMOS-modifizierten Kieselgele sehr ähnlich. Ab einer Temperatur von 150°C treten Signale im Bereich von 0 bis -3 ppm auf, die wiederum auf die Ausbildung neuer Silizium-Kohlenstoff-Bindungen schließen lassen. Außerdem sind Signale von mit Sauerstoff benachbarten Kohlenstoffatomen sichtbar. Auch das Signal der Carboxylgruppe bei 176 ppm ist vorhanden. Da die C_{18} -Ketten des immobilisierten Polysiloxans schon die bekannten Signalgruppen für *all-trans* und *gauche*-Konformationen der Methylengruppen bei

32.8 bzw 30.2 ppm aufweisen^[42], kann anhand diesen Systems auch die Mobilität der verschieden stark erhitzten Phasen untersucht werden. Unbehandeltes SiO₂(PMODS) zeigt hierbei einen sehr hohen Anteil von über 40% für die starren *all-trans*-Konformationen. Die Wärmebehandlung führt jedoch zu einem sukzessiven Verlust an starren Einheiten zugunsten einer Zunahme von mobilen Komponenten. Interessant ist hierbei, daß die Behandlung mit 80 bis 120°C jeweils etwa die gleichen Effekte auf die Mobilität der C₁₈-Ketten zeigt. Erst nach Erhitzen auf über 150°C sind fast nur noch mobile Anteile übrig.

5.3.4.2 Charakterisierung der Immobilisierungsreaktionen bei PMODS mit Hilfe der IR-Spektroskopie

Die bereits getroffenen Aussagen mittels der NMR-Spektroskopie werden durch die IR-Spektren voll bestätigt. Wiederum deutet ein zunehmendes Signal von Carboxyleinheiten auf deren vermehrte Bildung bei steigender Temperatur hin. Aus den IR-Spektren in Abbildung 32 wird deutlich, daß eine Schulter bei 1650 cm⁻¹ schon bei einer Wärmebehandlung mit 80°C zu sehen ist. Dies bedeutet eine, im Vergleich zur NMR-Spektroskopie, erhöhte Sensitivität. Offensichtlich können schon sehr geringe Konzentrationen an Carboxylgruppen mittels der IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Ein Signal von Si-H- Streckschwingung bei 2250 cm⁻¹ ist auch im Falle von SiO₂(PMODS)-Phasen nicht nachweisbar.



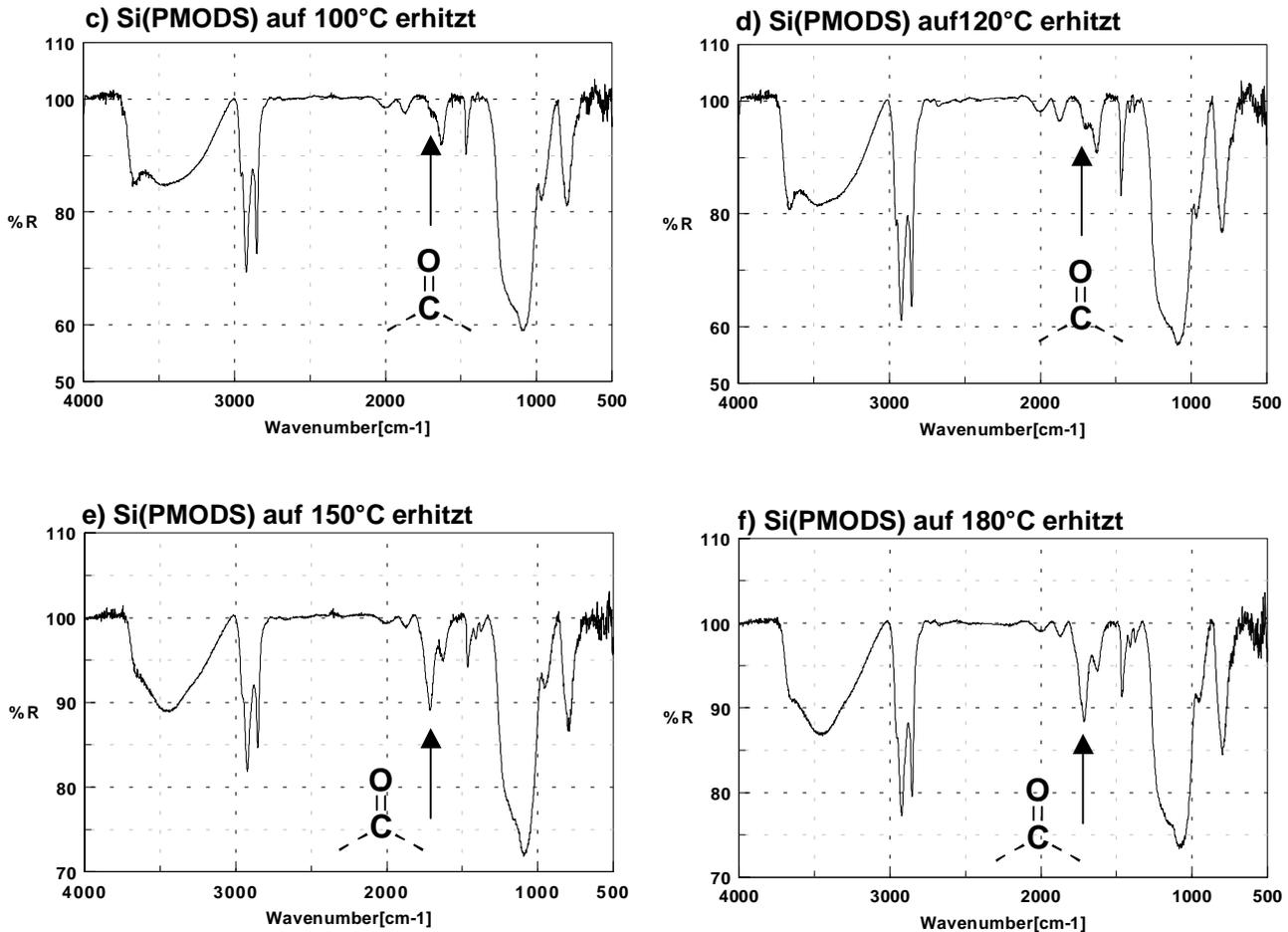


Abbildung 32: IR-Spektren von wärmebehandelten SiO₂(PMODS)-Phasen

5.3.5 Uniform-Layer-Modell zur Erklärung der Immobilisierungsreaktionen

Obwohl die verschiedenen Arten der Immobilisierung zur Bildung unterschiedlicher Strukturen führen, soll im folgenden der Versuch gemacht werden, ein einheitliches Modell für die dabei auftretenden Reaktionen zugrunde zu legen. Im Falle der Selbst-Immobilisierung, als auch bei der Bestrahlung mit Mikrowellen und γ -Strahlung sowie bei einer Temperaturbehandlung kommt es stets zur Ausbildung neuer Bindungen zwischen Polysiloxan und dem Kieselgel. Die auftretenden Veränderungen in den ¹³C- und ²⁹Si-NMR-chemischen Verschiebungen legen dabei das in Abbildung 33 gezeigte Reaktionsmodell nahe. Als Beispiel ist die SiO₂(PMOS)-Phase gezeigt.

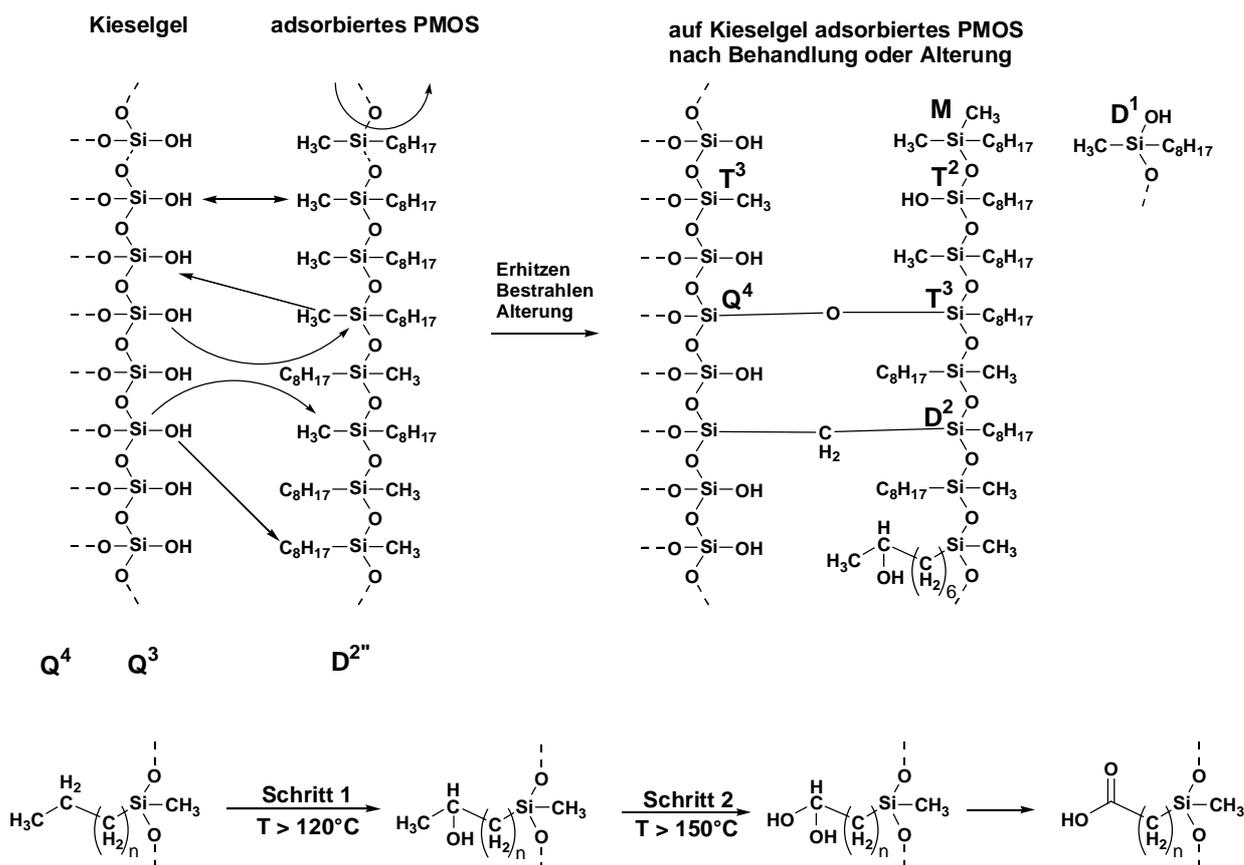


Abbildung 33: Mögliches Strukturmodell zur Erklärung der Reaktionen, verursacht durch verschiedene Arten der Immobilisierung

Mit Hilfe dieses Modells kann die Bildung von T^2 und T^3 Gruppen aufgezeigt werden. Durch einen Austausch von Silanolgruppen des Kieselgels mit Methylgruppen des Polysiloxans läßt sich zudem das Signal im Bereich von -3 bis 0 ppm im ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum erklären. Es sind aber auch Reaktionen vorstellbar, bei denen zwischen Polysiloxan und Kieselgel Methylenbrücken gebildet werden. Die Resonanzen dieser Kohlenstoffatome sollten ebenfalls in dem oben angesprochenen Bereich liegen. D^1 - und M -Gruppen können durch Bindungsbruch innerhalb einer Polysiloxankette entstehen. Die verschiedenen Signale der D^2 -Gruppen wurden ausführlich im Falle der Selbst-Immobilisierung diskutiert. Zudem zeigt eine deutliche Abnahme der Q^3 -Gruppenanteile mit zunehmender Temperatur die Reaktion dieser Struktureinheiten mit dem Polysiloxan auf und bestätigt somit oben angeführtes Reaktionsmodell.

Das Auftreten von Carboxylgruppen ist etwas schwieriger zu verstehen. Offensichtlich kommt es innerhalb der Alkylkette des Polysiloxanes zu einer Bindung mit

Hydroxylgruppen, die aber erhöhte Temperaturen erfordert. Letztlich läßt sich so die Bildung von Säureeinheiten erklären.

Werden alle Ergebnisse aus den Festkörper-NMR- und IR-Untersuchungen der immobilisierten $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ - und $\text{SiO}_2(\text{PMODS})$ -Phasen zusammengefaßt, läßt sich ein Modell zur Erklärung aufstellen: Das sogenannte Uniform-Layer-Modell ist in Abbildung 34 dargestellt und beschreibt die Immobilisierung in den Poren des Kieselgel-Trägermaterials.

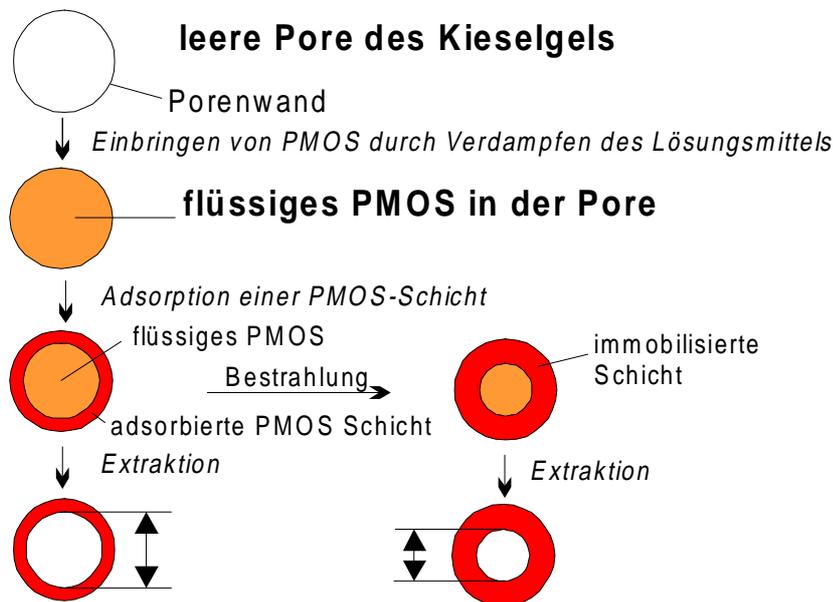


Abbildung 34: Uniform-Layer-Modell zur Beschreibung von Immobilisierungsprozessen

Das Polysiloxan wird durch ein Lösungsmittel in die Poren des Kieselgels eingebracht. Selbst nach Verdampfen dieses Lösungsmittels liegt das Polysiloxan noch in einer Art flüssigem Zustand vor. Dies kann durch die gleichen chemischen Verschiebungen des Polysiloxans in den Poren und von reinem Polysiloxan geschlossen werden. Durch Alterung (Selbst-Immobilisierung) und/oder Temperaturbehandlung und Bestrahlung bildet sich eine adsorbierte Polymerschicht, die auch kovalent an die Kieselgeloberfläche gebunden sein kann. Eine Extraktion löst den flüssigen Anteil des Polysiloxanes heraus, wobei der adsorbierte Anteil erhalten bleibt. Abbildung 35 zeigt die ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren von extrahierter und nicht-extrahierter Probe direkt gegenübergestellt. Es wird nochmals deutlich, daß während des Extraktionsprozesses

alles nicht immobilisiertes Polysiloxan herausgelöst wird. Im Spektrum tritt kein Signal mehr bei -21.9 ppm auf.

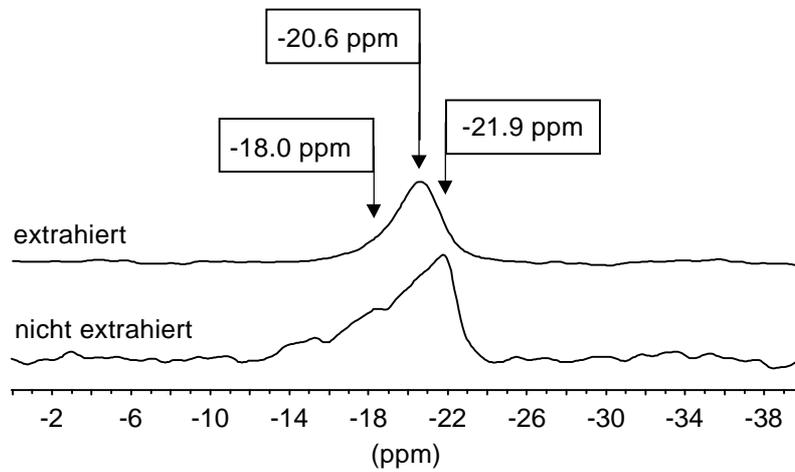


Abbildung 35: ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren von extrahierter (oben) und nicht-extrahierter $\text{SiO}_2(\text{PMOS})$ -Phase (unten)

5.4 Hybridpolymere auf der Basis von Methacrylat- und Vinyl-Systemen

Schon zu Beginn dieses Kapitels wurden die Vor- und Nachteile von Kieselgel als Trägermaterial in der HPLC eingehend diskutiert. Einerseits kann der in Kapitel 5.2 beschriebene Weg einer vollständigen Ummantelung oder der in Kapitel 5.3 erläuterte Weg einer adsorptiven Aufbringung von Polysiloxanen mit angeschlossener Immobilisierung zum Ziel einer verbesserten pH-Stabilität führen.

Natürlich bietet auch der Weg über eine kovalente Anbindung von organischen Polymeren auf die Kieselgeloberfläche eine interessante Alternative zu den zuvor beschriebenen Synthesewegen^[92]. Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit Organosilane mit weiteren funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Kieselgels immobilisiert und in weiteren Schritten einer Polymerisation mit organischen Monomeren unterzogen.

5.4.1 Synthese von kovalent angebundenen Hybridpolymeren

Durch Modifikation von sphärischen Grundkieselgelen mit Vinyl- und Methacrylat-modifizierten Silanen lassen sich stationäre Phasen unterschiedlicher Belegungsdichte erhalten^[93,94]. In der Synthese kamen sowohl monofunktionelle Dimethylchloro-, als auch trifunktionelle Trichloro- und Trimethoxysilane zum Einsatz. Die durch Oberflächenpolymerisation dargestellten Phasen mit einer freien funktionellen Gruppe können dann durch einen weiteren Syntheseschritt mit organischen Monomeren in einer radikalischen Polymerisation zur Reaktion gebracht werden. Dadurch wird ein dreidimensionales polymeres Netzwerk erhalten, das auf der Kieselgeloberfläche fest verankert ist. Als Monomere wurden die Alkylvinylether-Derivate verwendet, deren Polymerisationsverhalten in rein organischer Phase in Kapitel 4 beschrieben wurde. Abbildung 36 zeigt das Reaktionsschema anhand der Anbindung des Vinylsystems. Die Methacrylat-Phasen wurden auf die gleiche Weise dargestellt.

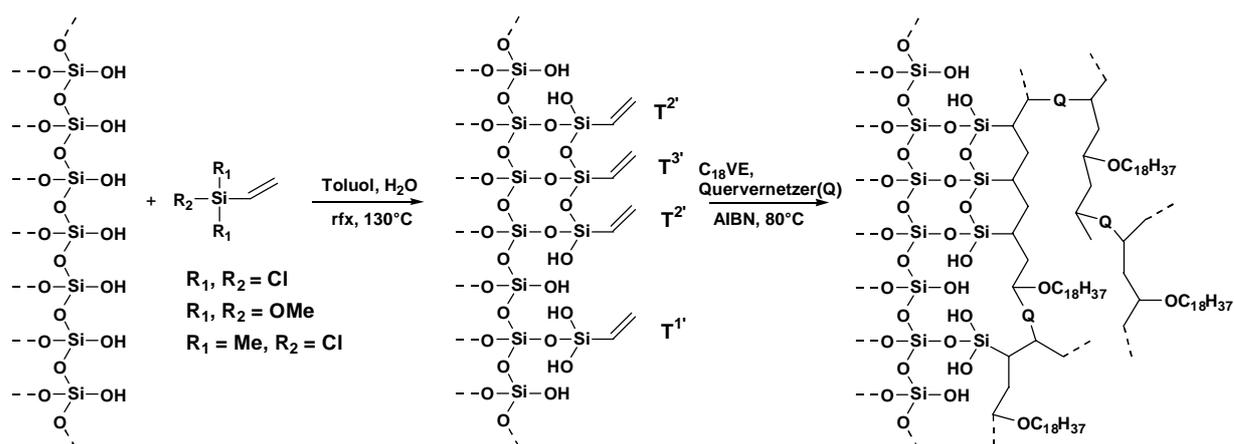


Abbildung 36: Syntheschema zur Darstellung der Hybridpolymere am Beispiel der Vinylsysteme

Wie aus der obigen Abbildung ersichtlich, wurden Vinyltrimethylchlorosilan, als auch Vinyltrichlorosilan und Vinyltrimethoxysilan verwendet. Im Falle der Methacrylatphasen wurden analog dazu Methacryloxypropyldimethylchlorosilan als auch Methacryloxypropyltrichloro- und trimethoxysilan eingesetzt.

Da sich durch NMR-Untersuchungen herausstellte, daß die Modifikation mit den Trichlorosilanen zu der größten Oberflächenbelegung führte, wurden diese Phasen zur weiteren Polymerisation eingesetzt. Auch hierbei wurden die Synthesebedingungen wiederum stark variiert. Zum einen wurden die trichlorosilan-modifizierten Phasen mit reinem *n*-Octadecylvinylether (C_{18}VE) polymerisiert. Zum anderen wurden auch die Quervernetzer Divinylbenzol (DVB) und Triethylenglycoldivinylether (TDVE) jeweils zusammen mit C_{18}VE als Selektor zur Synthese eingesetzt. Dies führte insgesamt zu sechs verschiedenen stationären Phasen, die in Tabelle 6 aufgeführt sind.

| zur Polymerisation eingesetzte Monomere | | | |
|---|--------------------------|---------------------------------------|--|
| Methacrylatsystem | C_{18}VE | $\text{C}_{18}\text{VE} + \text{DVB}$ | $\text{C}_{18}\text{VE} + \text{TDVE}$ |
| Vinylsystem | C_{18}VE | $\text{C}_{18}\text{VE} + \text{DVB}$ | $\text{C}_{18}\text{VE} + \text{TDVE}$ |

Tabelle 6: Übersicht über die zur Polymerisation verwendeten Edukte – es kamen jeweils nur die mit trichloro-modifizierten Trägermaterialien zum Einsatz

5.4.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung

5.4.2.1 ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Untersuchungen

Aus den ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren, der im ersten Syntheseschritt angebondenen mono- und trifunktionellen Silanen, wird deutlich, daß die trichlorosilan-modifizierten Kieselgelphasen dank der höheren Reaktivität ihrer Organosilane einen wesentlich höheren Quervernetzungsgrad auf der Oberfläche des Kieselgels besitzen als die anderen zur Synthese eingesetzten Trimethoxy- oder Monochlorosilane. Abbildung 37 zeigt die Struktureinheiten der in Abbildung 38 dargestellten Spektren.

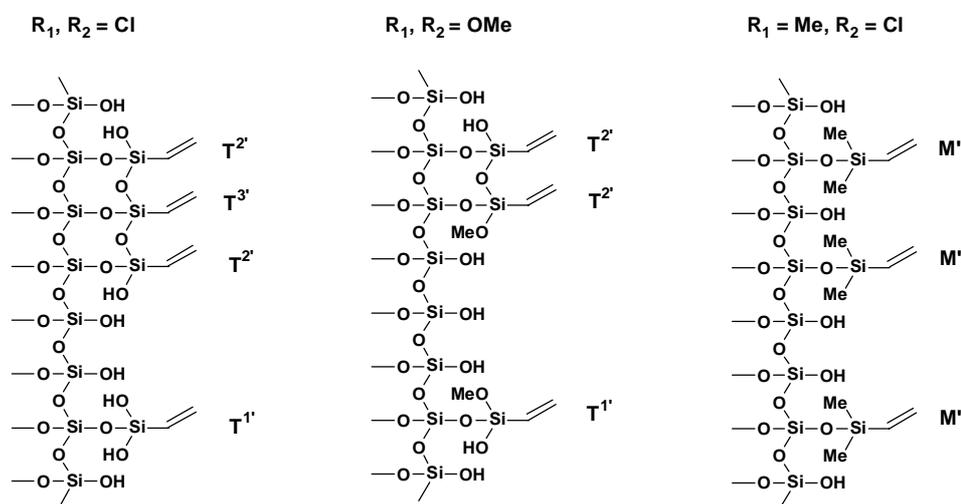
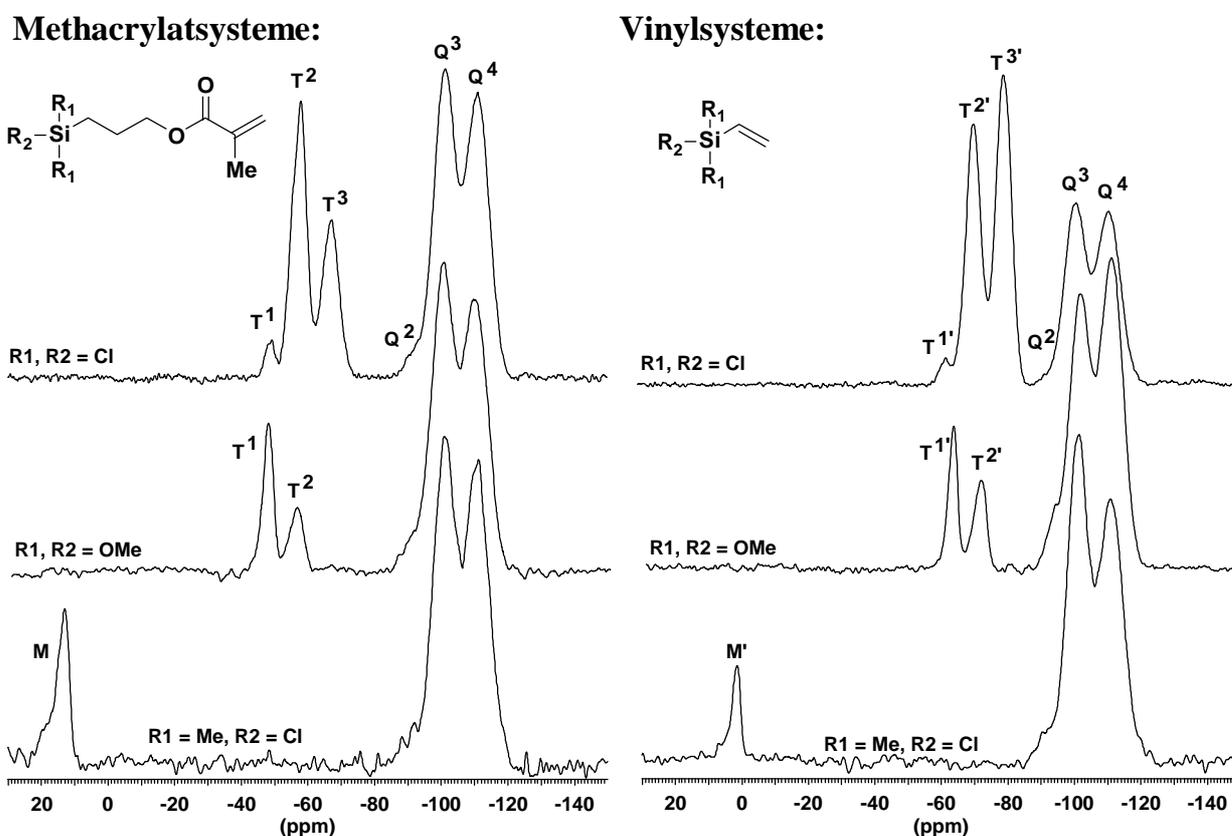


Abbildung 37: Strukturen nach der Anbindung von verschieden funktionalisierten Silanen am Beispiel der Vinylsysteme

Im Falle der Modifikation mit Trichlorosilanen ist ein hoher Anteil an $T^2/T^{2'}$ - und $T^3/T^{3'}$ -Gruppen zu erkennen. Dies führt zu stark vernetzten Systemen auf der Oberfläche und bedeutet einen hohen Belegungsgrad an Doppelbindungssystemen auf der Kieselgeloberfläche. Werden die unreaktiveren Trimethoxysilane verwendet, so treten im Spektrum nur Signale von T^1 - und T^2 -Gruppen auf. Dadurch ist die Dichte der auf der Oberfläche angebondenen Doppelbindungen weitaus geringer. Erwartungsgemäß zeigen die monofunktionellen Silane nur ein Signal bei +13 ppm, das deren Anbindung auf die Kieselgeloberfläche beweist. Interessant ist, daß die verschieden Organosilane jeweils dieselben Signalmuster aufweisen, was eindeutig

beweist, daß hauptsächlich die Silanfunktionalität über die Quervernetzungsdichte auf der Oberfläche entscheidend ist und die organischen Reste der Silane hierbei eine untergeordnete Rolle spielen.



Auch die angeschlossene Polymerisation kann mittels der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie verfolgt werden (Abbildung 39). Bei den Methacrylatsystemen wird deutlich, daß die zur Polymerisation eingesetzte Temperatur von 100°C den Quervernetzungsgrad der Silane beeinflußt und nach der Polymerisation stets höher vernetzte Systeme resultieren. Die T^1 -Gruppen sind fast vollständig zu solch höher vernetzten Systemen abreagiert. Die Intensitätsunterschiede bei den Signalen der T^2 und T^3 -Gruppen nach der radikalischen Polymerisation lassen sich einerseits durch bereits vor der Polymerisation unterschiedliche Belegungen erklären. Andererseits führen aber die verschiedenen Eduktverhältnisse bei der Polymerisation zu unterschiedlich beweglichen Polymerphasen auf der Kieselgeloberfläche. Diese besitzen wiederum Einfluß auf das Kreuzpolarisationsverhalten und somit auf die Intensität der einzelnen Signale.

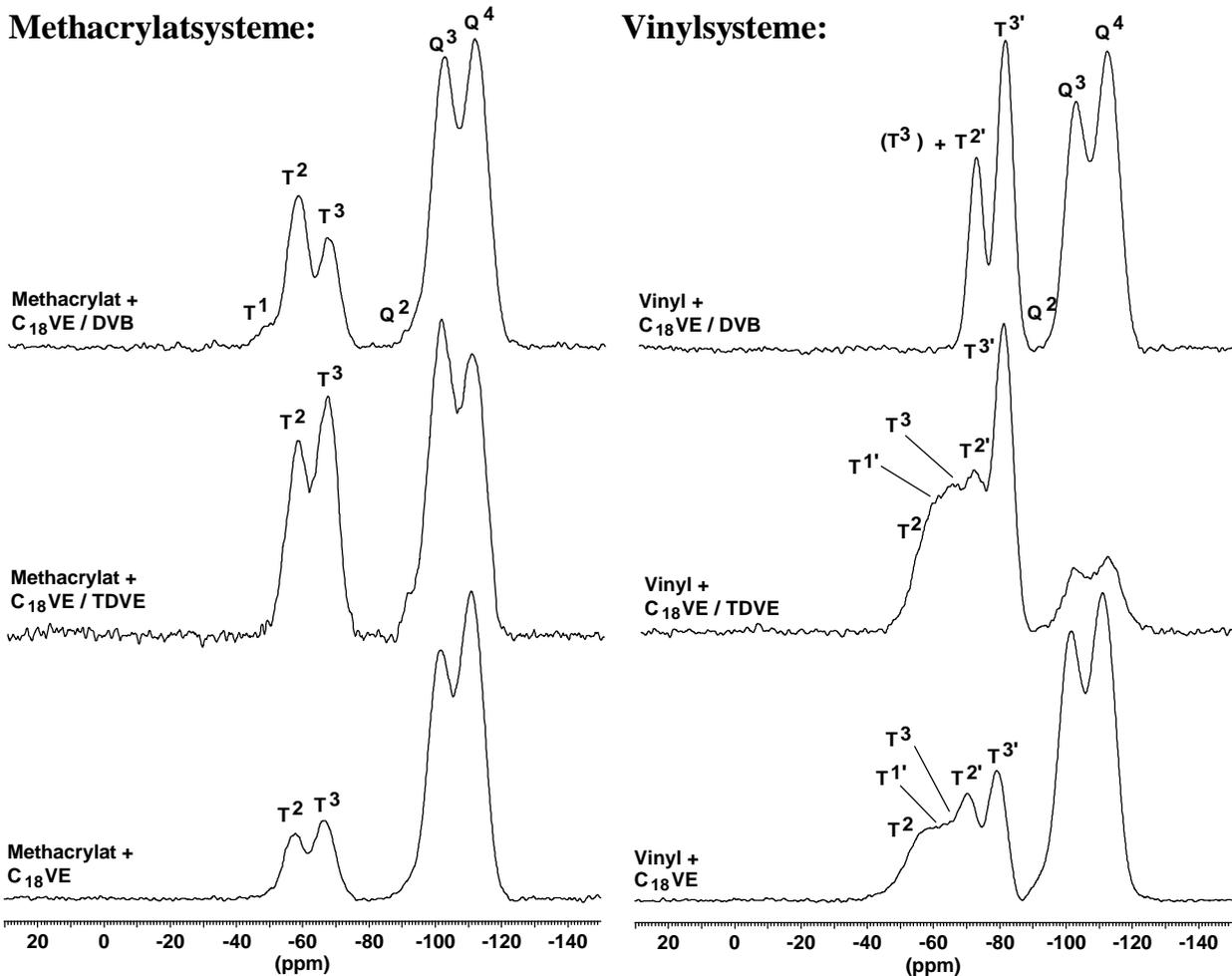


Abbildung 39: ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren zur Verfolgung der radikalischen Polymerisation mit Alkylvinyletherderivaten und DVB

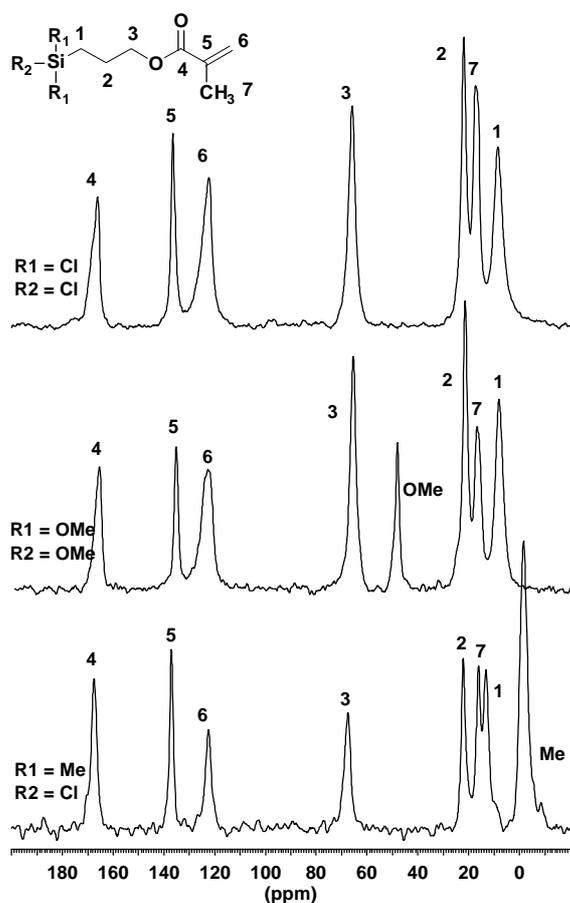
Viel deutlichere Effekte treten bei der Polymerisation der Vinylsysteme auf. Die direkt dem Siliziumatom benachbarte Doppelbindung führt zu einem Hochfeldshift der Signale der T-Gruppen. Daher besitzen T^1 -Gruppen ein Signal bei -63 ppm, T^2 -Gruppen bei -71 ppm und T^3 -Gruppen bei -80 ppm. Nach der Polymerisation ist ein Teil der Doppelbindungen umgesetzt, und die resultierenden Signale der T-Gruppen besitzen nunmehr die üblichen chemische Verschiebungen von -48 ppm (T^1), -56 ppm (T^2) und -65 ppm (T^3). Die Spektren in Abbildung 39 zeigen, daß der Polymerisationsgrad der Doppelbindungen stark von den zur radikalischen Polymerisation verwendeten Edukte abhängt. Wird DVB als Quervernetzer eingesetzt, so ist kaum eine Polymerisation der Vinylgruppe festzustellen. Das einzige Signal, das im Spektrum von polymerisierten Gruppen verursacht sein könnte, ist das T^3 -Signal. Dies würde aber bedeuten, daß nur sehr hochvernetzte polymerisierte Si-Einheiten entstehen. Das ist aber äußerst unwahrscheinlich. Daher kann in diesem Fall angenommen werden,

daß das DVB zusammen mit $C_{18}VE$ hauptsächlich unabhängig von den Vinylsystemen polymerisiert und somit nicht zu einem kovalent am Kieselgel angebondenen Netzwerk führt. Bei den Spektren der mit TDVE/ $C_{18}VE$ oder reinem $C_{18}VE$ polymerisierten Vinylsystemen dagegen, ist eine deutliche Tieffeldverschiebung der Signale der T'-Gruppen hin zu Signalen von T-Gruppen sichtbar. Dies beweist die teilweise Umsetzung der Doppelbindungen zu polymeren Netzwerken, die direkt an das Kieselgel angebonden sind. Wobei die Signalintensitäten der T-Gruppen wiederum von der Effizienz der Kreuzpolarisation abhängen und sich daher unterschiedlich verhalten.

5.4.2.2 ^{13}C -CP/MAS-NMR-Untersuchungen

Die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren bestätigen die gewonnenen Ergebnisse aus den ^{29}Si -NMR-Spektren. Zuerst sollen die Ergebnisse der unterschiedlichen Anbindungsreaktionen untersucht werden.

Methacrylatsysteme:



Vinylsysteme:

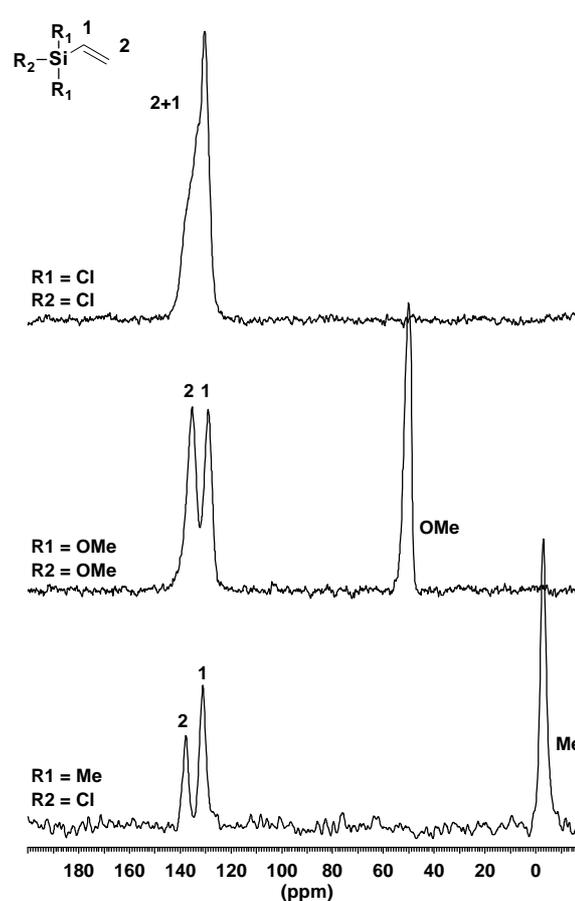


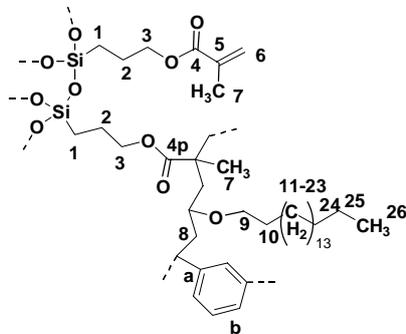
Abbildung 40: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren zur Anbindung von Silanen unterschiedlicher Funktionalität

In Abbildung 40 sind die Spektren der mono- und trifunktionell-modifizierten Kieselgele dargestellt. Wie erwartet, sind bei monofunktionell modifizierten Phasen die Signale von Silizium benachbarten Methylgruppen im Bereich von -3 bis 0 ppm zu sehen. Im Falle einer Modifikation mit Trimethoxysilanen sind noch deutliche Signale von unpolymerisierten freien CH_3O -Gruppen vorhanden, was eine geringere Quervernetzung der Silane auf der Kieselgeloberfläche nahelegt. Im Gegenteil dazu wird eine hohe Belegung im Falle einer Verwendung von Trichlorosilanen gerade im Spektrum des Vinylsystems bestätigt. Durch starke dipolare Wechselwirkungen können die Signale der beiden Vinyl-Kohlenstoffatome nicht mehr aufgelöst werden.

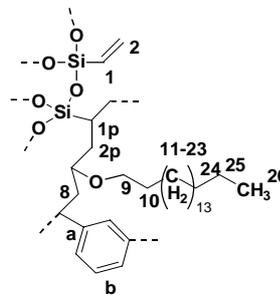
Methacrylatsysteme:

Vinylsysteme:

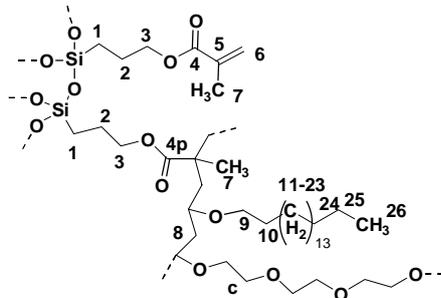
mit Divinylbenzol als Quervernetzer



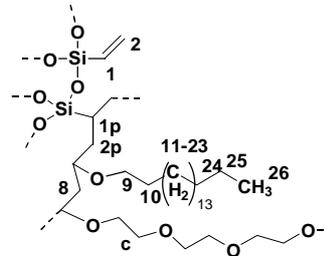
mit Divinylbenzol als Quervernetzer



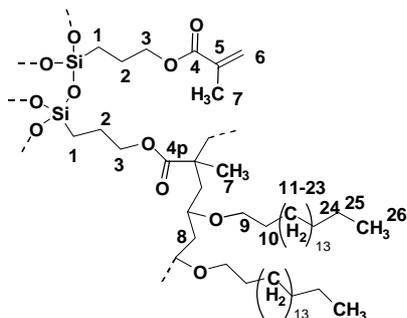
mit Triethylenglycoldivinylether als Quervernetzer



mit Triethylenglycoldivinylether als Quervernetzer



ohne Quervernetzer



ohne Quervernetzer

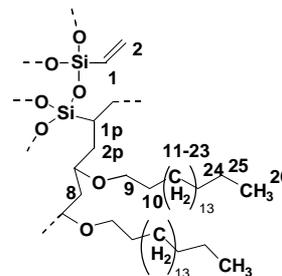


Abbildung 41: Struktureinheiten der polymerisierten Doppelbindungssysteme

5.4.3 Charakterisierung mittels der HPLC

Um das Trennverhalten der dargestellten stationären Phasen zu untersuchen, wurden mehrere Testgemische auf diesen Materialien aufgetrennt. Abbildung 43 zeigt die Chromatogramme einer aus Aceton, Benzonitril, Benzol, Toluol und Naphthalin bestehende Mischung.

Methacrylatsysteme:

Vinylsysteme:

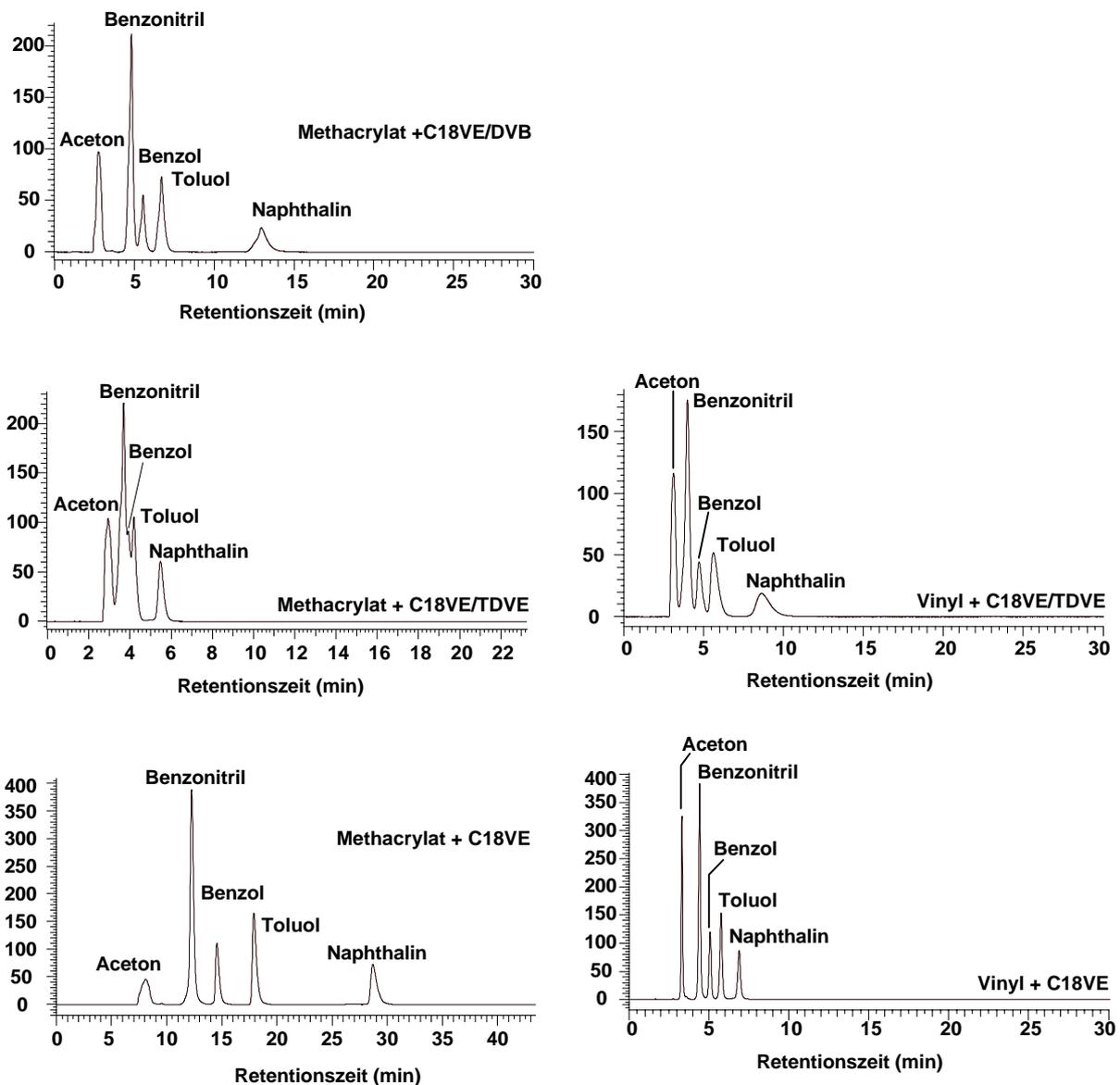


Abbildung 43: HPLC-Trennung von Aceton, Benzonitril, Benzol, Toluol und Naphthalin auf den polymerisierten Methacrylat (links)- und Vinylsystemen (rechts)

Im Abschnitt 5.4.2.1 bei der Charakterisierung mittels der ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektroskopie wurde gezeigt, daß eine Polymerisation von Vinylsystemen zusammen mit DVB als Quervernetzer zu keiner kovalenten Anbindung der Polymermatrix an das Kieselgel führte. Diese Feststellung läßt sich mittels der Chromatographie bestätigen. Im Falle von DVB als Quervernetzer war es nicht möglich, Säulen mit homogenem Packungsbett zu füllen. Diese Tatsache dürfte wiederum auf die sehr inhomogene Zusammensetzung dieser Materialien zurückzuführen sein.

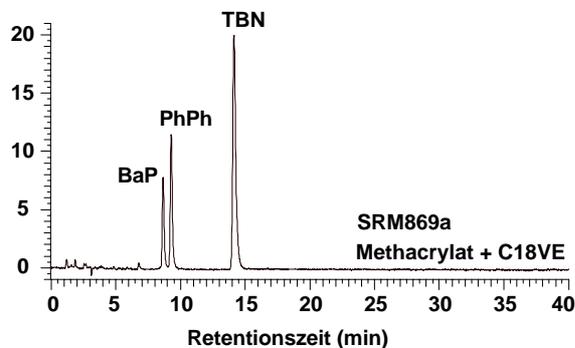
Aus den in Abbildung 43 dargestellten Chromatogrammen werden die Effekte der unterschiedlichen Quervernetzer deutlich. TDVE führt sowohl bei den Methacrylat- als auch bei den Vinylsystemen zu sehr kurzen Retentionszeiten und schlechten Trennergebnissen. Dieses Verhalten korreliert gut mit den Ergebnissen aus der Festkörper-NMR-Spektroskopie. Der durch diese Untersuchungen festgestellte hohe Belegungsgrad der TDVE/ C_{18}VE -Phasen wirkt sich negativ auf die Trennung aus. Offensichtlich kommt es zu einer starken Verzahnung von TDVE und C_{18}VE . Damit stehen die C_{18} -Ketten nicht mehr als Selektoren zur Verfügung, und die Trennung bricht zusammen. Schon bei Dynamikuntersuchungen rein organischer Polyalkylvinylether-Phasen in Abschnitt 4 hat sich gezeigt, daß stationäre Phasen, die mit TDVE als Quervernetzer synthetisiert wurden, eine deutlich geringere Dynamik besitzen, als mit DVB dargestellte Materialien. Diese Untersuchungen werden durch die deutlich verbesserte Trennung an der Methacrylat/DVB/ C_{18}VE -Phase bestätigt. Bei völligem Verzicht auf Quervernetzer werden die mobilsten Systeme erhalten. Aus Abbildung 43 geht klar hervor, daß die ohne Quervernetzer polymerisierten stationären Methacrylat- und Vinylsysteme gute Trennergebnisse besitzen.

5.4.3.1 SRM869a- und SRM1647c-Tests

Die stationären Phasen, welche ohne Quervernetzer synthetisiert wurden, zeigen die besten Trennergebnisse. In Abbildung 44 sind die Chromatogramme auf diesen Trennphasen dargestellt. Die Trennergebnisse der SRM869a-Mischung zeigen gute Linienformen und weisen auf einen monomeren Charakter dieser stationären Phasen hin. Die Auftrennung der SRM1647c-Testmischung beweist, daß trotz eines eher monomeren Charakters dieser Phasen schnelle Trennungen mit schmalen Peaks und symmetrischen

Linienformen erreicht werden können.

Methacrylatsysteme:



Vinylsysteme:

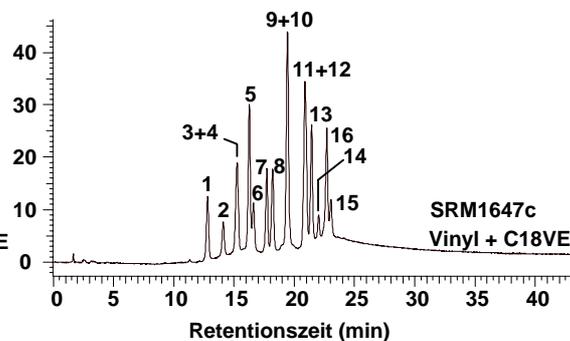
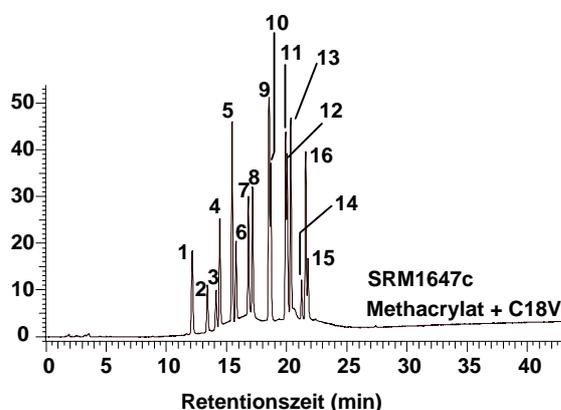
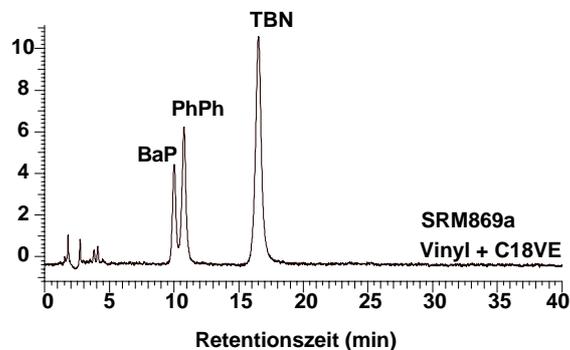


Abbildung 44: HPLC-Trennungen von SRM869a (oben) und SRM1647c (unten) auf Methacrylat/ $C_{18}VE$ (links)- und Vinyl/ $C_{18}VE$ (rechts)-Trennphasen

SRM869a: PhPh: Hexahelicen, BaP: Benzo[*a*]pyren, TBN: Tetrabenzonaphthalin

SRM1647c: 1. Naphthalin, 2. Acenaphthylen, 3. Acenaphthen, 4. Fluoren,

5. Phenanthren, 6. Anthracen, 7. Fluoranthren, 8. Pyren, 9. Benzo[*a*]anthracen, 10. Crysen,

11. Benzo[*b*]fluor-anthren, 12. Benzo[*k*]fluoranthren, 13. Benzo[*a*]pyren,

14. Dibenz[*a,h*]anthracen, 15. Benzo[*ghi*]-perylen, 16. Indeno[1,2,3-*cd*]pyren

Aus den SRM1647c-Tests wird deutlich, daß die mit $C_{18}VE$ polymerisierten Methacrylat-Phasen bessere Trenneigenschaften als die auf gleiche Weise dargestellten Vinyl-Phasen besitzen. So können nur bei den Methacrylatsystemen die Paare 3,4 sowie 9,10 und 11,12 auf- bzw. angetrennt werden. Dies kann mit der erhöhten Mobilität der Methacrylatsysteme erklärt werden, die durch den längeren Spacer verursacht wird. In Verbindung mit den Ergebnissen aus Kapitel 4 kann der Schluß gezogen werden, daß die Trennphasen mit erhöhter Mobilität die besseren Trenneigenschaften besitzen.

6 Organisierte Polysiloxane

Die Synthese von mesostrukturierten Kieselgelmaterialien mit einer sehr großen Oberfläche im Bereich von 1000 m²/g und einheitlicher Porengröße gelangt dank ihres Anwendungspotentials zu einer stetig wachsenden Bedeutung^[95,96]. Eine Modifikation solcher Materialien wird oft durch die spätere Anbindung von organischen Resten über die freien Silanol-Gruppen erreicht^[97-99]. Auf diese Weise lassen sich Adsorbens- und Katalysmaterialien darstellen. Allerdings stellt die nur beschränkte Anzahl von OH-Gruppen auf der Oberfläche dieser Polysiloxane eine klare Grenze der Funktionalisierbarkeit mit organischen Verbindungen dar^[100]. Diese Limitierung kann dadurch umgangen werden, daß die organischen Gruppen schon während der Synthese der geordneten mesoporösen Materialien in das Grundgerüst eingebaut werden. Dies kann durch eine Co-Hydrolyse und Polykondensation von Tetraethoxysilan mit verschiedenst funktionalisierten Organosilanen verwirklicht werden^[101-107]. Die in solchen Synthesen über die Einbringung von Templatmolekülen während des Sol-Gel-Prozesses dargestellten anorganisch/organischen Hybridpartikel besitzen vielerlei Eigenschaften, die sich für die Verwendung in der Chromatographie auszahlen könnten. Die Entwicklung molekularer Erkennungsstrukturen spielt hierbei eine wichtige Rolle. Durch stationäre Phasen mit einem hohen Organisationsgrad könnte es gelingen, die Wechselwirkungsmechanismen deutlich zu vereinheitlichen und somit wesentlich bessere Trennergebnisse zu erreichen. Außerdem könnten die Analyten durch eine Art Röhrensystem zielgerichtet zu den Wechselwirkungszentren geleitet werden. Da solche Systeme bisher in der Chromatographie noch wenig zum Einsatz gekommen sind, wird im folgenden die Synthese, Charakterisierung und chromatographische Anwendbarkeit näher beschrieben. Die Entwicklung der Polysiloxane verlief dabei in enger Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Chem. Thomas Salesch (Ak Lindner).

6.1 Synthese von Polysiloxanen mit hohem Organisationsgrad

Grundsätzlich werden Polysiloxane mit hohem Organisationsgrad nach dem Sol-Gel-Prozeß dargestellt. Die einzelnen Edukte werden also einem Hydrolyse-, Co-Kondensations- und Dehydratisierungsschritt unterworfen. In Abwandlung der im Sol-Gel-Prozeß sonst üblichen Reaktionsbedingungen kommen aber Wasser und Alkohol im großen Überschuß zum Einsatz. Die wichtigste Rolle bei der Bildung eines gewissen Ordnungsgrades innerhalb des Polysiloxans übernimmt ein Templatmolekül, das zu Beginn der Reaktion zugesetzt wird^[108,109]. Durch seine Form und Größe aber auch sonstigen Eigenschaften wie Polarität oder Basizität steuert dieses Templat die Formierung von strukturierten Polysiloxanen. Die Art der Reaktionsführung und die Menge der eingesetzten Edukte hat auch in diesem Fall großen Einfluß auf die sich bildenden Polysiloxan-Gerüste. Abbildung 45 beschreibt in schematischer Weise die Wirkungsweise des Templatmoleküls.

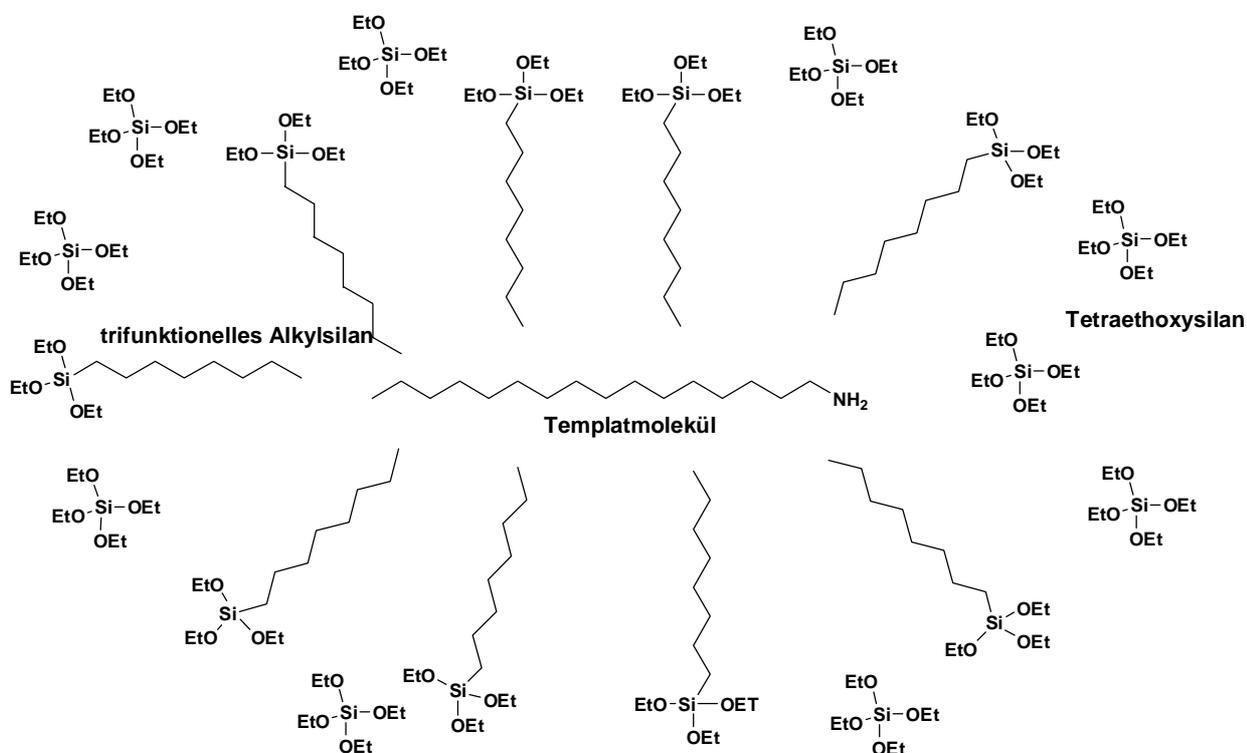


Abbildung 45: Bildungsprozeß von Polysiloxanen mit hohem Organisationsgrad

Wie aus obiger Abbildung hervorgeht, ordnen sich die Organosilane zu Beginn des Sol-Gel-Prozesses um das Templatmolekül herum an. Als treibende Kraft hierfür können van der Waals-Wechselwirkungen zwischen der hydrophoben Alkylkette des Templatmoleküls und den ebenfalls hydrophoben Ketten der Organosilane verantwortlich gemacht werden. Diese Anordnung dürfte relativ wahrscheinlich sein, da die sonstige Umgebung, bestehend aus Ethanol, Wasser und TEOS einen sehr polaren Charakter hat und somit diese micellenähnliche Anordnung erzwingt. In Abbildung 46 ist nochmals die Funktion des Templatmoleküls dargestellt.

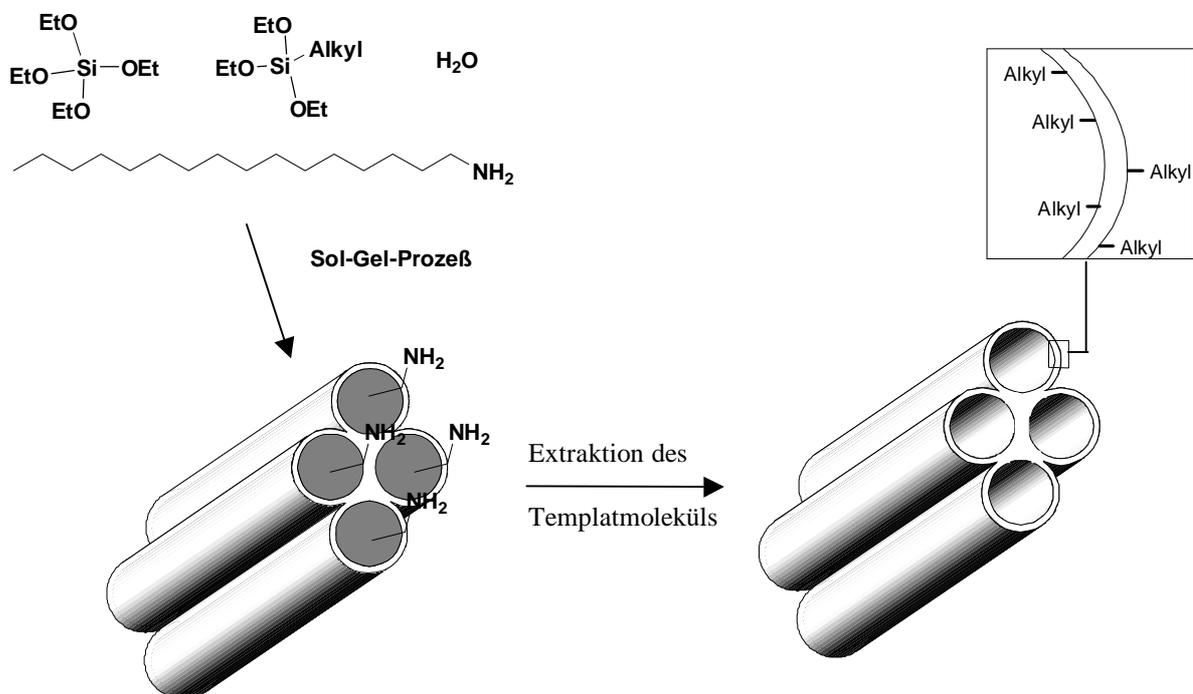


Abbildung 46: Synthese von geordneten Strukturen mittels eines Templatmoleküls

Durch den eintretenden Sol-Gel-Prozeß tritt durch Reaktion des TEOS mit dem Organosilan eine Fixierung der in Abbildung 45 und Abbildung 46 beschriebenen Anordnungen auf und führt zur Bildung der Polysiloxane mit hohem Organisationsgrad. Nach Beendigung des Sol-Gel-Prozesses wird das Templatmolekül mittels Soxhlet-Extraktion über mehrere Tage hinweg aus den gebildeten mesoporösen Materialien herausgelöst.

Um die Eignung solcher Systeme als stationäre Phasen in der HPLC zu testen, wurden Materialien mit unterschiedlichen Anteilen an organischen Selektoren mit

verschiedener Kettenlänge dargestellt. Tabelle 7 gibt die Verhältnisse von trifunktionellem Organosilan der verschiedenen Kettenlänge zum verwendeten TEOS an.

| Kettenlänge | Verhältnis trifunktionelles Silan / TEOS (Mol-%) | | |
|-----------------|--|------|------|
| C ₈ | 1:9 | 1:15 | 1:19 |
| C ₁₂ | 1:9 | 1:15 | 1:19 |
| C ₁₈ | 1:9 | 1:15 | 1:19 |

Tabelle 7: Eduktverhältnis zur Synthese von geordneten Strukturen

6.2 Charakterisierung der geordneten Phasen mittels der Messung von Materialeigenschaften

6.2.1 BET-Messungen

Durch die Messungen der Stickstoff Adsorption-Desorption Isothermen kann die Brunauer-Emmett-Teller (BET) Oberfläche und das Porenvolumen der dargestellten Materialien bestimmt werden. Die spezifische Oberfläche liegt bei allen Materialien in der Größenordnung von 1000-1500 m²/g. Die im Vergleich zu einem Sol-Gel-Prozeß, der ohne Zusätze durchgeführt wird, sehr hohen Werte lassen darauf schließen, daß das Templat wirklich in der angegebenen Weise in die Phasen eingebaut und später wieder herausgelöst wird. Zudem kann festgestellt werden, daß die BET-Oberfläche bei Systemen mit Octyl- und Dodecylketten jeweils mit abnehmendem Anteil an einpolymerisiertem Alkylsilan ebenfalls leicht abnimmt. Dies kann dadurch erklärt werden, daß bei einem geringeren Anteil an Alkylsilan die Nahordnung um das Templatmolekül zunehmend gestört wird und somit weniger poröse Materialien resultieren. Die lange Alkylkette der C₁₈-Silane scheint genau das Gegenteil zu bewirken. In diesem Fall nimmt die BET-Oberfläche mit abnehmendem Anteil an

Alkylsilan zu. Allerdings zeigt die Bestimmung der Porengröße in diesen Systemen nicht nur die Bildung von mesoporösen Materialien sondern auch die Ausbildung von Makroporen mit einer Größe von über 1000 Å an. Offensichtlich ist die C₁₈-Alkylkette zu lang, um die zuvor diskutierten Strukturen in Reinform zu bilden. Die Porengröße der mit kleineren Ketten synthetisierten Materialien liegt durchweg im Bereich von 13-20 Å und zeigt somit die erwartete Größenordnung. In Tabelle 8 (Kapitel 6.2.2) sind alle Werte nochmals angegeben.

6.2.2 Röntgen-Diffraktometrie-Messungen (XRD)

Das Auftreten von Pulver-XRD-Reflexen in allen dargestellten Materialien beweist eindeutig das Vorliegen von Polysiloxanen mit hohem Organisationsgrad. Aufgrund des Sol-Gel-Prozesses entstehen nicht rein kristalline Bereiche, was in den XRD-Aufnahmen zu relativ breiten Peaks führt (vgl. Abbildung 47). Dennoch lassen sich aus diesen Reflexen in Verbindung mit den Ergebnissen aus den BET-Messungen die Abstände und Wanddicken in den mesoporösen Materialien abschätzen.

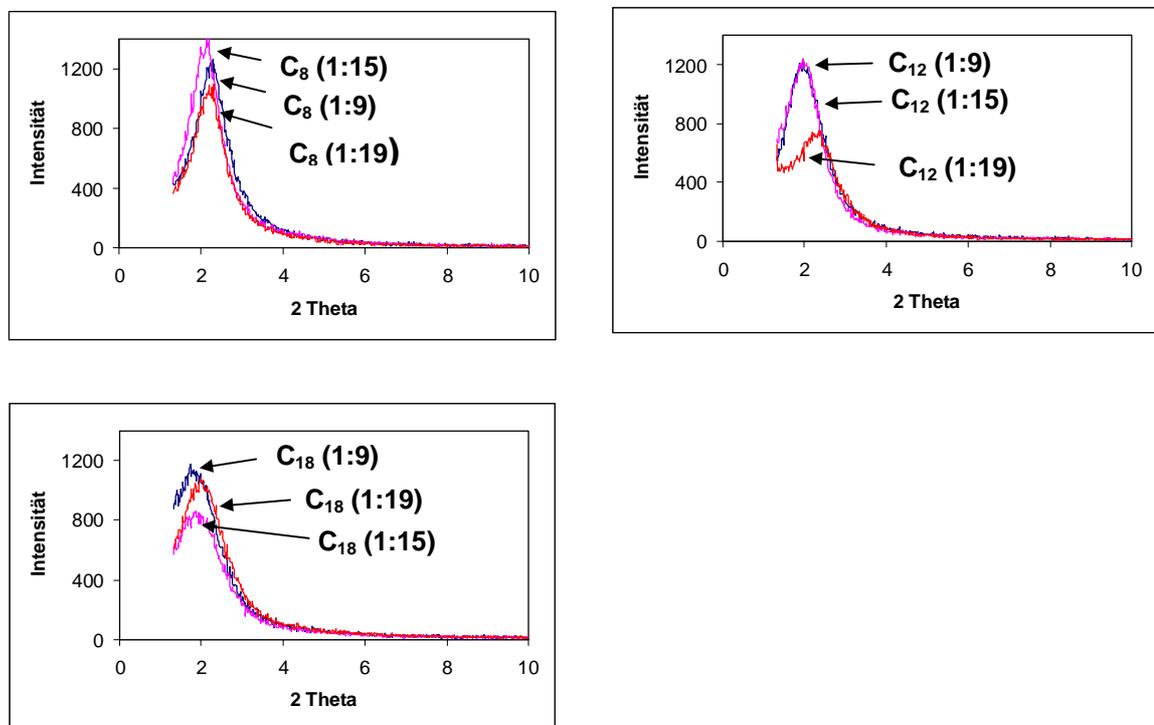


Abbildung 47: Röntgen-Diffraktometrie-Messungen an den geordneten Polysiloxanen

| Probe | S_{BET} (m^2/g) | Tot. Porenvol. (cm^3/g) ^{a)} | HK Poren- größe (\AA) ^{b)} | XRD d_{100} d-Abstand (\AA) | a_0 (\AA) ^{c)} | Wanddicke (\AA) |
|------------------------|---|--|---|---|--------------------------------------|-------------------------------|
| C ₈ (1:9) | 1460 | 0.67 | 13 | 38 | 44 | 21 |
| C ₈ (1:15) | 1450 | 0.72 | 19 | 40 | 46 | 27 |
| C ₈ (1:19) | 1430 | 0.65 | 18 | 38 | 44 | 26 |
| C ₁₂ (1:9) | 1190 | 0.54 | 18 | 44 | 51 | 33 |
| C ₁₂ (1:15) | 1030 | 0.50 | 13 | 44 | 51 | 38 |
| C ₁₂ (1:19) | 960 | 0.51 | 13 | 42 | 49 | 36 |
| C ₁₈ (1:9) | 1000 | 1.27 | 19 + 1000 | 46 | 53 | 34 |
| C ₁₈ (1:15) | 1060 | 1.09 | 19 + 1500 | 46 | 53 | 34 |
| C ₁₈ (1:19) | 1080 | 0.88 | 19 + 1000 | 44 | 51 | 32 |

Tabelle 8: Charakteristische Größen der mesoporösen Materialien a) $p/p_0 = 0.98$, b) mittels Analyse der Adsorptions-Isothermen, c) Abstand zweier Porenzentren

Aus den in obiger Tabelle angegebenen Werten wird deutlich, daß es sich bei den Vorstellungen zur Struktur der dargestellten Polysiloxane nur um grobe Näherungen handelt. Dies wird vor allem aus der berechneten Wanddicke von 20 bis 30 \AA klar, die durchgehend größer als die Poren selbst zu sein scheint. Natürlich sind die Werte nur als Überblick zu sehen und geben jeweils den Durchschnitt der betreffenden Größe an. Dennoch läßt sich durch diese Abstände bestätigen, daß es gelungen ist, Strukturen mit hohem Organisationsgrad darzustellen, deren Struktur durchaus als „Nanotube-ähnlich“ bezeichnet werden darf.

6.3 Charakterisierung der geordneten Phasen mit spektroskopischen Methoden

6.3.1 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen

SEM (Scanning-Electron-Microscope) Aufnahmen zeigen die Form und Größe der dargestellten mesoporösen Materialien. Es wird deutlich, daß keine einzelnen Partikel, sondern vielmehr eine Art Raumnetzstruktur vorliegt, deren Untereinheiten Größen von 0.5 bis 1 μm besitzen. Zudem ist eine Überstruktur aus feinen Kanälchen und Rippen erkennbar, was auf die Synthesebedingungen innerhalb des Sol-Gel-Prozesses zurückzuführen ist. Allerdings hat dies keinen Einfluß auf eine Ordnung in den dargestellten Phasen, da auch Polysiloxane, die keine solchen aufgesetzten Strukturen zeigen, einen hohen Organisationsgrad besitzen.

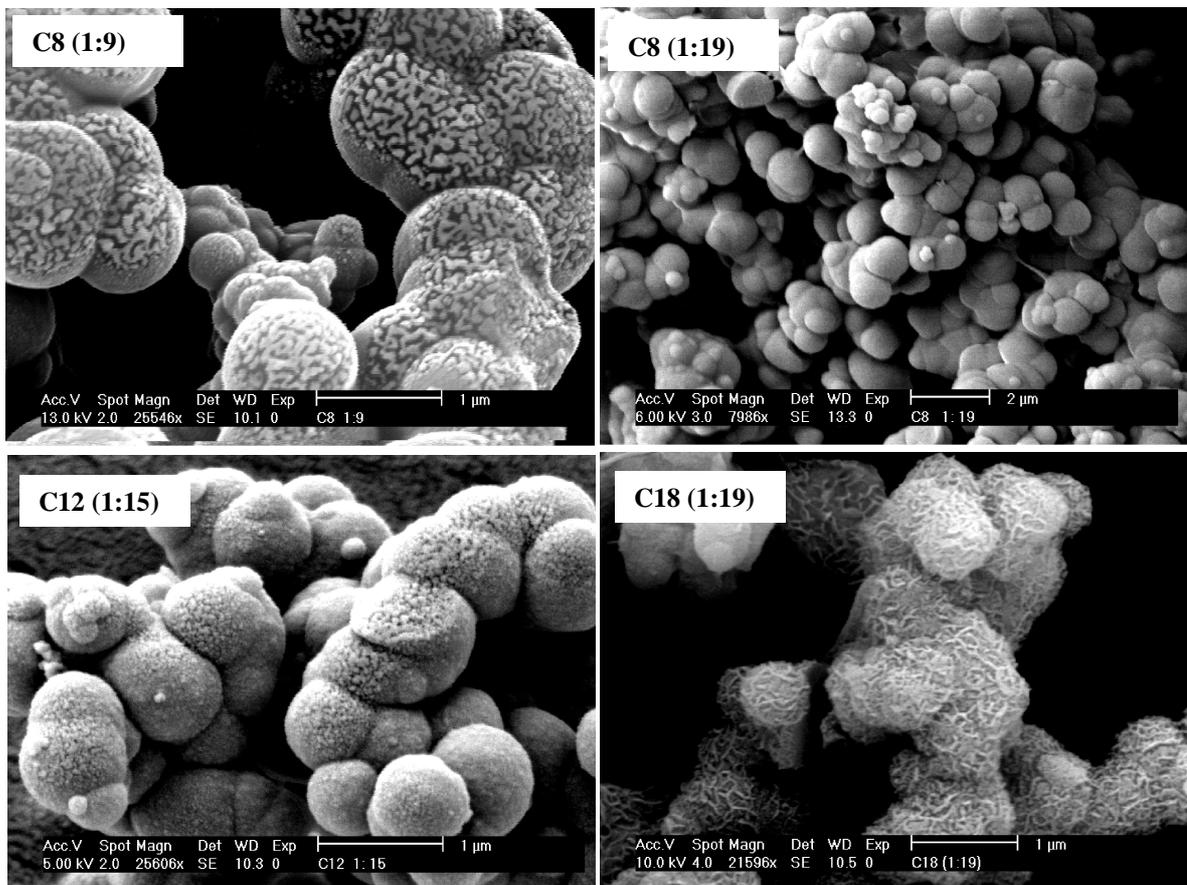


Abbildung 48: SEM-Aufnahmen der mesoporösen Materialien

6.3.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie

6.3.2.1 ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Untersuchungen

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie kann zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs herangezogen werden. Wie erwartet sind in den ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren der mit verschiedenen Verhältnissen aus Alkylsilan und TEOS synthetisierten mesoporösen Materialien jeweils nur deren T- bzw. Q-Gruppen zu erkennen. Es war nun von besonderem Interesse, ob sich die eingesetzten Verhältnisse auch in den Spektren der dargestellten Materialien widerspiegeln. Dazu wurde ein Reihe von ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren aufgenommen.

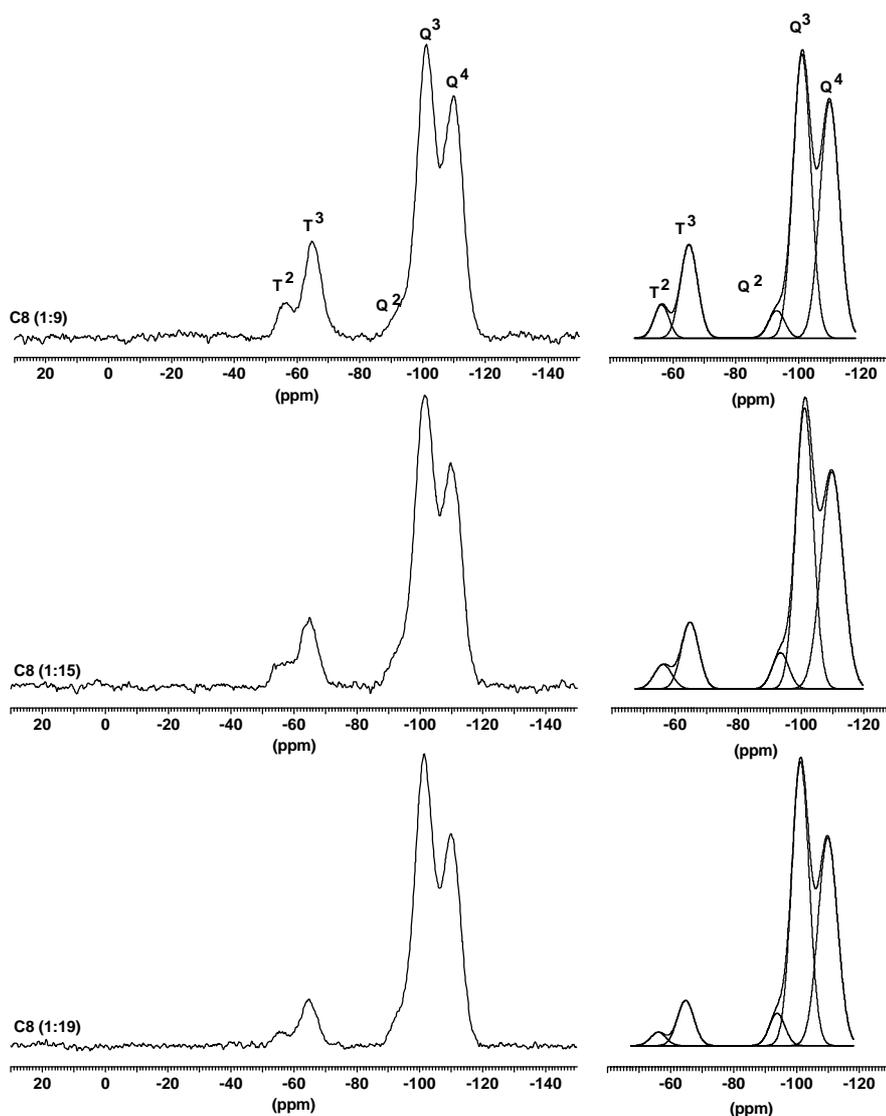


Abbildung 49: ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren der C₈-Materialien (links) und deren Peakdekonvolution (rechts)

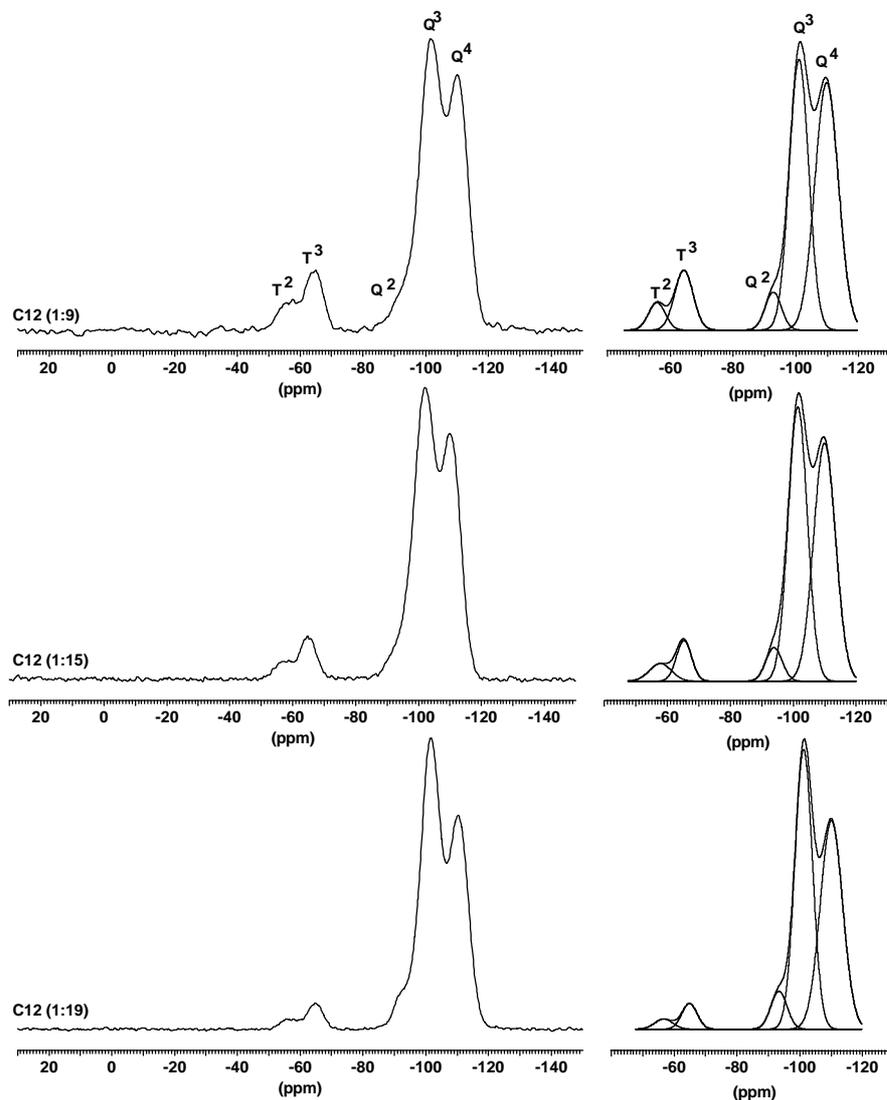


Abbildung 50: ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren der C₁₂-Materialien (links) und deren Peakdekonvolution (rechts)

Trotz der hierzu angewendeten Kreuzpolarisation kann eine grobe Abschätzung der T- und Q-Gruppen-Anteile getroffen werden. Die Spektren wurden jeweils mit exakt denselben Parametern aufgenommen, wobei eine Kontaktzeit von 5 ms gewählt wurde. Beide Struktureinheiten zeigen bei dieser Kontaktzeit ein ähnliches Kreuzpolarisationsverhalten was einen quantitativen Vergleich ermöglicht. Um die Peakfläche und somit die Anteile der verschiedenen Struktureinheiten zu bestimmen, wurde jeweils eine Peakdekonvolution durchgeführt. Die Spektren sind zusammen mit der Simulation in Abbildung 49, Abbildung 50 und Abbildung 51 dargestellt.

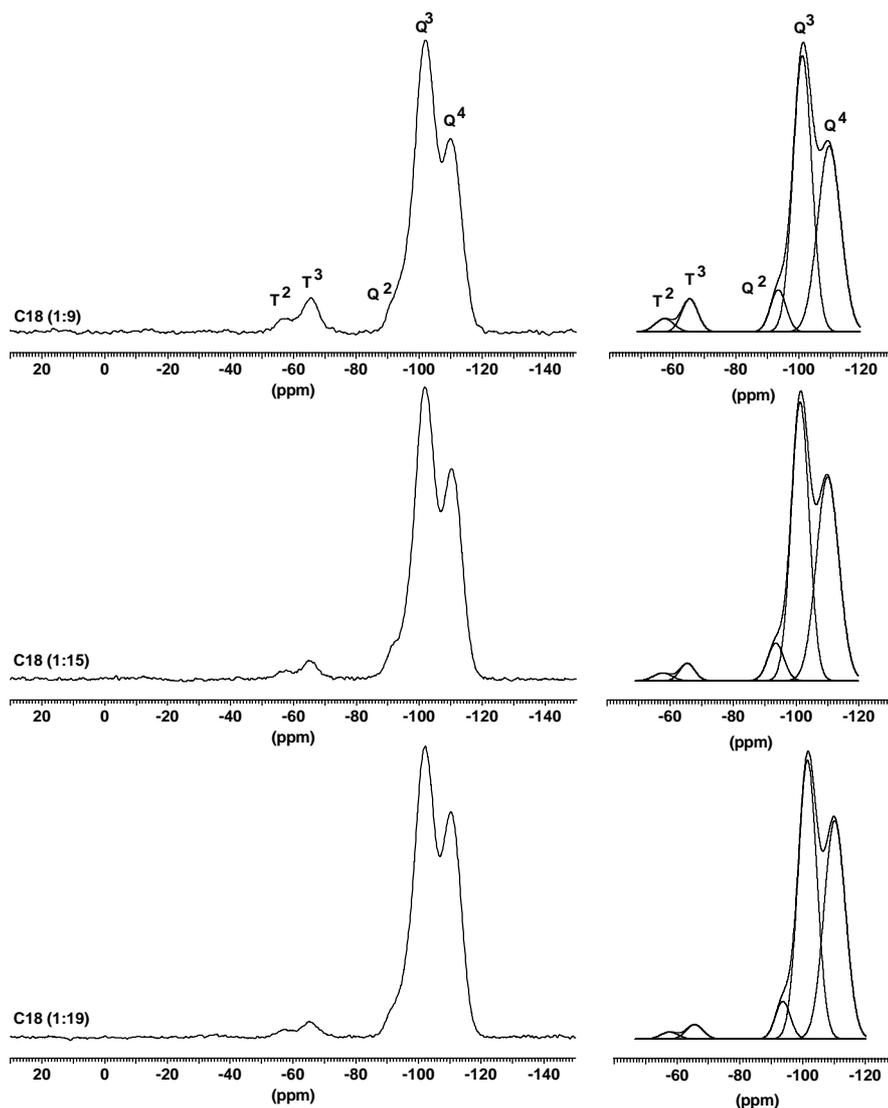


Abbildung 51: ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren der C_{18} -Materialien (links) und deren Peakdekonvolution (rechts)

Tabelle 9 gibt das aus der Peakdekonvolution der ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren bestimmte Verhältnis von T- und Q-Gruppen an.

| Kettenlänge | Verhältnis trifunktionelles Silan / TEOS (% Kohlenstoffgehalt) | | |
|-----------------|--|-------------|-------------|
| C_8 | 1:5 (21.0) | 1:7 (14.6) | 1:20 (12.2) |
| C_{12} | 1:7 (17.0) | 1:11 (14.7) | 1:17 (11.4) |
| C_{18} | 1:13 (25.5) | 1:25 (13.8) | 1:28 (13.9) |

Tabelle 9: Produktverhältnisse bestimmt aus den ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren (in Klammern ist der Kohlenstoffgehalt der mesoporösen Phasen aus Elementaranalysemessungen in % angegeben)

Es wird deutlich, daß die eingesetzten Eduktverhältnisse nicht den Produktverhältnissen entsprechen. Im Falle der C₈- und C₁₂-Alkylsilane werden größere Mengen des jeweiligen Silans in die Matrix einpolymerisiert, als das eingesetzte Verhältnis in der Synthese erwarten läßt. Dies kann damit zusammenhängen, daß die kürzeren Ketten dieser Alkylsilane bessere hydrophobe Wechselwirkungen mit den Templatmolekülen während der Synthese ausbilden. Dadurch werden die Alkylsilane vermehrt in das Polysiloxan-Grundgerüst eingebaut und verdrängen somit das Tetraethoxysilan. Bei den C₁₈-Silanen tritt gerade das gegenteilige Verhalten auf. Offensichtlich behindert die relativ lange C₁₈-Kette eine günstige Anordnung um das Templatmolekül herum und führt so zur vermehrten Polymerisation des als Quervernetzlers wirkenden TEOS. Es wird aber auch deutlich, daß stets ein relativ hoher Polymerisationsgrad erreicht wird. In den ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektren sind jeweils nur T²- und T³-Signale zu erkennen. Die geringen Anteile der Q²-Gruppen deuten auch im Falle von TEOS auf einen großen Grad der Vernetzung hin.

Elementaranalysen bestätigen diese Ergebnisse. Da eine absolute Bestimmung des Anteils an Alkylsilanen und TEOS in den Phasen mittels der ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie leider nicht möglich ist, kann kein direkter quantitativer, wohl aber ein qualitativer Vergleich zwischen Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie getroffen werden. Der Kohlenstoffgehalt innerhalb einer Stoffgruppe nimmt wie erwartet mit steigendem Einsatz an Alkylsilan jeweils zu. Der größte Wert in absoluten Zahlen von 25.5% Kohlenstoffgehalt wird für die C₁₈-Phasen mit Ausgangsverhältnis 1:9 erhalten. Obwohl weniger Alkylsilan als im Falle der C₈-Phasen einpolymerisiert wird, besitzt das C₁₈-Material aufgrund der längeren Ketten den größeren Kohlenstoffgehalt. Der stark unterschiedliche Restgehalt an Ethoxygruppen wird an den ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren, die im folgenden diskutiert werden, deutlich.

6.3.2.2 ^{13}C -CP/MAS-NMR-Untersuchungen

Die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie gibt Aufschluß über die Struktur der organischen Reste in den synthetisierten Materialien. Dabei läßt sich jeweils beweisen, daß die verschiedenen Alkylsilane unterschiedlicher Kettenlänge in die Matrix mit einpolymerisiert sind – die entsprechende Signalzuordnung ist in den Spektren jeweils angegeben. Zudem kann festgestellt werden, daß mit abnehmendem Anteil an Alkylsilan in der Synthese innerhalb jeder Stoffklasse, also von C_8 - über die C_{12} - bis hin zu den C_{18} -Materialien, der Anteil an freien Ethoxygruppen stetig zunimmt. Dies ist an den mit a und b bezeichneten Signalen der Methylen-, bzw. Methyl-Kohlenstoffatome der Alkoholgruppen zu erkennen.

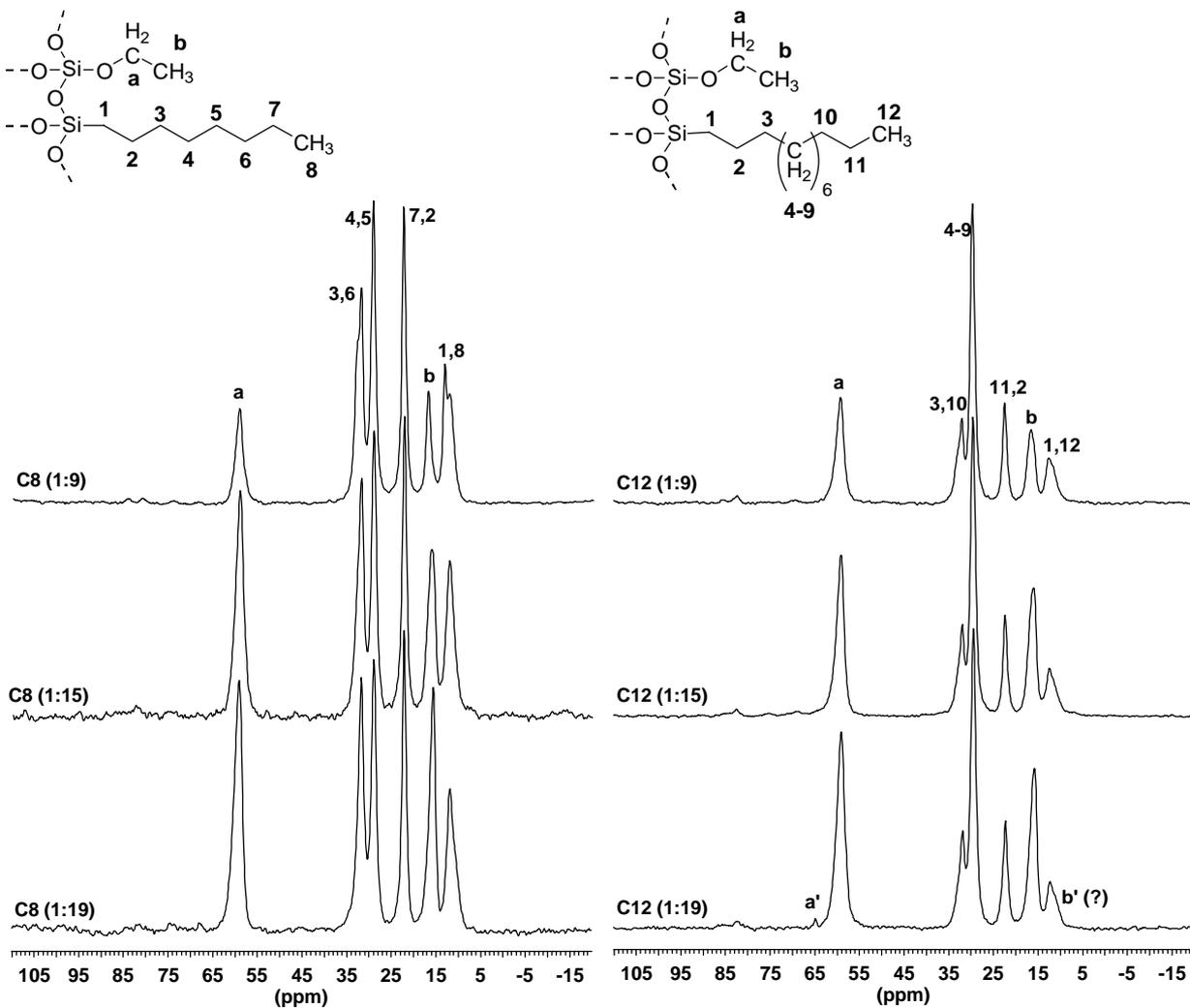


Abbildung 52: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der C_8 (rechts)- und C_{12} (rechts)-Materialien

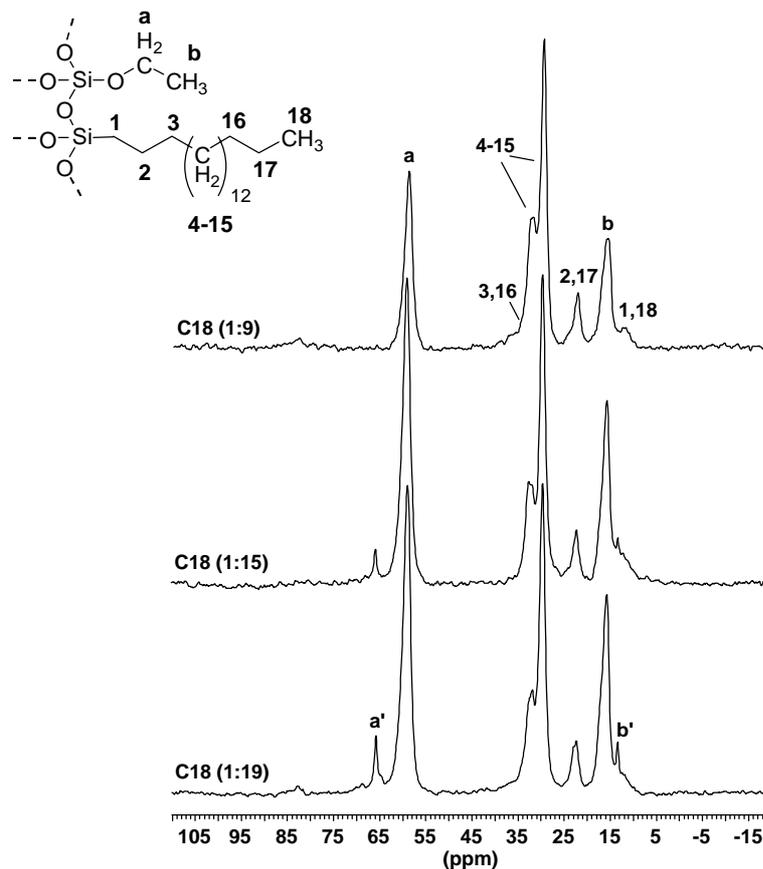


Abbildung 53: ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren der C₁₈-Materialien

Der steigende Ethoxygruppen-Anteil ist einerseits erwartet, da zunehmende Mengen von TEOS zur Synthese eingesetzt werden. Andererseits könnte der höhere Anteil an TEOS aber auch zu einer stärkeren Quervernetzung innerhalb des Systems führen, was aber offensichtlich nicht der Fall ist. Je mehr TEOS eingesetzt wird, desto mehr Ethoxygruppen reagieren nicht ab. Dieser Effekt verdeutlicht die Wirkung des Templatmoleküls, das eine bestimmte Anordnung der zur Synthese eingesetzten Silane erzwingt. Daher kann sich auch eine größere Menge an TEOS nicht so anordnen, daß es zu einer vollständigen Polykondensation kommt.

Im Falle des C₁₈-Materials treten im Spektrum noch weitere Signale bei 13 ppm (b') und 66 ppm (a') auf, deren Intensität, ähnlich dem steigenden Ethoxygruppen-Anteil, mit zunehmender Menge an TEOS zunimmt. Auch bei den C₁₂-Materialien ist ein ähnlicher Effekt aber in abgeschwächter Weise festzustellen. Allerdings wird das b'-Signal von anderen Resonanzen der C₁₂-Kette überlagert. Da die Intensität dieser Signale einerseits offenbar eng mit der Intensität der Ethoxy-Signale zusammenhängt, andererseits diese Signale aber nur bei größeren Kettenlängen auftreten, werden sie

einer anderen Modifikation von Ethoxygruppen zugeordnet. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um kristalline Anteile, die erst ab einer Kettenlänge von C_{12} und hohem TEOS-Anteil entstehen. Allerdings müssen diese Ergebnisse und Interpretationen in Zusammenhang mit TEM-Messungen bewertet werden, die im folgenden erläutert sind.

6.3.3 TEM-Untersuchungen

Die TEM-Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Chem. Stefan Steinbrecher (Institut für Angewandte Physik, Universität Tübingen) durchgeführt. Die schon zuvor beschriebenen XRD-Aufnahmen liefern breite Reflexe bei Winkeln, denen ja nach Synthesebedingungen Abstände von ca. 4 nm zugeordnet werden können. Höhere Beugungsordnungen werden nicht beobachtet, was darauf schließen läßt, daß die Festkörper als stark fehlgeordnet bezeichnet werden können. Durch Elektronenbeugung sollen diese Ergebnisse überprüft und ergänzt werden. Dabei liefert die Elektronenbeugung im Gegensatz zu röntgenographischen Verfahren Informationen aus räumlichen Bereichen von einem Micrometer und darunter. Da nicht über die gesamte Probe gemittelt wird, ist die Elektronenbeugung zur Untersuchung struktureller Details besonders geeignet.

Abbildung 54 zeigt den Beginn einer Serie von Beugungsaufnahmen, die an einer C_{18} -Phase erhalten wurden. Pro Bild wurde eine Elektronendosis von $52 \text{ e}/(\text{nm}^2\text{sec})$ appliziert. Das Beugungsmuster stammt von einem einkristallinen Bezirk und zeigt eine Beugungsordnung hexagonal angeordneter Reflexe, denen ein Netzebenenabstand von 418 ppm zugeordnet werden kann. Allerdings sind die Reflexe stark verbreitert und zeigen damit eine große Fehlordnung an. Unabhängig von Kettenlänge und Konzentration der Organosilane zeigen alle Proben die selben Beugungsmuster. Diese Aufnahmen beweisen somit eine kristalline Alkyl-Substruktur innerhalb eines amorphen Festkörpers, der aus Silicaten gebildet wird. Eine hexagonale Ordnung liegt nahe, da der gemessene Netzebenenabstand von $d = 418 \text{ ppm}$ einem Gittervektor von $2\sqrt{3}d = 480 \text{ pm}$ entspricht und somit exakt dem Gitterabstand der „premelte phase“ kristalliner Alkane besitzt.

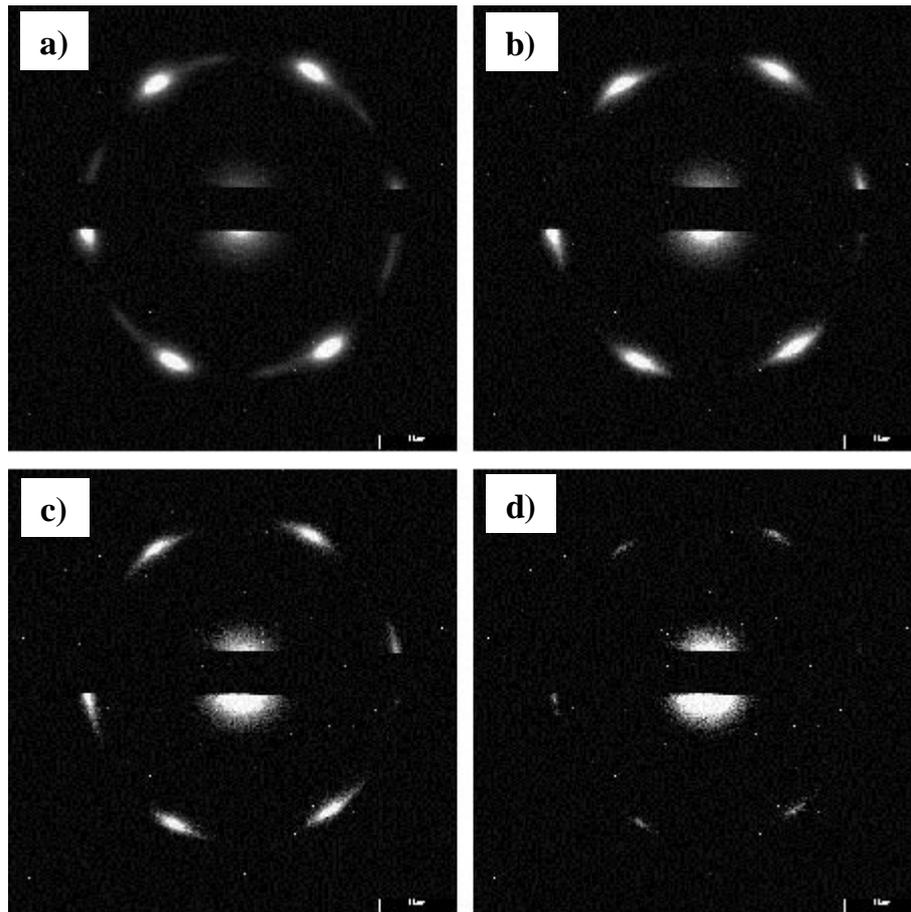


Abbildung 54: Elektronenbeugungsmuster der Alkyl-Substruktur organisierter Polysiloxane mit zunehmender Elektronendosis von a) nach d). LEO 912 Ω , zero-loss, Dosis $52e/(nm^2sec)$ pro Bild

Wie bei kristallinen Alkanen hängt die Metrik der Beugungsmuster nicht von der Kettenlänge ab. Allerdings ist eine hohe Elektronensensitivität festzustellen. Die Empfindlichkeit der Probe wurde anhand der Abnahme der Reflexintensität mit steigender Elektronendosis quantitativ verfolgt (vgl. Abbildung 55). Dabei wird deutlich, daß die Abnahme in sehr guter Näherung durch ein exponentielles Verhalten beschrieben werden kann. Qualitativ sind die C_8 -Materialien wesentlich empfindlicher als die C_{18} -Phasen. Die Abnahme der Reflexintensität auf 10% des Anfangswertes erfolgt bei den C_{18} -Phasen innerhalb einer Dosis von $275 e/nm^2$ ($\approx 0.0044 C/cm^2$), bei den C_8 -Materialien dagegen schon innerhalb von $90 e/nm^2$ ($\approx 0.0014 C/cm^2$, Werte bei 120 keV Strahlenenergie). Dies sind typische Dosiswerte, wie sie auch in der Elektronenkristallographie von Alkanen beobachtet werden.

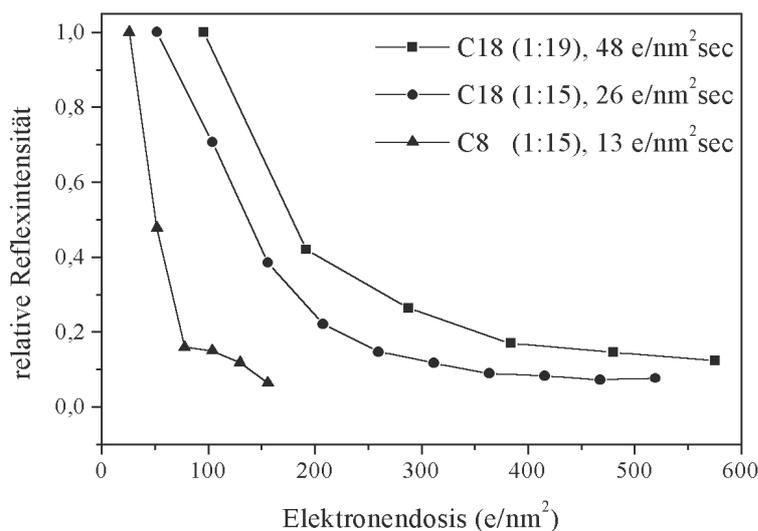


Abbildung 55: Dosisabhängigkeit der Reflexintensitäten organisierter Polysiloxane mit verschiedenen Kettenlängen und Konzentrationen an Organosilanen.

Die höhere Empfindlichkeit kurzgekettiger Strukturen deutet darauf hin, daß einerseits die Wechselwirkungen zwischen längeren Alkylketten sehr effektiv und schwerer zu stören sind. Andererseits läßt sich anhand dieser Tendenz erkennen, daß in den Materialien mit längeren Ketten eine höhere Ordnung vorliegt als in den kurzgekettigen C₈-Phasen.

Dies bestätigt die Resultate der ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren. Erst ab einer Kettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen sind Signale zu erkennen, die kristallinen Anteilen innerhalb der Probe zugeordnet werden können. Sowohl das NMR-Spektren als auch die Elektronenbeugung zeigen den größten Ordnungsgrad für die C₁₈(1:19)-Materialien, womit zwei völlig unterschiedliche Untersuchungsmethoden zum gleichen Ergebnis führen. Leider lassen sich die durch Röntgen-Kleinwinkelstreuung (XRD) belegten großen Abstände von ca. 4 nm nicht mit der Elektronenbeugung bestätigen. Dies läßt den Schluß zu, daß die Elektronensonde ($\lambda = 3.18$ pm bei 120 keV) zur Beobachtung derart großer Abstände zu kurzweilig ist oder die Strukturen zu ausgedehnt sind, um bei der notwendigen Zerkleinerung der Probe nicht der Präparation zum Opfer zu fallen.

6.4 Charakterisierung der geordneten Phasen mittels der HPLC

Die Fragestellung nach der Anwendbarkeit neuer Materialien ist stets von besonderem Interesse. Mittels der HPLC soll nun untersucht werden, ob die dargestellten Materialien mit hohem Ordnungsgrad als stationäre Phasen zum Einsatz in der Chromatographie verwendet werden können. Zu dieser Art von Charakterisierung eignen sich Standard-Referenz-Materialien, die je nach den Eigenschaften der getesteten Säulen unterschiedliche Trennergebnisse liefern. Je nach Elutionsreihenfolge kann somit auf die Formselektivität und den polymeren Charakter der untersuchten Phasen geschlossen werden. Zur Auftrennung der Testmischungen SRM869a (enthält 3 PAK's) und SRM1647c (enthält 16 PAK's) werden stationäre Phasen mit besonders hoher Formselektivität benötigt. Die Testmischungen sind in Kapitel 3 schon näher beschrieben und charakterisiert worden.

6.4.1 Standard-Referenz-Material SRM869a

Mit Hilfe dieser Testmischung kann die Formselektivität, die stark von den zur Synthese eingesetzten Silanen abhängt, bestimmt werden. Je nach Elutionsreihenfolge der eingesetzten Analyten Tetrabenzonaphthalin (TBN), Benzo[a]pyren (BaP) und Hexahelicen (PhPh) können die dargestellten Phasen in monomer, intermediat oder polymer eingeteilt werden. Abbildung 56 zeigt die Chromatogramme dieser Testmischung in der linken Spalte. Es wird deutlich, daß die mesoporösen Materialien mit zunehmender Kettenlänge eine steigende Formselektivität besitzen. Dies entspricht den bisher bekannten alkylmodifizierten Kieselgelen und läßt sich an der mit wachsender Kettenlänge zunehmenden Retentionszeit von BaP zeigen. Bei den C₁₈-Materialien besitzen die Phasen, die nach dem Verhältnis Alkylsilan/TEOS von 1:15 dargestellt wurden, die höchste Formselektivität. Durch die relativ kleinen Porengrößen dieser Materialien im Bereich von 20 Å ist ein gewisses Tailing verursacht durch Probleme beim Massentransfer unumgänglich.

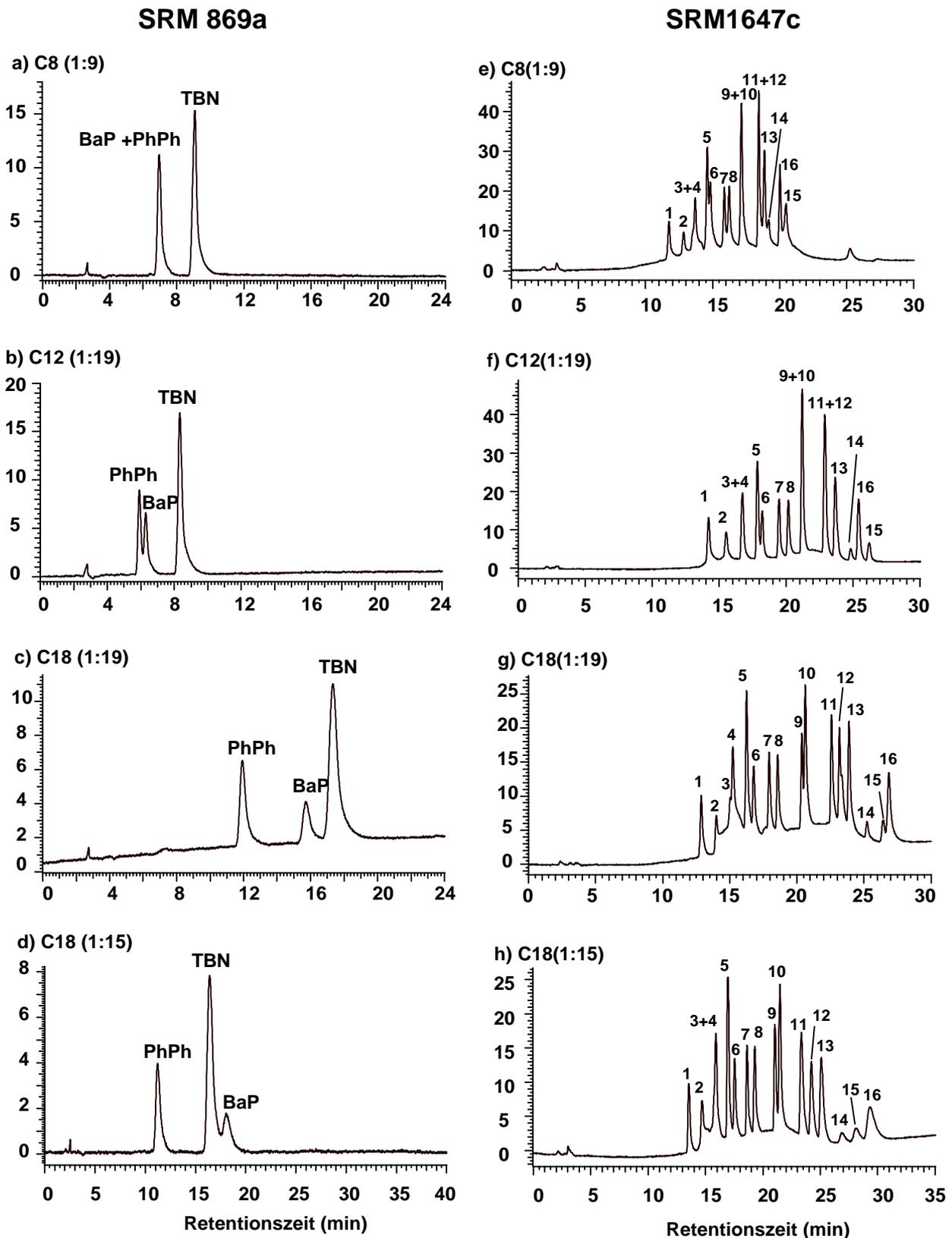


Abbildung 56: HPLC-Trennung von SRM869a (links) und SRM1647c (rechts) auf den mesoporösen stationären Trennphasen

SRM869a: PhPh: Hexahelicen, BaP: Benzo[a]pyren, TBN: Tetrabenzonaphthalin

SRM1647c: 1. Naphthalin, 2. Acenaphthylen, 3. Acenaphthen, 4. Fluoren, 5. Phenanthren, 6. Anthracen, 7. Fluoranthren, 8. Pyren, 9. Benzo[a]anthracen, 10. Crysen, 11. Benzo[b]fluoranthren, 12. Benzo[k]fluoranthren, 13. Benzo[a]pyren, 14. Dibenz[a,h]anthracen, 15. Benzo[ghi]-perylene, 16. Indeno[1,2,3-cd]pyren

6.4.2 Standard-Referenz-Material SRM1647c

Im Rahmen des SRM1647c gilt, wie schon beschrieben, die Auftrennung der Paare 3,4 sowie 9,10 und 15,16 als besonders schwierig. Aus den Chromatogrammen in Abbildung 56 wird deutlich, daß dies erst mit den C₁₈-gebundenen mesoporösen Materialien möglich ist. Sowohl der SRM869a als auch diese Testmischung bestätigen die hohe Formerkennung sowie den polymeren Charakter dieser Trennmaterialien. Dies wird vor allem an dem Paar 15,16 deutlich. Bei Phasen mit geringerer Formerkennung eluiert 16 vor 15, wohingegen bei Phasen mit hoher Formerkennung 15 vor 16 eluiert. Genau diese Verschiebung der Elutionsreihenfolge ist in den oben gezeigten Chromatogrammen nachvollziehbar. Bei Verwendung der C₈- und C₁₂-Materialien eluiert 15 klar vor 16, wohingegen 16 bei zunehmender Formerkennung der C₁₈-Materialien zu größeren Retentionszeiten wandert und schließlich im Falle von C₁₈ (1:15) klar nach 15 eluiert.

7 Geprägte Polymerphasen (MIP's)

Molekulare Erkennung spielt eine weitverbreitete Rolle bei Immunreaktionen und Liganden-Rezeptor-Wechselwirkungen, aber auch innerhalb des chromatographischen Trennprozesses ist sie ein weitverbreitetes Prinzip, nicht nur zur Erkennung chiraler Stoffgruppen^[110]. Das von Emil Fischer entwickelte Schlüssel-Schloß-Prinzip verdeutlicht die Wirkungsweise und zeigt an, daß stets eine spezielle Formerkennung gegeben sein muß.

Durch synthetische Darstellung solcher Rezeptoren, die, wenn möglich, nur ein ganz bestimmtes Molekül binden und somit zu dessen Erkennung beitragen, kann auf völlig neue Gebiete der Chemie, Biologie und Medizin vorgedrungen werden. So könnte es mittels molekularer Selektoren in der HPLC möglich werden, die jeweils passenden Moleküle gezielt abzutrennen und somit in reiner Form zu gewinnen^[111-113]. An erster Stelle innerhalb dieses Konzeptes steht allerdings die Synthese solcher molekularer Erkennungsstrukturen. Dies kann mit sogenannten molekularen Imprinting-Techniken erreicht werden. Dabei werden in Gegenwart von Templatmolekülen quervernetzte Polymere dargestellt. Prinzipiell handelt es sich dabei um eine vergleichbare Methode, wie sie im Falle der Polysiloxane mit geordneten Strukturen im vorigen Kapitel zur Anwendung kam. Durch funktionelle Monomere kann das Templatmolekül während der Polymerisation kovalent oder nichtkovalent an das Monomer oder an das wachsende Polymer gebunden werden. Als Resultat werden nach Entfernung des Templatmoleküls Strukturen erhalten, die komplementär zu den verwendeten Templaten sind^[114-117]. Kombinatorische Methoden zur Parallelsynthese von ganzen Imprinting-Bibliotheken ermöglichen eine wesentlich schnellere Entwicklung dieser Polymerphasen als es in der Vergangenheit der Fall war^[118,119].

Die erfolgreichsten nichtkovalenten Imprinting-Systeme bestehen meist aus Acryl- oder Methacrylverbindungen, die mit Ethylenglycoldimethacrylat quervernetzt sind^[120].

Das Prinzip des Imprintings ist in Abbildung 57 dargestellt. Als Templatmoleküle können sowohl kleine Moleküle, Proteine, ganze Zellen als auch anorganische Kristalle herangezogen werden^[121,122].

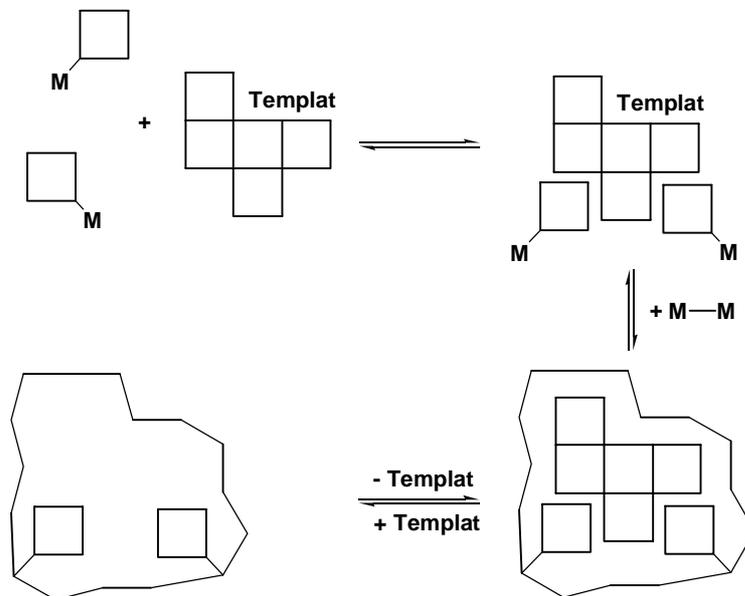


Abbildung 57: Prinzip des Imprintings über vernetzte Polymere mit Templatmolekülen

Bei den im folgenden beschriebenen MIP-Systemen handelt es sich um aus Methacrylsäure (MAA) und Ethylenglycoldimethacrylat (EDMA) polymerisierten Phasen. MAA ist besonders geeignet, da die Carboxygruppe als H-Brückendonator und -akzeptor sowie als Protonendonator dienen kann und daher eine Vielzahl an molekularen Wechselwirkungen ermöglicht. Im Vergleich zu MAA besitzt EDMA eine sehr ähnliche Kopfstruktur, was dessen bevorzugte Verwendung als Quervernetzer erklärt. Als Templatmolekül wurde stets 9-Ethyladenin (9-EA) eingesetzt^[123]. Bei „Rebinding“-Experimenten wurde sowohl 9-EA und ¹³C/¹⁵N-angereichertes Adenin wieder in das geprägte Polymergerüst eingebaut.

Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Sellergren (Universität Mainz) im Rahmen eines EU-Kooperationsprojektes ausgeführt. Die Proben wurden in Mainz synthetisiert und zur weiteren Charakterisierung zur Verfügung gestellt. Das „Rebinding“ mit angereichertem Adenin oder 9-EA wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchgeführt.

7.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung von MIP's

Chromatographische Untersuchungen der dargestellten MIP-Phasen in der HPLC und SFC lassen nur indirekten Einblick in die molekulare Struktur dieser Polymere zu. So kann gezeigt werden, daß die zum Imprinting verwendeten Templatmoleküle eine deutlich längere Retentionszeit besitzen und somit von anderen Molekülen abgetrennt werden können. Dies ist nicht nur bei 9-EA, sondern auch bei chiralen Verbindungen der Fall. Ein Vergleich mit ungeprägten Polymerphasen macht diesen Vorteil der geprägten Phasen deutlich. Allerdings kann dadurch nicht auf Bindungsplätze oder Art und Stärke der auftretenden Wechselwirkungen geschlossen werden. Außerdem gibt die Chromatographie keinen Aufschluß über die Struktur der Polymere.

7.1.1 ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie an MIP-Systemen mit 9-EA

Mittels der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie kann eine vollständige Strukturaufklärung getroffen werden. Aus dem in Abbildung 58 dargestellten Spektrum wird deutlich, daß nach der Polymerisation noch erhebliche Anteile an freien nicht abreagierten Doppelbindungen vorhanden sind.

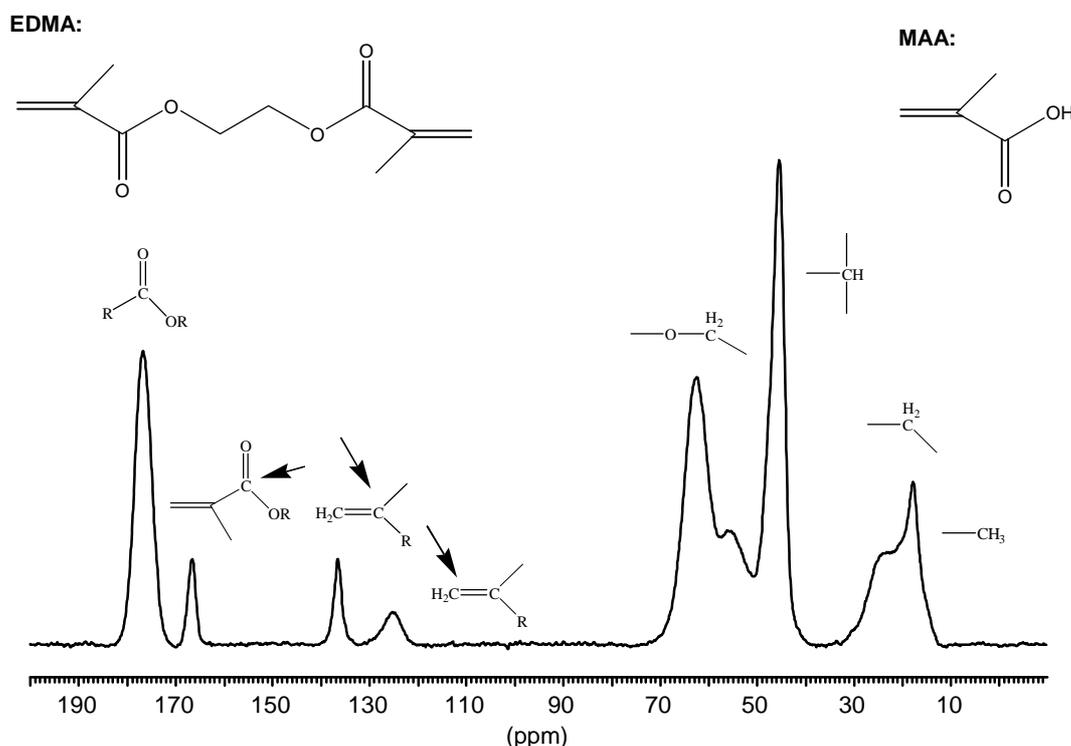


Abbildung 58: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum einer MAA/EDMA MIP-Phase

Um einen Vergleich zwischen geprägten und ungeprägten Polymerphasen zu ermöglichen, wurden beide Polymere aus MAA- und EDMA-Monomeren synthetisiert. Bei der Darstellung von MIP-Phasen wurde jeweils 9-EA als Templatmolekül verwendet, wogegen bei den sogenannten „blank“-Polymeren die Polymerisation ohne Templatmolekül durchgeführt wurde. Zudem wurde jeweils ein „Rebinding“ mit 9-EA durchgeführt. Das heißt, die dargestellten Phasen wurden mit einer 9-EA-Lösung bekannter Konzentration behandelt, wobei durch UV-Messungen die gebundene Menge an Templat bestimmt wird. Daraus resultieren vier Polymerphasen, die in Tabelle 10 zusammengefaßt sind. Das „blank“ Material sollte dabei kein 9-EA enthalten. Im Falle einer Anbindung sollte unspezifisch gebundenes 9-EA in geringer Konzentration vorhanden sein. Das „imprinted“ Polymer dagegen kann noch Restmengen an Templatmolekülen enthalten, da nicht alles 9-EA nach der Polymerisation ausgewaschen werden kann. Die „imprinted rebound“ Phasen sollten allerdings nach einer Wiederanbindung des Templatmoleküls die größte Menge an 9-EA besitzen, das in diesem Fall ja auch spezifisch gebunden werden kann.

| Templat zur Polymerisation | MAA/EDMA-Polymere | |
|----------------------------|-------------------|-------------------|
| nein | blank | blank rebound |
| ja (9-EA) | imprinted | imprinted rebound |

Tabelle 10: Darstellung der verschiedenen Polymerphasen

Ein Vergleich der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren dieser vier verschiedenen Phasen zeigt allerdings keine strukturellen Unterschiede, da in den Spektren die gleichen Resonanzen auftreten. Die Menge an gebundenem Templat in den „imprinted rebound“ Phasen bewegt sich in Größenordnungen von 2-6 $\mu\text{mol/g}$ Polymer. Daher ist es unmöglich, das 9-EA in diesen Spektren zu detektieren. Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie ist somit nicht sensitiv genug, um solche Mengen und damit etwaige Unterschiede in den verschiedenen Polymeren nachzuweisen.

7.1.2 Kontaktzeitvariation an MIP-Phasen

Durch Bestimmung des Relaxationsverhaltens der Protonen im rotierenden Koordinatensystem können Rückschlüsse auf die Mobilität unterschiedlicher Struktureinheiten und somit auf das Vorhandensein von molekularen Wechselwirkungsmechanismen gemacht werden. Durch Auftragen der Signalintensität bei Verwendung verschiedener Kontaktzeiten in den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren werden die sogenannten Kreuzpolarisationskurven erhalten, die durch Gleichung 2 beschrieben werden

$$I(t) = A \left(1 - \frac{T_{\text{CH}}}{T_{1\rho\text{H}}}\right) \left(e^{-\frac{t}{T_{1\rho\text{H}}}} - e^{-\frac{t}{T_{\text{CH}}}}\right)$$

können^[124].

Gleichung 2: Beschreibung der Kreuzpolarisationskurven

Für die Effizienz der Kreuzpolarisation ist einerseits die Beweglichkeit des Systems, andererseits die Anzahl und der Abstand der den Heterokern umgebenden Protonen verantwortlich. Da der Einfluß dieser beiden Faktoren gegenläufig ist, werden für jeden Heterokern individuelle Kreuzpolarisationskonstanten T_{CH} erhalten, die den Anstieg der Signalintensität bestimmen. Sehr bewegliche Kerne lassen sich nur schwer kreuzpolarisieren und besitzen daher große T_{CH} -Werte. Spin-Gitter-Relaxationszeiten der Protonen im rotierenden Koordinatensystem ($T_{1\rho\text{H}}$) bestimmen dagegen den Abfall der Intensität bei längeren Kontaktzeiten.

Um einen besseren Vergleich mit der Anbindung des später beschriebenen angereicherten Adenins zu gewährleisten, wurden diese Versuche sowohl mit 9-EA, das jeweils zum Imprinting verwendet wurde, als auch mit Adenin (nicht angereichert) durchgeführt. Tabelle 11 stellt die erhaltenen Maxima der Kreuzpolarisationskurven von angebundenen und nichtangebundenen geprägten Polymerphasen gegenüber. Die erhaltenen Werte spiegeln das unterschiedliche Kreuzpolarisationsverhalten der verschiedenen Strukturelemente wider. Dabei wird deutlich, daß Carboxylgruppen, die noch benachbarte Doppelbindungen tragen (166.5 ppm), also dem Quervernetzer EDMA zuzuordnen sind, relativ hohe Werte zeigen. Dies kann durch den geringen Anteil an umgebenden Protonen erklärt werden.

| Chemische Verschiebung (ppm) | 17.9 | 45.4 | 62.4 | 136.5 | 166.5 | 176.6 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| imprinted | 3.1 ms | 2.2 ms | 1.1 ms | 6.4 ms | 6.0 ms | 3.2 ms |
| imprinted rebound (mit Adenin) | 2.9 ms | 3.1 ms | 0.9 ms | 3.0 ms | 6.0 ms | 3.3 ms |
| imprinted rebound (mit 9-EA) | 1.5 ms | 2.0 ms | 1.2 ms | 3.1 ms | 5.1 ms | 2.2 ms |

Tabelle 11: Maxima der Kontaktzeitkurven der verschiedenen Strukturelemente

Befinden sich dagegen polymerisierte Doppelbindungen in Nachbarschaft von Carboxylgruppen (Signal bei 176.6 ppm), so ist die Effizienz der Kreuzpolarisation durch einen erhöhten Anteil an umgebenden Protonen klar besser, was zu Maxima der Kontaktzeitkurve dieser Strukturelemente bei kleineren Werten führt. Kerne, die eine hohe Anzahl an Protonen in ihrer direkten Umgebung besitzen zeigen wie erwartet geringere Werte. So liegen die Maxima bei Methyl- und Methylenheiten (17.9 ppm) als auch bei -CH- (45.4 ppm) und -CH₂-O-Gruppen (62.4 ppm) bei kleineren Werten.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich die Zahlenwerte von geprägten Polymerphasen, bei denen das Templatmolekül ausgewaschen wurde („imprinted“) und geprägten mit 9-EA oder Adenin angebondenen Phasen („imprinted rebound“) im wesentlichen entsprechen. Nur das Signal bei 136.5 ppm, das dem quartären Atom restlicher Doppelbindungen entspricht, zeigt einen deutlichen Einfluß des „Rebinding“-Prozesses. Offensichtlich führen die angebondenen Templatmoleküle zu einer solchen Reorganisation der Polymerstruktur, so daß entweder eine erhöhte Protonenkonzentration in Nachbarschaft zu diesen Strukturelementen entsteht oder sich eine starrere Matrix um die Doppelbindungen herum ausbildet. Da die anderen Struktureinheiten aber keinen solchen Einfluß zeigen, muß diese Wirkung sehr lokal auf die Doppelbindungssysteme beschränkt sein. Die in Abbildung 59 dargestellten Kreuzpolarisationskurven von mit Adenin und 9-EA angebonden geprägten Phasen verdeutlichen nochmals das erstaunlich ähnliche Verhalten. Das ist nicht verwunderlich, da in 9-EA geprägte Phasen sowohl 9-EA selbst als auch das kleinere und weniger sperrige Adenin angebonden werden kann.

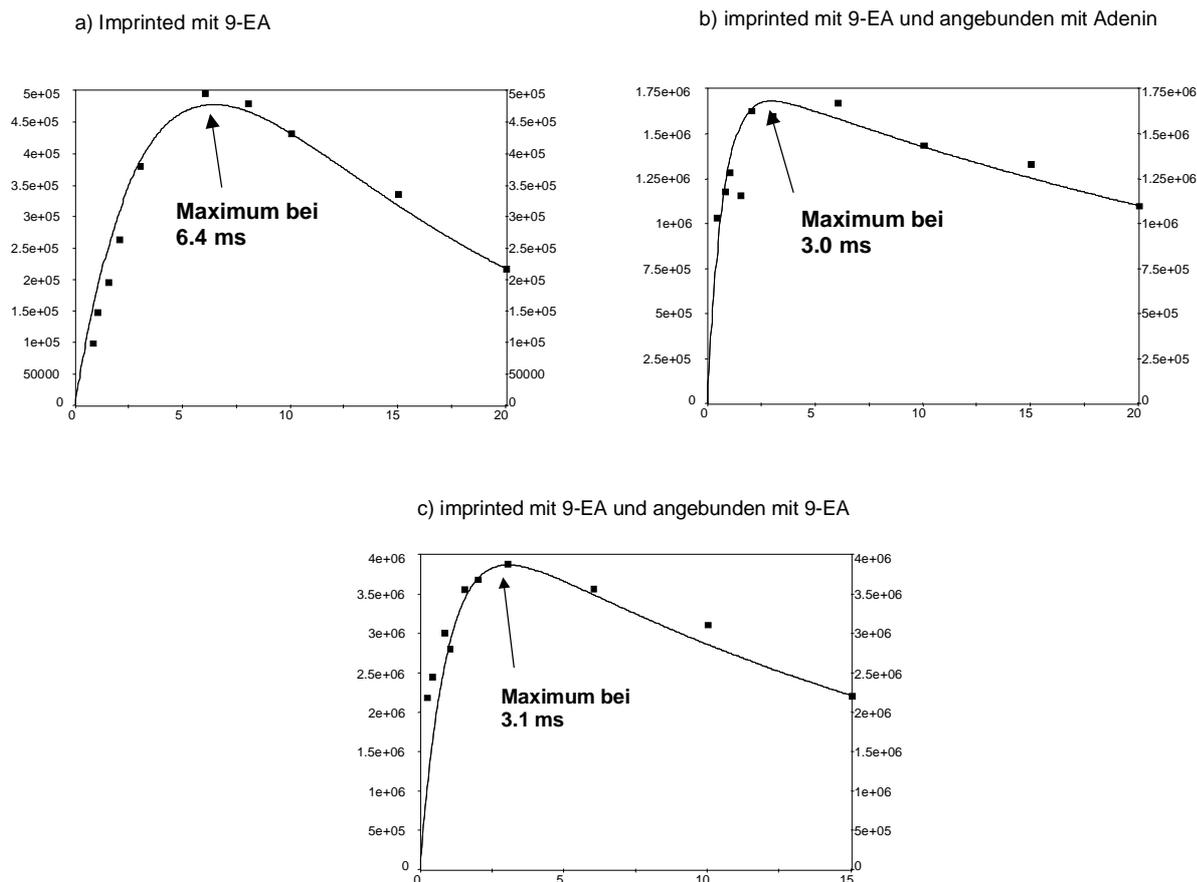


Abbildung 59: Kreuzpolarisationskurven der „imprinted“ und „imprinted-rebound“ Polymerphasen

7.1.3 ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie an MIP's mit angereichertem Adenin

Da in den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren keinerlei Templatmoleküle nachgewiesen werden konnten, wurde versucht die Sensitivität der NMR-Messungen durch Verwendung von angereichertem Adenin zu erhöhen^[125]. Aufgrund des hohen Preises von ^{13}C markierten Verbindungen war es nicht möglich, angereichertes 9-EA zu verwenden. Allerdings wird aus Abbildung 60 deutlich, daß das Signal der mit ^{13}C -Kernen angereicherten Position 8 des Adeninmoleküls genau im chemischen Verschiebungsbereich des quartären Kohlenstoffatoms von restlichen Doppelbindungen liegt. Dennoch wurden Anbindungsversuche durchgeführt, um eine etwaige Intensitätszunahme dieses Signals zu untersuchen.

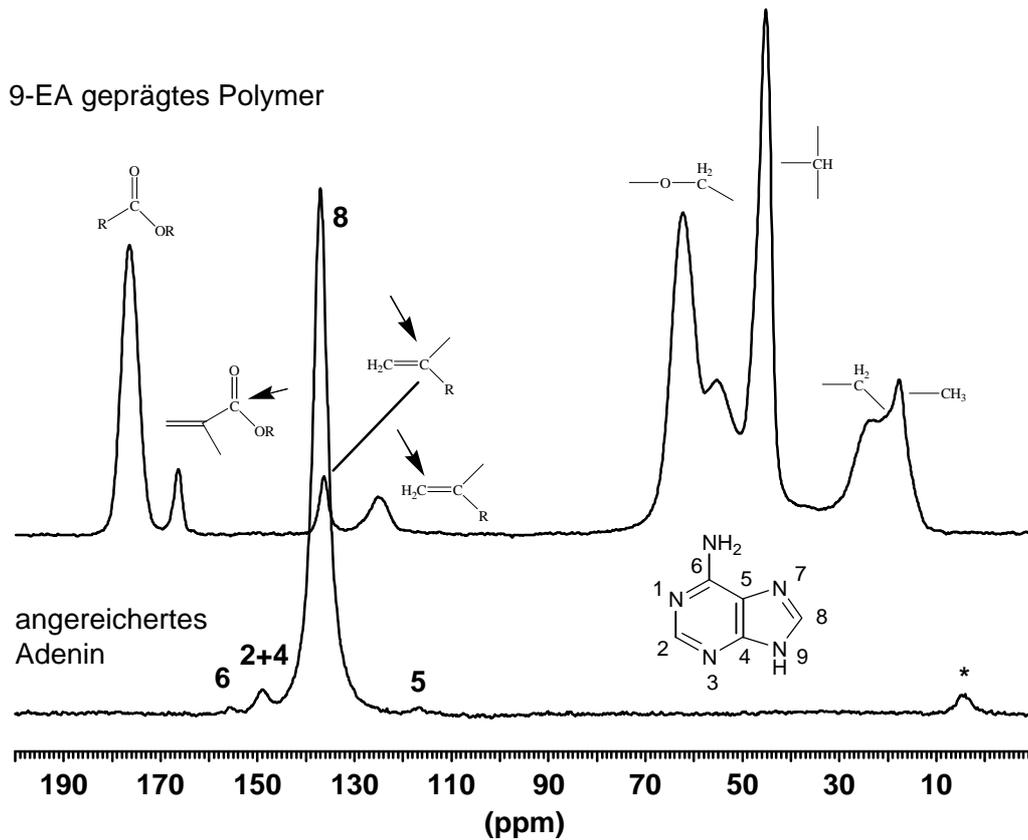


Abbildung 60: Vergleich der chemischen Verschiebungen von mit ^{13}C -angereichertem Adenin (Position 8) und von mit 9-EA geprägten Polymerphasen

Aus den in Abbildung 61 gezeigten Spektren kann auf eine spezifische Erkennung von Adenin in den mit 9-EA geprägten Polymeren geschlossen werden. Nur im Falle der Anbindung von Adenin an das geprägte System sind deutliche Effekte sichtbar. Zur Anbindung wurden jeweils zunehmende Mengen an Adenin mit der jeweiligen Polymerphase gerührt, wobei durch Abfiltrieren das überschüssige, nicht gebundene Adenin abgetrennt wurde. Im Bereich von 128.7 ppm entsteht mit zunehmender Menge an angebindenem Adenin eine Schulter mit steigender Signalintensität, was auf spezifisch gebundenes Adenin hindeutet. Im Falle von Polymeren ohne solche geprägten Bindungsplätze („blank“-Polymere) tritt diese Schulter erst ab einer Konzentration von über 40 $\mu\text{mol/g}$ Polymer andeutungsweise auf. Dies läßt auf eine unspezifische Anbindung geringer Mengen an Adenin schließen. Aus den Untersuchungen wird deutlich, daß erheblich größere Mengen an Adenin von den geprägten Systemen gebunden werden können.

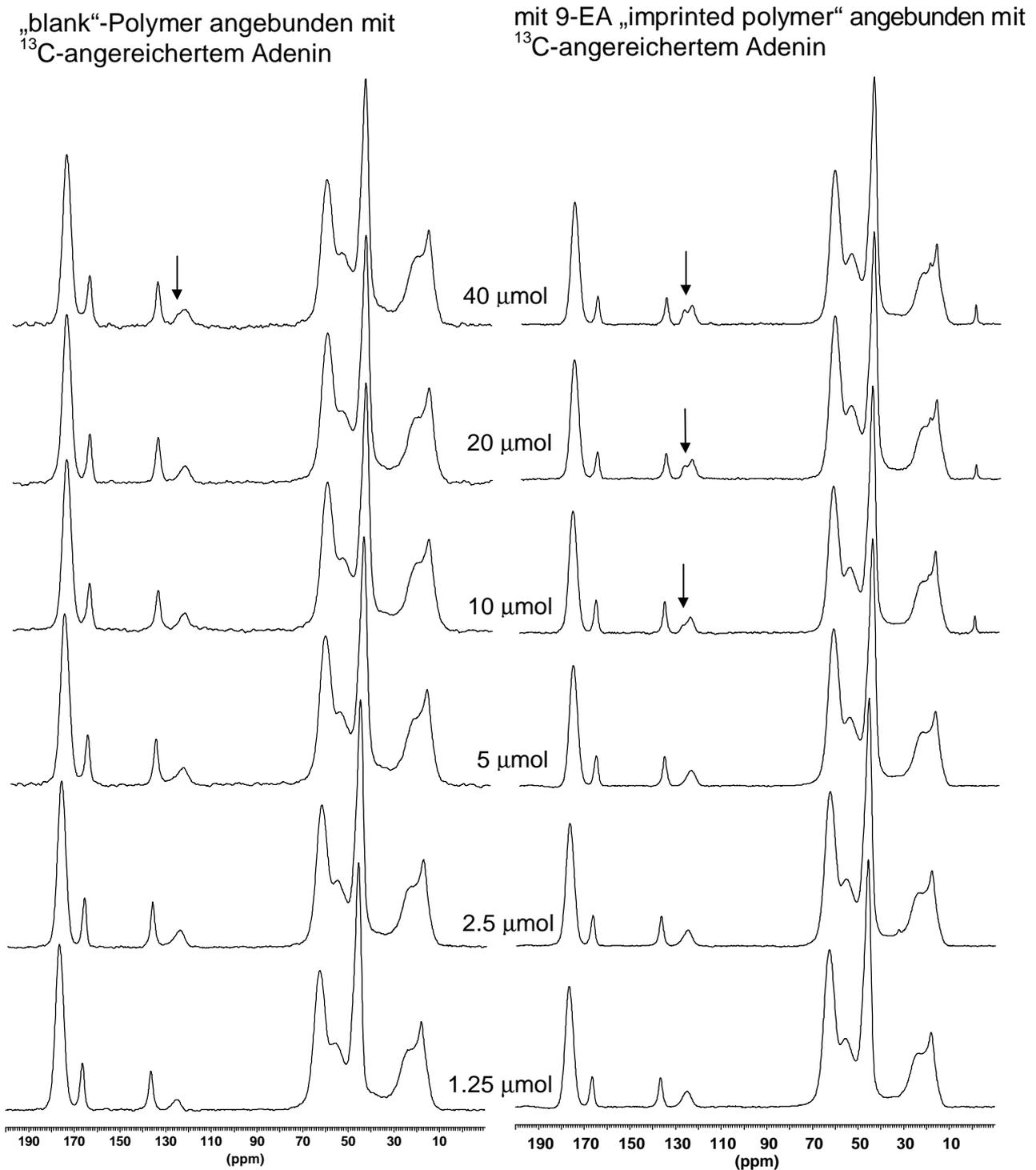


Abbildung 61: Vergleich von mit verschiedenen Mengen an angereichertem Adenin gebundenen „blank“- und „imprinted“-Polymeren (Zuordnung siehe Abbildung 60)

Allerdings kommt es zu einer starken Hochfeldverschiebung des Signals der Methylengruppe 8 des angereicherten Adenins. In reinem Adenin liegt dieses Signal bei 137 ppm, also wie schon erwähnt exakt im chemischen Verschiebungsbereich des

quartären Kohlenstoffatoms der restlichen Doppelbindungen. Die Schulter in den oben gezeigten Spektren bildet sich aber bei einer chemischen Verschiebung von 128.7 ppm. Offensichtlich kommt es zu von Wasserstoffbrückenbindungen verursachten starken molekularen Wechselwirkungen innerhalb der angebondenen MIP-Phasen, die zu einer drastischen Hochfeldverschiebung des Signals C-8 des gebundenen Adenins von über 8 ppm führen.

7.1.4 ^1H -HR-MAS-NMR-Spektroskopie von MIP-Phasen

Die Messung von NMR-Spektren von Proben in gequollenem Zustand führt, wie bereits in Kapitel 4 beschrieben, zu einer starken Verbesserung der Auflösung. Da aber innerhalb der suspendierten Polymere einerseits Suszeptibilitätsunterschiede auftreten, die wiederum zu einer Linienverbreiterung führen und zudem wie im Festkörper noch dipolare Wechselwirkungen und CSA in abgeschwächter Form vorhanden sind, ist eine Probenrotation um den magischen Winkel unumgänglich.

Abbildung 63 zeigt die ^1H -HR-MAS-NMR-Spektren der in Chloroform gequollenen Polymere. Um Unterschiede innerhalb der verschiedenen Polymerphasen zu detektieren, wurden wiederum Spektren von „imprinted“, „imprinted rebound“, „blank“ und „blank rebound“ Phasen aufgenommen. In Abbildung 62 ist allerdings zuerst das ^1H -MAS-NMR-Spektrum des Templatmoleküls 9-EA dargestellt.

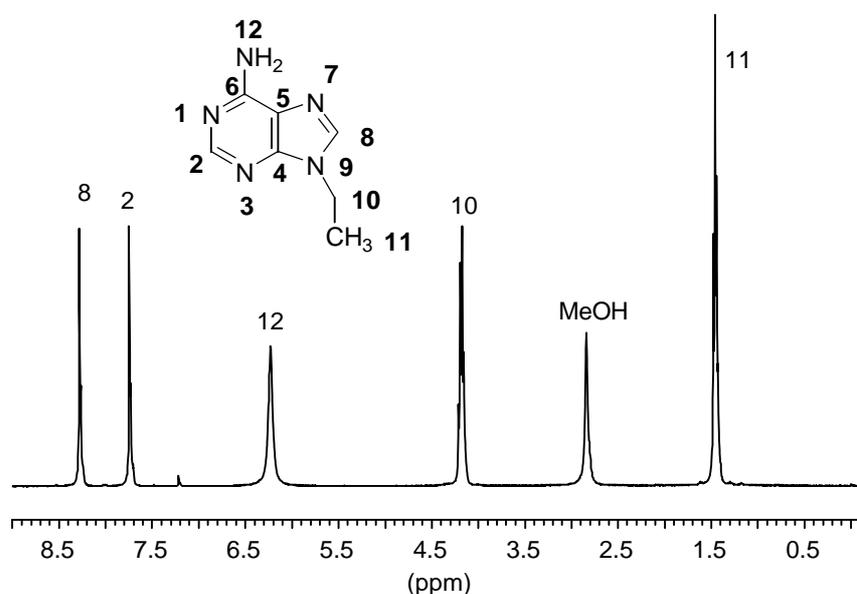


Abbildung 62: ^1H -HR-MAS-NMR-Spektrum von 9-EA (gequollen in CDCl_3)

Wie aus den unten abgebildeten Spektren deutlich wird, kann tatsächlich angebundenes 9-EA innerhalb der Polymerphasen mittels der ^1H -HR-MAS-NMR-Spektroskopie detektiert werden.

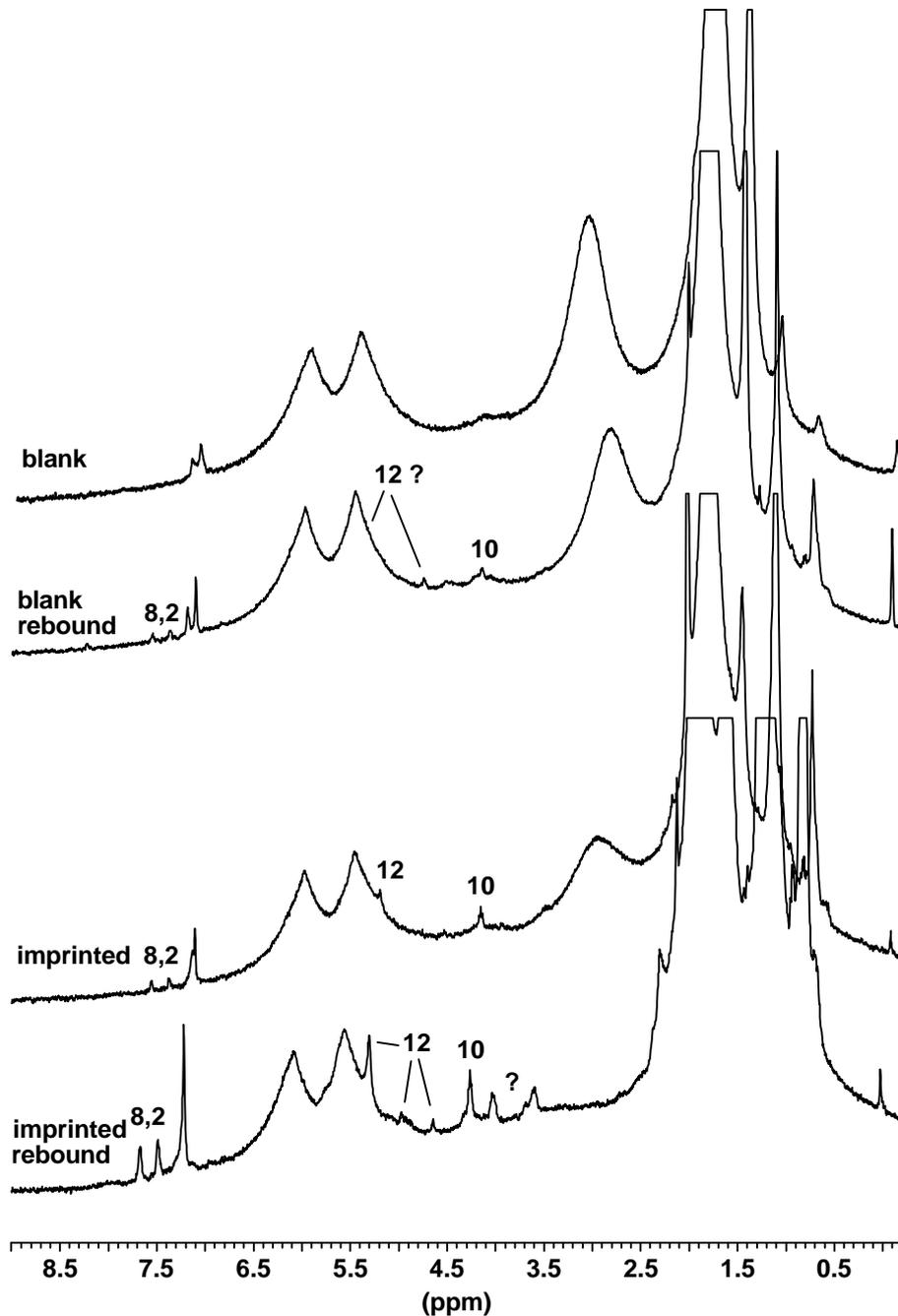


Abbildung 63: ^1H -HR-MAS-NMR-Spektren der verschiedenen MIP-Phasen gequollen in CDCl_3

Das „blank“-Material, welches gänzlich ohne Templatmolekül synthetisiert wurde, zeigt wie erwartet keinerlei Signale von 9-EA. Wird eine Anbindung von 9-EA an dieses Polymer durchgeführt, so sind tatsächlich Signale erkennbar, die auf das

Vorhandensein von Templatmolekülen nach der Anbindung hindeuten. Allerdings ist die Konzentration in diesem Falle sehr gering, da ja nur unspezifische Bindungsplätze zur Verfügung stehen. Ein anderes Bild liefert das geprägte Polymer. Selbst sehr intensive Waschschriffe nach der Polymerisation hinterlassen noch größere Mengen an 9-EA in den Polymeren. Diese 9-EA Moleküle dürften spezifisch gebunden und so stark mit Polymer umgeben sein, daß ein Herauslösen unmöglich wird. Das Durchführen einer Wieder-Anbindung mit frischen Templatmolekülen führt in diesem Fall zu den intensivsten 9-EA-Signalen innerhalb der Polymerphasen und beweist eine spezifische Formerkennung dieser Materialien. Allerdings treten in den Spektren der „imprinted rebound“ Polymere mehr Signale für 9-EA auf als erwartet. Dies kann mit verschiedenen Bindungsplätzen der Templatmoleküle erklärt werden. So können diese einerseits spezifisch also über das Schlüssel-Schloß-Prinzip, andererseits aber auch unspezifisch gebunden sein. Zudem sind innerhalb der 9-EA-Moleküle verschiedene Wechselwirkungszentren vorhanden. Je nach Art und Stärke der Wechselwirkung könnten so verschiedene chemische Verschiebungen der einzelnen Struktureinheiten verursacht werden.

Dies wird bei einem Vergleich der chemischen Verschiebungen von reinem und gebundenem 9-EA sehr deutlich. Die Methingruppen 2 und 8 besitzen in reinem 9-EA Signale bei 7.7 und 8.3 ppm. Im Falle von angebondenem 9-EA besitzen diese Signale chemische Verschiebungen von 7.5 und 7.7 ppm. Auch die Signallage der NH₂-Gruppe ist sehr von den auftretenden Wechselwirkungen abhängig. Eine Verschiebung von 5.8 nach 5.3 ppm kann festgestellt werden. Durch weitere Untersuchungen muß geklärt werden, ob mehrere Signale von unterschiedlich gebundenen NH₂-Gruppen vorhanden sind. So ist es durch einen einfachen Vergleich der chemischen Verschiebungen von reinem und gebundenem 9-EA nicht möglich, eine vollständige Signalzuordnung zu treffen. Die Aufnahme von 2D-Spektren sowie die Anwendung spezieller Experimente, wie die 2D-transfer-NOESY-Spektroskopie könnten in weiterführenden Studien exakteren Aufschluß über die in den MIP-Phasen vorherrschenden Wechselwirkungsmechanismen geben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß mittels der hochauflösenden Methodik der ^1H -HR-MAS-NMR-Spektroskopie erstmals die Anbindung von Templatmolekülen in geprägte Polymerphasen nachgewiesen werden konnte. Damit bestätigen sich die Ergebnisse, die aus den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren, der mit markiertem Adenin angebondenen Polymerphasen gewonnen wurden. Die starken Änderungen der chemischen Verschiebungen in den ^1H - als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren deuten auf sehr starke Wechselwirkungen zwischen Templat und Polymerphase hin. Das Schlüssel-Schloß-Konzept scheint damit voll bestätigt, denn nur durch sehr spezifische und sogenannte "Multipoint"-Wechselwirkungen lassen sich solch starke Veränderungen der chemischen Verschiebung erklären.

8 Neue NMR-Pulssequenzen bei stationären Phasen

8.1 Doppelquanten-NMR-Experimente

Die Aufnahme von Doppelquanten-NMR-Spektren ist eine interessante Möglichkeit, molekulare Wechselwirkungen innerhalb stationärer Trennphasen zu bestimmen. Allerdings sind die dabei auftretenden Doppelquantenkohärenzen laut der quantenchemischen Störungsrechnung verbotene Übergänge und daher mit herkömmlichen NMR-Techniken nicht direkt aufzunehmen. Eine Umwandlung und Auslesung der angeregten Doppelquanten in Einquantenkohärenzen ist daher unumgänglich und wird durch spezielle Phasenzyklen ermöglicht^[126-131].

Eine speziell entwickelte 5-Puls-Sequenz setzt sich aus der Anregung der Doppelquanten, ihrer Evolution während der Zeit t_1 , der Rekonversion der Doppelquantenkohärenzen und schließlich ihrer Detektion zusammen. In Abbildung 64 sind diese Abschnitte nochmals graphisch dargestellt.

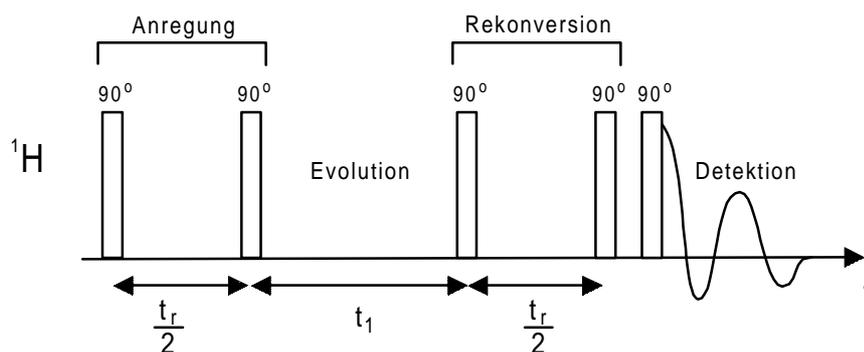


Abbildung 64: ^1H -MAS-NMR 5-Puls-Sequenz zur Aufnahme von Doppelquanten

Im ersten Block der Pulssequenz, der aus zwei 90° -Pulsen besteht, werden die Doppelquantenkohärenzen angeregt, was stets durch mindestens 2 Pulse geschehen muß. Außerdem müssen beide Pulse rotorsynchronisiert eingestrahlt werden, wodurch eine Wartezeit von einer halben Rotorperiode $t_r/2$ zwischen den Pulsen erforderlich wird. Eine anschließende Evolutionszeit t_1 erfolgt, um eine Entwicklung der Doppel-

quantenkohärenzen unter den lokal wirkenden Wechselwirkungen zu ermöglichen. Mit zwei darauf folgenden 90° -Pulsen, die wiederum rotorsynchronisiert sein müssen, werden die Doppelquantenresonanzen wieder in detektierbare Magnetisierung umgewandelt und schließlich durch einen Auslesepuls aufgenommen. Durch eine Inkrementierung der Evolutionszeit t_1 gelingt die Aufnahme von 2D-Doppelquantenspektren.

8.1.1 Anwendung auf „embedded-urea“-Phasen

In Zusammenarbeit mit C.R. Silva (Arbeitsgruppe C. Airoidi an der „Universidade Estadual de Campinas“) wurden neue stationäre Phasen entwickelt, die durch den Einschluß polarer Gruppen Wechselwirkungen zwischen Analytmolekülen und restlichen Silanolgruppen verhindern sollen. Die Struktur dieser Trennphase ist in Abbildung 65 dargestellt.

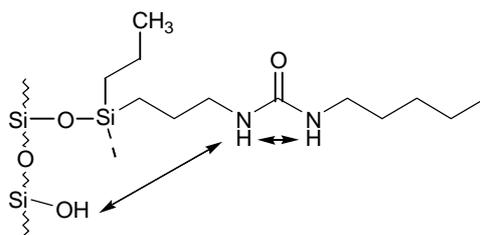


Abbildung 65: Struktur der „embedded-urea“-Phasen

Da die ^1H -MAS-Spektren trotz Rotationsgeschwindigkeiten von über 30 kHz immer noch sehr breite Signale zeigen, wurde versucht, mittels eines 2D-Doppelquantenspektrums eine bessere Auflösung zu erzielen. Abbildung 66 beweist, daß dies tatsächlich erreicht werden konnte. Einerseits sind Konnektivitäten erkennbar, die auf Kopplungen innerhalb nicht abreagierter Ethoxygruppen zurückzuführen sein dürften. Andererseits sind Diagonalsignale nur zu erkennen, wenn es tatsächlich Doppelquantenkohärenzen von Spinpaaren ähnlicher Spezies, also von Gruppen mit ähnlichen chemischen Verschiebungen gibt. Die Diagonalpeaks im Bereich von 3 ppm lassen sich daher durch Wechselwirkungen der NH-Gruppen untereinander als auch mit der Kieselgeloberfläche erklären. Zudem ist klar zu erkennen, daß in diesem Bereich mehrere Signale enthalten sind. Im ^1H -MAS-NMR-Spektrum ist diese Auflösung nicht möglich.

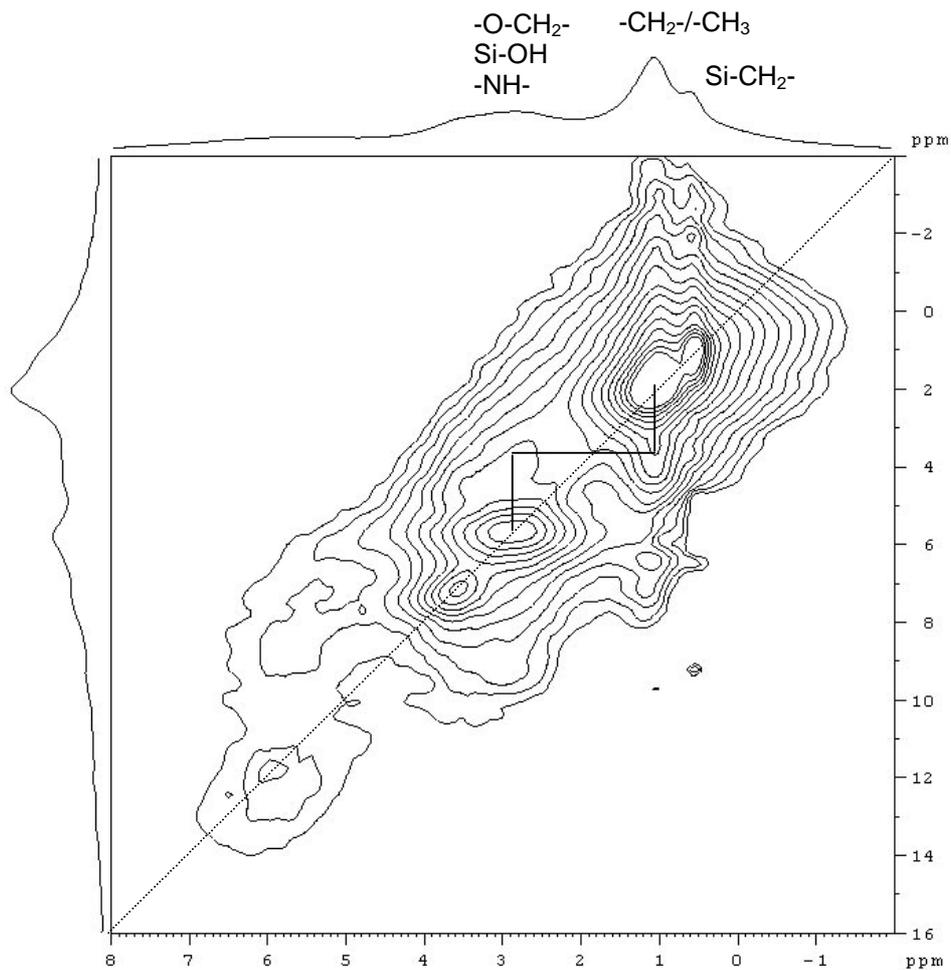


Abbildung 66: $2D$ - 1H -Doppelquanten-MAS-NMR-Spektrum der „embedded-urea“-Phase

Die Konnektivitäten der Alkylketten können dank der breiten Signale im Bereich von 1-2 ppm leider nicht aufgelöst werden. Die Existenz von Doppelquantenkohärenzen läßt sich aber eindeutig wieder an den Diagonalpeaks beweisen und deutet so auf die erwarteten Nachbarschaftsbeziehungen der Alkylketten hin.

8.2 Solid-State Attached Proton Test-Experiment

Das eindimensionale SS-APT-Experiment (solid-state attached proton test) basiert auf einer der einfachsten Lösungs-NMR-Techniken^[132-135] und wurde durch Einführung der Kreuzpolarisation und der homonuklearen dipolaren Entkopplung während der Entwicklungsphase so modifiziert, daß es auf Festkörper-NMR-Messungen anwendbar ist. Zu Beginn des Experimentes werden die Protonen durch einen 90° -Puls in die xy-Ebene ausgelenkt. Analog zu den Routinespektren erfolgt anschließend die Kreuzpolarisation. Vor der Aufnahme werden in der Zeit 2τ die dipolaren Kopplungen zwischen den Protonen durch die FSLG-Entkopplung (frequency-switched Lee-Goldburg) eliminiert (vgl. Abbildung 67)^[136,137].

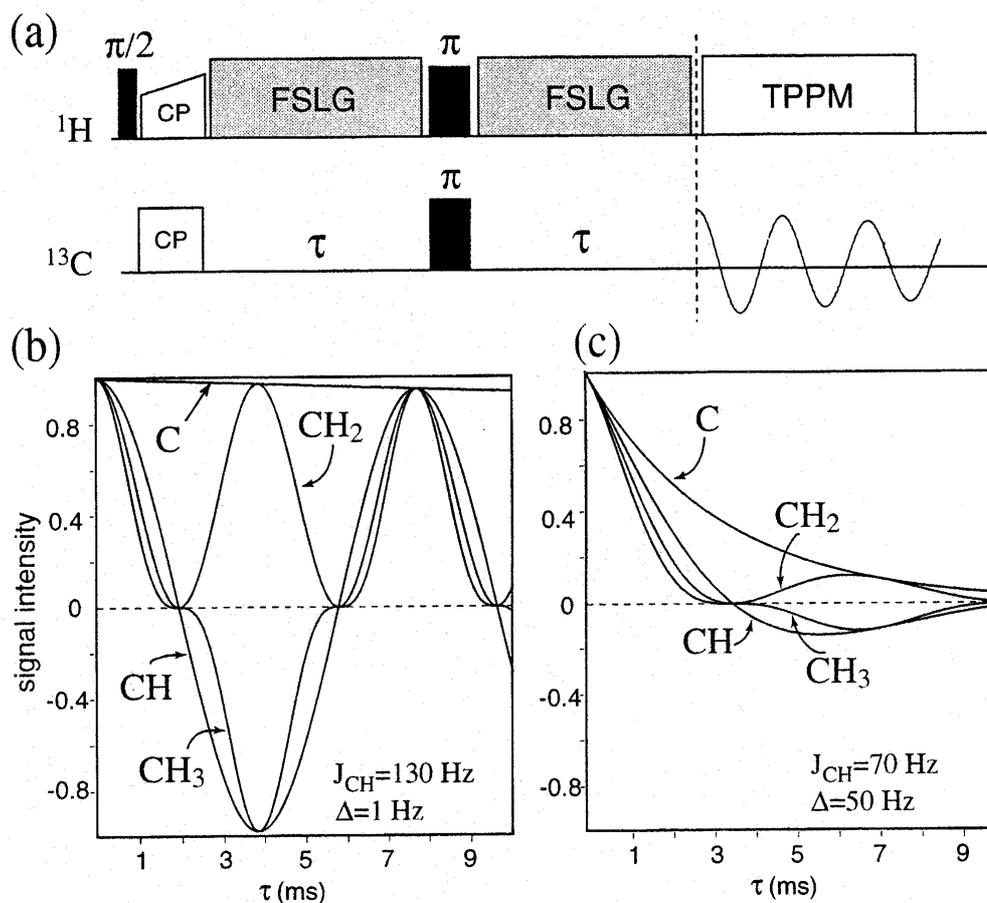


Abbildung 67: Pulssequenz (a) und theoretische Entwicklung der Kohlenstoffatom-Intensitäten, (b) flüssiger Zustand, (c) fester Zustand

Während der Zeit τ mitteln sich durch schnelle Rotation um den magischen Winkel die inhomogenen Wechselwirkungen wie z.B. CSA und heteronukleare Wechselwirkungen heraus, so daß die isotrope chemische Verschiebung und die skalare J_{CH} -Kopplung übrig bleiben. Durch 180° -Pulse im Protonen- und ^{13}C -Kanal in der Mitte der Periode 2τ refokussiert die Kohlenstoffmagnetisierung unter gleichzeitigem Einfluß der skalaren J_{CH} -Kopplung. Nach der Kreuzpolarisation wird folglich die Kohlenstoffmagnetisierung nur durch den Effekt der skalaren heteronuklearen Kopplung beeinflusst. Die Aufnahme im ^{13}C -Kanal erfolgt unter Entkopplung.

Vergleichbar zur Signalmultiplizität entwickelt sich die Magnetisierung der Kohlenstoffatome unterschiedlich als Funktion der Zeit τ . Für $\tau=1/(2J_{\text{CH}})$ ergeben quartäre C-Atome und C-Atome der Methylengruppen positive Signale, während für Methyl- und Methingruppen negative Signale beobachtet werden. Im Unterschied zu Lösungsspektren ist die Intensität aufgrund der kurzen transversalen Relaxationszeiten geringer^[138].

8.2.1 Anwendung auf stationäre Pinanphasen

Die in der Arbeitsgruppe Albert entwickelten Pinanphasen^[139] besitzen eine Vielzahl chemischer Verschiebungen im Bereich von 20 bis 50 ppm. Da eine Signalzuordnung und somit eine komplette Strukturaufklärung der dargestellten Phasen mit den herkömmlichen Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie praktisch nicht durchführbar ist, andererseits aber sowohl Methyl- als auch Methylen- und Methingruppen vorhanden sind, bietet das SS-APT-Experiment ausgezeichnete Möglichkeiten, um zu einer exakten Signalzuordnung zu gelangen. Die Pinanphasen wurden hierzu mit unterschiedlichen Evolutionszeiten τ gemessen, wodurch sich die verschiedenen Struktureinheiten im Spektrum unterscheiden lassen. Abbildung 68 zeigt die SS-APT-NMR-Spektren (a: $\tau = 5.5$ ms, b: $\tau = 4.0$ ms) zusammen mit einem ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum (c).

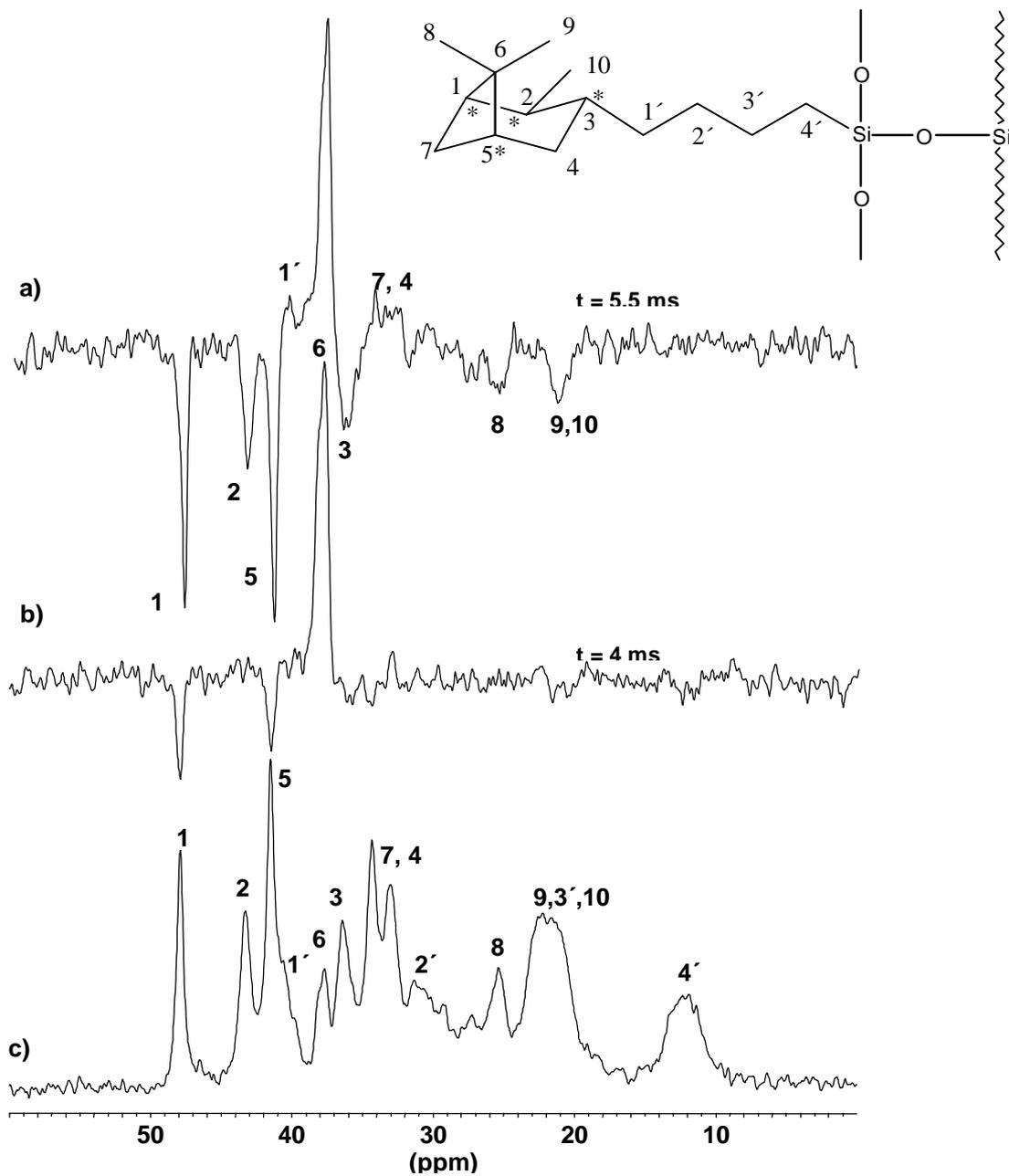


Abbildung 68: SS-APT-Experiment an einer stationären Pinanphase

Nach einer Evolutionszeit von 4 ms sind schon deutlich negative Signale der Brücken-Methingruppen 1 und 5 sichtbar. Die Methingruppen 2 und 3 dagegen zeigen erst bei 5.5 ms das erwartete negative Signal, was auf eine unterschiedliche skalare heteronukleare Kopplung der überbrückten und der unüberbrückten Methingruppen hinweist. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms 6 ist schon nach 4 ms deutlich entwickelt, während die negativen Signale der Methylgruppen 8, 9 und 10 erst nach über 5 ms sichtbar werden. Auf diese Weise läßt sich leicht eine Peakzuordnung treffen.

9 Triacontyl-modifizierte Dünnschichtchromatographie-Platten

9.1 Tocopherole in der HPLC

In der HPLC sind heutzutage eine Vielzahl an sogenannten Reversed-Phase Materialien im Einsatz. Diese zeichnen sich dadurch aus, daß sie an der Oberfläche mit Alkylketten modifiziert sind und somit einen eher hydrophoben Charakter besitzen. Allerdings ist die Selektivität der in vielen Varianten weitverbreiteten C₁₈-Phasen zur Auftrennung von unpolaren Verbindungen oftmals nicht ausreichend. Die Entwicklung von Trennphasen mit längeren Alkylketteneinheiten führte zu Materialien, die hierbei eine erhöhte Selektivität zeigen, was sich insbesondere auf die Auftrennung von Carotinoid-Stereoisomeren und Tocopherolen auswirkt. Vor allem die C₃₀-Phasen haben sich auf diesem Gebiet durchgesetzt und werden routinemäßig in Analytik-Laboratorien eingesetzt.

Die erhöhte Formselektivität dieser C₃₀-Phasen beruht vor allem auf dem Auftreten unterschiedlich großer Domänenstrukturen auf der Kieselgeloberfläche. Es werden sowohl eher starre geordnete *all-trans*-Konformationen als auch eher mobile und ungeordnete *gauche*-Konformationen der Methyleneinheiten der *n*-Alkylketten gebildet. Diese Aussage konnte durch die Festkörper-NMR-Spektroskopie klar bewiesen werden. Die starren Anteile zeigen im ¹³C-CP/MAS-NMR Spektrum eine Resonanz bei 32.8 ppm, während die mobilen Anteile ein Signal bei 30.0 ppm besitzen. Spindiffusions- und 2D-WISE-NMR Messungen bestätigen die unterschiedlichen Anteile und lassen sogar eine Bestimmung der Domänengrößen zu^[42]. Wie sich durch Vergleiche mit der Festkörper-NMR-Spektroskopie und HPLC-Ergebnissen herausgestellt hat, sind besonders die *trans*-Konformationen für die selektiven Trenneigenschaften verantwortlich. Diese langen Alkylketten der C₃₀-Phasen zeigen mit unpolaren Molekülen eine erhöhte Wechselwirkung und somit im Vergleich zu C₁₈-Ketten ein deutlich besseres Trennverhalten. In Abbildung 69 ist die HPLC-Trennung von Tocopherolen auf einer C₃₀-Phase der Trennung auf einer C₁₈-Phase gegenübergestellt. Es wird deutlich, daß β- und γ-Tocopherol nur auf der C₃₀-

Trennphase aufgetrennt werden können.

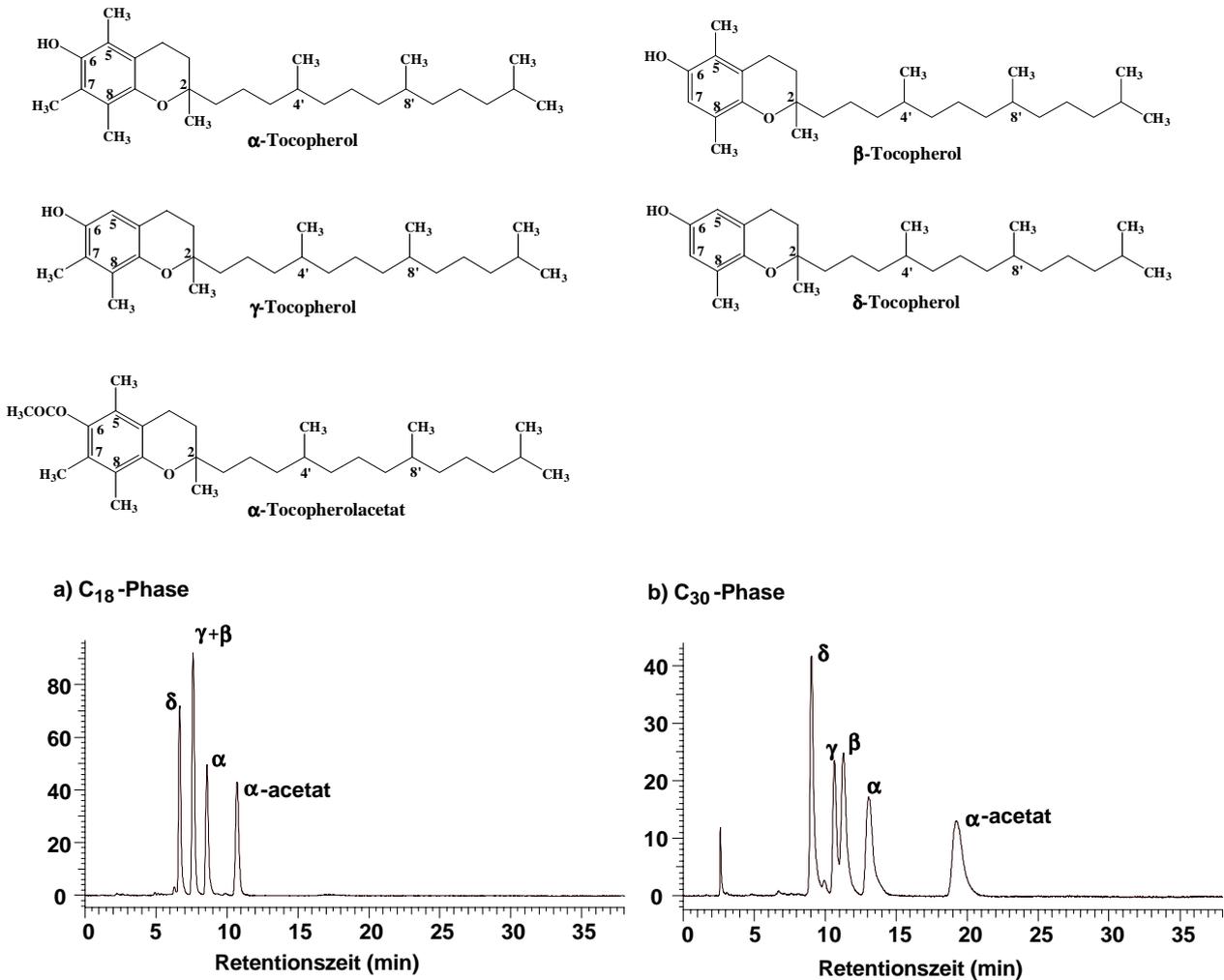


Abbildung 69: Struktur und HPLC-Trennungen (UV/VIS 280 nm) von Tocopherolen

a) C_{18} -Phase: Mobile Phase: Methanol, 1 ml/min, 295 K

b) C_{30} -Phase: Mobile Phase: Methanol, 1 ml/min, 295 K

9.2 RP-Materialien in der Dünnschichtchromatographie

Bei der Dünnschichtchromatographie handelt es sich um eine äußerst schnelle Testmethode, die es erlaubt, einen Überblick über verschiedenste Inhaltsstoffe innerhalb weniger Minuten zu geben. Von besonderem Interesse ist hierbei meist eine Reinheitskontrolle von neu synthetisierten Verbindungen. Für diese Fragestellung ist eine Vielzahl an unmodifizierten Kieselgelmaterialien in Gebrauch. Von der HPLC-Seite her ist aber bekannt, daß die Trennmaterialien stets auf die zu untersuchenden Substanzklassen angepaßt werden müssen, um optimale Trennergebnisse zu erhalten.

Bis heute sind aber nur wenige Alkylketten-modifizierte Dünnschichtchromatographie-Platten erhältlich. So sind nur wenige Produkte mit C₁₈-modifizierten Kieselgelen auf dem Markt vorhanden. Wie schon der Vergleich mit der HPLC zeigt (vgl. Abbildung 69), reicht die Formselektivität der C₁₈-Ketten aber nicht aus, um zum Beispiel alle Tocopherole voneinander zu trennen. Da sich längere Alkylketten hervorragend zur Auftrennung unpolarer Verbindungen wie Carotinoide und Tocopherole eignen, ist es von großem Interesse, solche C₃₀-Platten zu entwickeln und die schnelle Screening-Methode der Dünnschichtchromatographie für ganz neue Substanzklassen zur Verfügung zu stellen.

9.2.1 Synthese der C₃₀-Dünnschichtchromatographie-Platten

Die Trägermaterialien in der DC unterscheiden sich nur unwesentlich von dem Kieselgel, das in der HPLC eingesetzt wird. Daher ist es möglich, die Synthesebedingungen der C₃₀-Trennphasen für die HPLC auf die C₃₀-DC-Phasen mit leichten Modifikationen zu übertragen. Zur Synthese wurden unmodifizierte Kieselgel-DC-Platten der Firma Merck verwendet. Abbildung 70 zeigt das Reaktionsschema der Modifizierungsreaktion.

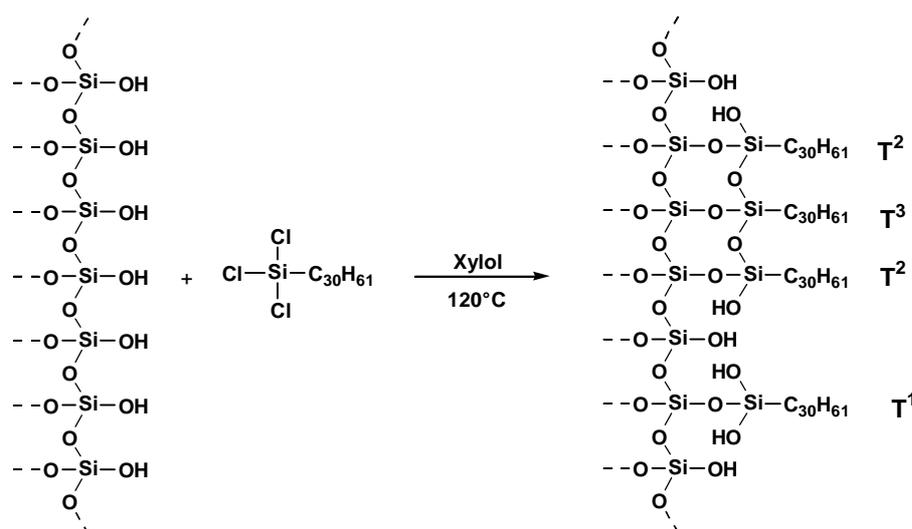


Abbildung 70: Reaktionsschema zur Synthese der C₃₀-DC-Platten mit Trichlorosilan

Bei der Modifizierung mit Trichlorosilan polymerisiert das Triacontylsilan schon in Lösung und bildet an der DC-Plattenoberfläche neue Struktureinheiten in Inselform.

Die ^{13}C - und ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektroskopie eignet sich hervorragend zur Reaktionskontrolle und bietet Informationen über Funktionalität und Quervernetzungsgrad der angebondenen C_{30} -Alkylsilane.

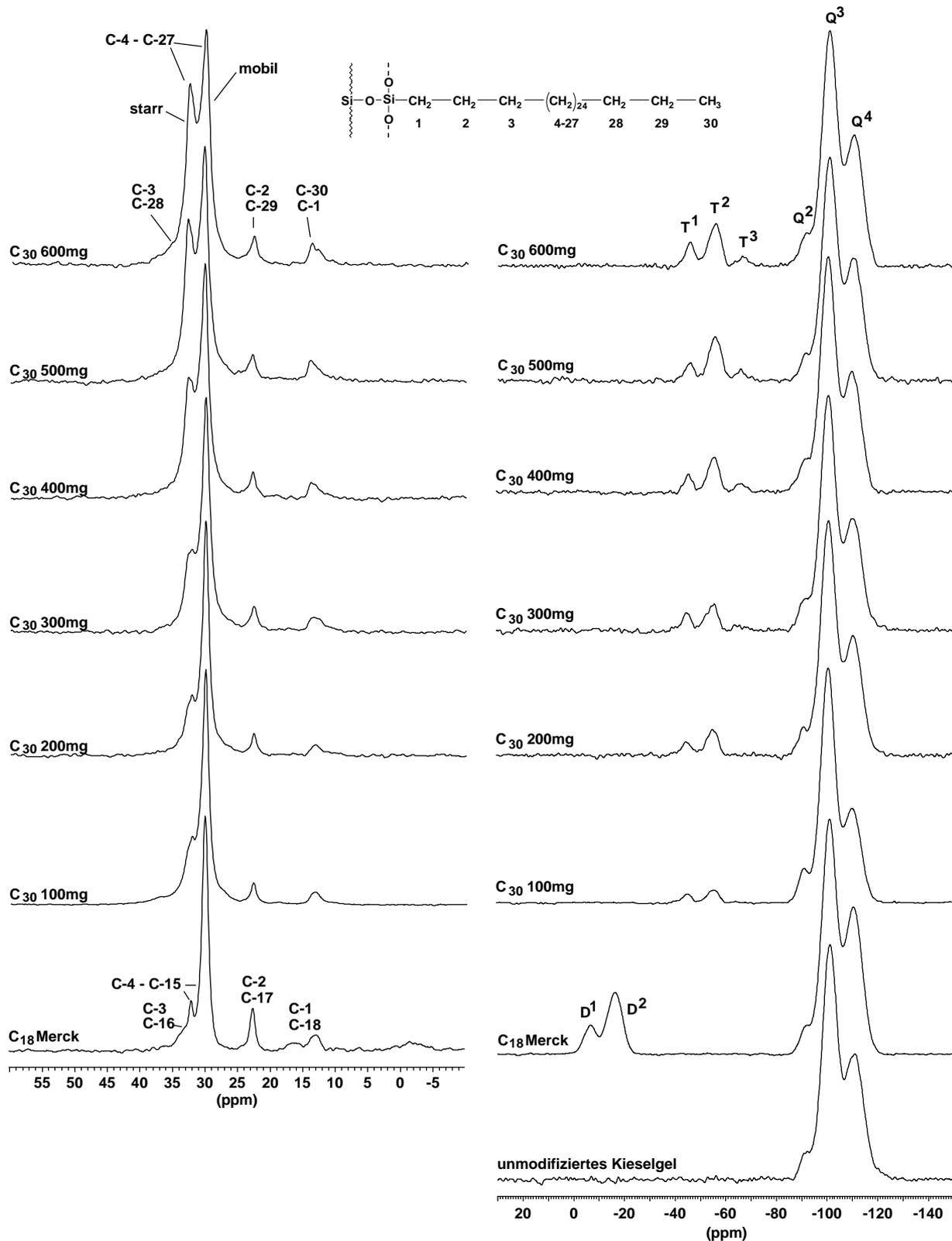


Abbildung 71: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren (links) und ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren (rechts) der triacontylmodifizierten DC-Platten

Zur Synthese der neuen C₃₀-DC-Platten wurden verschiedene Mengen an Triacetyltrichlorsilan auf die DC-Platten aufpolymerisiert, um auf diese Weise zu testen, welche Menge sich am geeignetsten für die Verwendung in der Dünnschichtchromatographie herausstellt. Abbildung 71 zeigt die ¹³C- und ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektren der modifizierten Platten. Aus den ¹³C-Spektren wird deutlich, daß mit zunehmender Menge an Silan das Signal der starren Methyleinheiten bei 32.8 ppm immer größer wird. Dies deutet auf einen zunehmenden Quervernetzungsgrad auf der DC-Plattenoberfläche hin, was mittels der ²⁹Si-NMR-Spektroskopie bestätigt wird. T³-Gruppen sind erst ab einer Belegung mit mehr als 300 mg Trichlorsilan deutlich sichtbar. Außerdem bleibt festzustellen, daß die zunehmende Menge an Silan sich in den wachsenden Intensitäten der T-Gruppen-Signale widerspiegelt.

Die C₁₈-Materialien der Firma Merck dagegen sind nicht über trifunktionelle Einheiten, sondern über bifunktionelle Silane an die Oberfläche gebunden, was eine deutlich geringere Quervernetzung bedingt. Dies wird auch an dem geringen Signal der starren Methyleinheiten bei 32.8 ppm im ¹³C Spektrum des C₁₈-Merck-Materials deutlich.

9.2.2 DC-Trennung von Tocopherolen zur Evaluierung der C₃₀-DC-Platten

Natürlich muß nun die Frage beantwortet werden, welche Belegung am günstigsten für die Auftrennung unpolarer Substanzen ist. Somit kann geklärt werden, ob ähnlich wie in der HPLC, die starren Methyleinheiten auch in der Dünnschichtchromatographie eine wichtige Rolle spielen. Dazu wurden α -, β -, γ -, δ -Tocopherol und α -Tocopherolacetat als Referenzmaterialien auf die unterschiedlich belegten C₃₀-DC-Platten aufgetragen und mittels eines Densitometers bei einer Wellenlänge von 280 nm nach dem Lauf detektiert. Abbildung 72 zeigt die DC-Trennungen von C₃₀-Platten, die mit verschiedenen Mengen zwischen 100 und 600 mg Triacetyltrichlorsilan modifiziert wurden. Die C₃₀-300 mg DC-Platte (c) zeigt hierbei die besten Trennergebnisse. Es ist zu erkennen, daß die nur sehr schwierig aufzutrennenden β - und γ -Tocopherole deutlich angetrennt werden. Auch auf der C₃₀-600 mg DC-Platte ist eine Antrennung dieser Isomere zu erkennen (f); der hohe Belegungsgrad führt

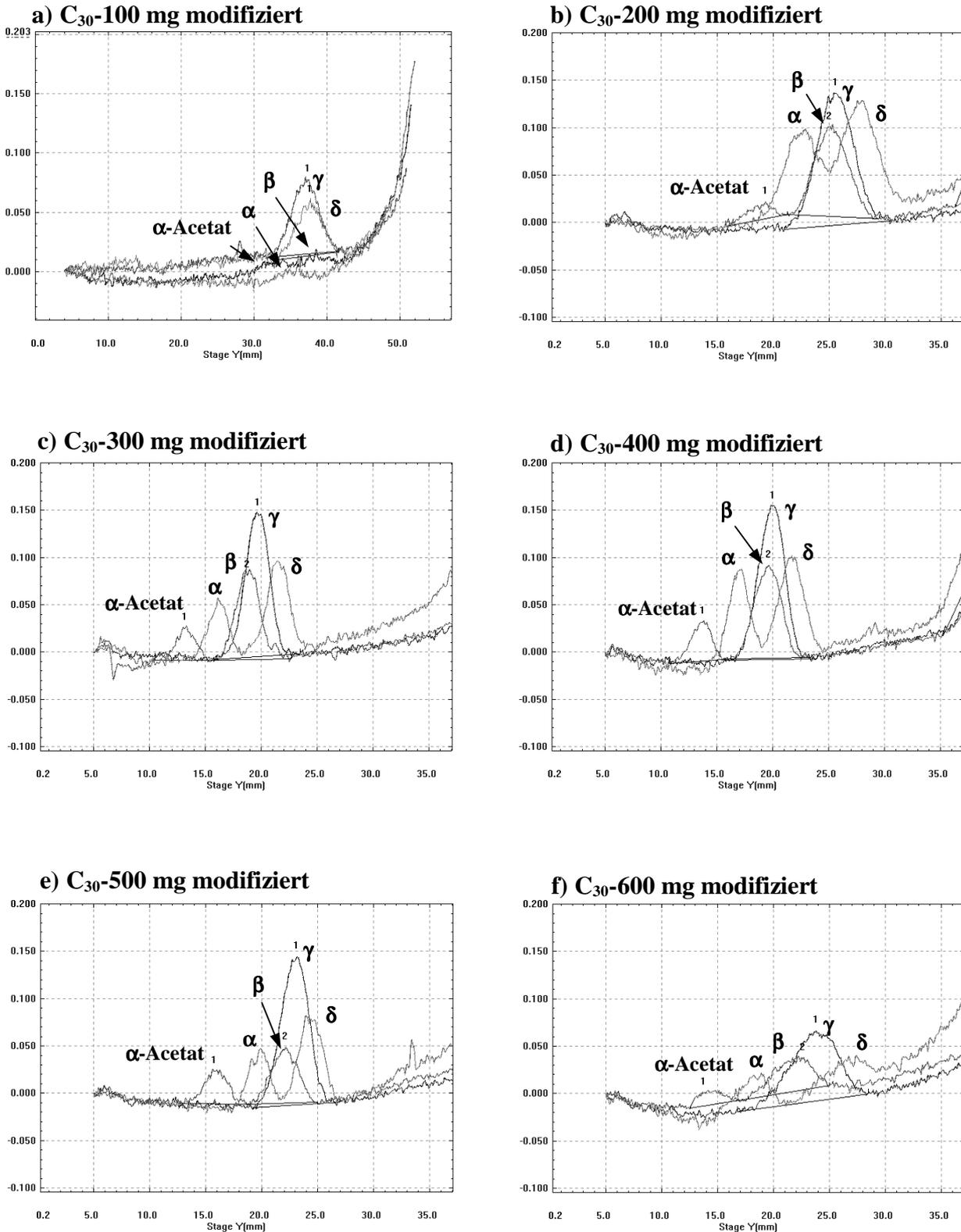


Abbildung 72: Dünnschicht-Chromatogramme von Tocopherolen auf mit unterschiedlichen Mengen modifizierten C₃₀-DC-Platten (a-f)

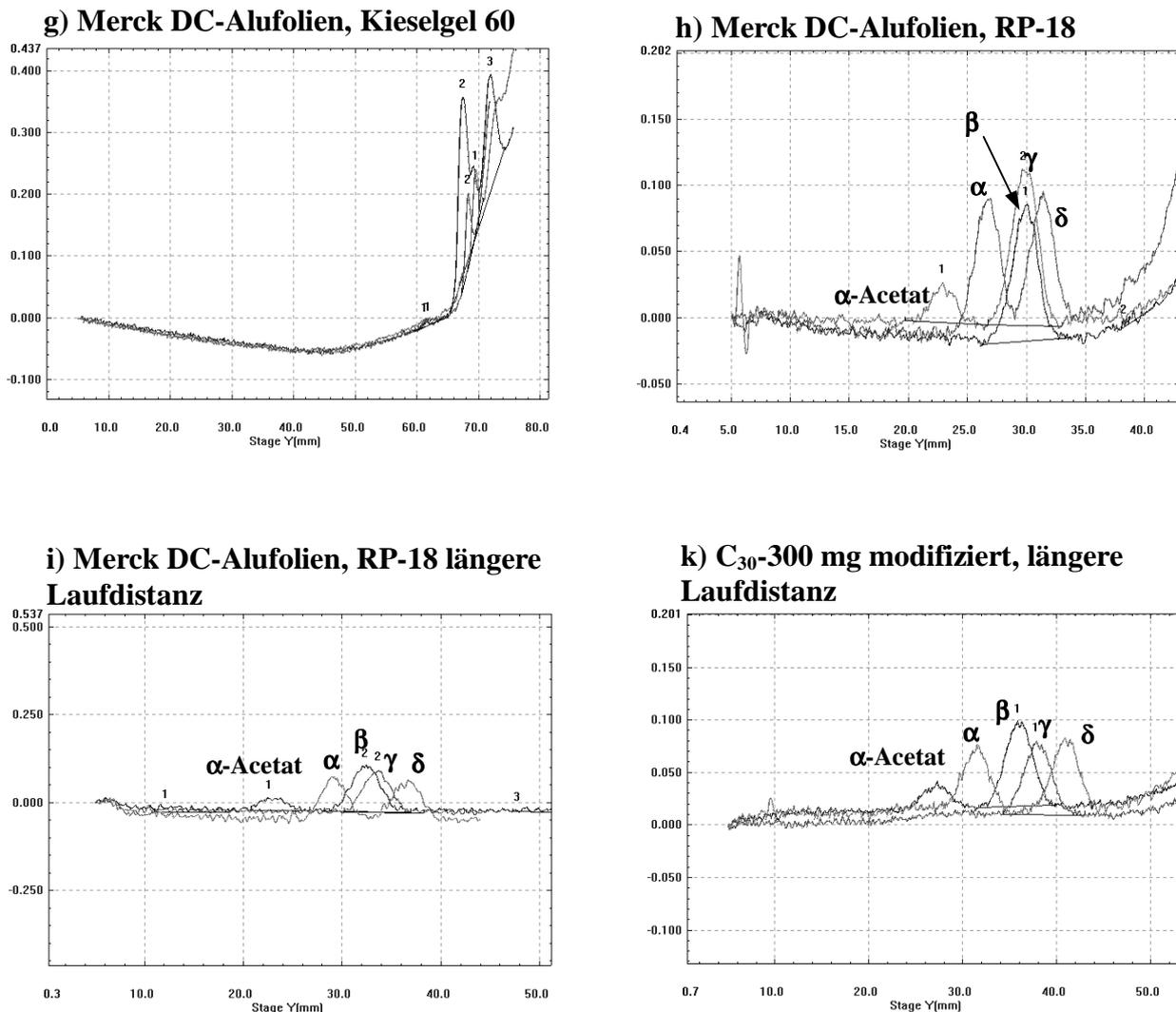


Abbildung 73: Vergleich einer Tocopherol-Trennung auf unmodifizierten (g), Merck RP-18 (h, i) und C₃₀-300 mg modifizierten DC-Platten

allerdings zu sehr breiten Peaks im Chromatogramm, so daß die mit 300 mg belegten DC-Platten klar vorzuziehen sind. Der Vorteil der entwickelten C₃₀-DC-Platten wird vor allem deutlich, wenn man deren Trennungen mit dem DC-Lauf auf einer käuflichen Merck C₁₈-DC-Platte vergleicht. In Abbildung 73 (h) ist ein solches Chromatogramm dargestellt. Ähnlich wie in der HPLC ist es mit den C₁₈-Materialien nur unzureichend möglich, β- und γ-Tocopherol aufzutrennen. Erst bei einer Verlängerung der Laufdistanz tritt auch im Falle der C₁₈-DC-Platten eine Antrennung dieser Isomere auf (i). Der Vergleich mit einer C₃₀-DC-Platte (k) beweist aber eindeutig den Vorteil der längeren Alkylketten.

Allerdings ist es schwierig, festzustellen, welcher Quervernetzungsgrad optimal für die

Dünnschichtchromatographie ist. Offensichtlich ist eine Mindestbelegung von 200 bis 300 mg von Triacontyltrichlorosilan pro modifizierte DC-Platte nötig. Unterhalb dieses Wertes tritt kaum eine Trennung auf; werden dagegen hohe Konzentrationen von 500 oder 600 mg eingesetzt, so kommt es zu einer starken Signalverbreiterung. Zudem wird deutlich, daß eine zunehmende Quervernetzung, also ein höherer Anteil an T³-Gruppen im ²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektrum nicht notwendigerweise zu einer besseren Trennung führt. Dies wird auch durch die ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren bestätigt. Ähnlich wie in der HPLC^[140] ist auch bei den C₃₀-modifizierten DC-Platten ein gewisser Anteil von *trans*-Konformationen nötig, um gute Trennergebnisse zu erreichen.

10 Experimenteller Teil

10.1 Geräte

NMR-Spektrometer

Bruker DSX 200 (4.7 T) mit Datensystem Silicon Graphics O₂ (Bruker, Rheinstetten)

Bruker ASX 300 (7.05 T) mit Datensystem Silicon Graphics O₂ (Bruker, Rheinstetten)

Bruker AMX 400 (9.4 T) mit Datensystem Silicon Graphics O₂ (Bruker, Rheinstetten)

IR-Spektrometer

Nicolet FT-IR-Spektrometer (Nicolet Instrument GmbH, Offenbach)

HPLC-Anlagen

Merck/Hitachi L-6200 A Intelligent Pump

Merck/Hitachi L-4000 A UV-Detektor

Steuersoftware: Merck-Hitachi Model D-7000 Chromatography Data Station Software
Version 4.0

Elementaranalyse

Atlantic Microlab Inc. (Norcross, GA, USA)

10.2 Chemikalien

Kieselgel:

ProntoSIL 200-5-Si, ProntoSIL 200-3-Si (Bischoff Geräte- und Analysetechnik GmbH, Leonberg)

Monomere, Silane und Lösungsmittel:

n-Butylvinylether, Triethylglycoldivinylether, Divinylbenzol, Tetraethoxysilan, Mineral Spirits: Firma Aldrich, Steinheim (Deutschland)

n-Octadecylvinylether: Firma Lancaster, Mühlheim (Deutschland)

Polyvinylalkohol (22000<M<100000), α,α' -Azo-bis-(isobutyronitril): Fluka, Neu-Ulm (Deutschland)

Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Methacryloxypropyltrichlorosilan, Methacryloxypropyldimethylchlorosilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltrichlorosilan, Vinylmethylchlorosilansilan, Triacetyltrichlorosilan, Octadecyltriethoxysilan, Dodecyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Polymethyloctylsiloxane: ABCR GmbH, Karlsruhe (Deutschland)

Adenin-8-¹³C(92.5%)-6-amino-¹⁵N(80%)-1-¹⁵N(20%)-9-¹⁵N(98%): Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Andover, MA (USA)

DC-Platten:

DC-Alufolien 5 x 10 cm Kieselgel 60 F₂₅₄: Merck KGaA, Darmstadt (Deutschland)

DC-Alufolien 5 x 10 cm RP-18 F_{254 S}: Merck KGaA, Darmstadt (Deutschland)

HPLC-Lösungsmittel:

LiChrosolv (Merck, Darmstadt)

HPLC-Standards:

SRM869a Column Selectivity Test Mixture for Liquid Chromatography, Standard Reference Materials Programme (NIST, Gaithersburg, MD, USA)

SRM1647c Priority Pollutant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Standard Reference Materials Programme (NIST, Gaithersburg, MD, USA)

10.3 Synthese der stationären Trennphasen

Synthese der organischen Polyalkylvinylether-Phasen:

n-Octadecylvinylether (C₁₈VE) und Triethylenglycoldivinylether (TDVE) wurden bei Raumtemperatur miteinander vermischt und danach zu einer wässrigen Lösung von zwei Gewichtsprozent Polyvinylalkohol (PVA) gegeben. Nach Zugabe von AIBN wurde für 24h auf 70°C erhitzt. Die erhaltenen Polymere wurden sorgfältig mit Wasser, heißem Wasser, Methanol, Ethanol und Ether gewaschen. Nach dem Waschen wurden die Polymere im Exsikkator über P₅O₁₀ getrocknet. Gleichermaßen wurde mit *n*-Butylvinylether (C₄VE) und Divinylbenzol (DVB) vorgegangen.

40C₁₈60TDVE: 1g C₁₈VE und 1.03 ml TDVE mit 50 mg AIBN, 400 mg PVA, 20 ml Wasser

30C₁₈70TDVE: 1g C₁₈VE und 1.61 ml TDVE mit 50 mg AIBN, 400 mg PVA, 20 ml Wasser

20C₁₈80TDVE: 1g C₁₈VE und 2.75 ml TDVE mit 50 mg AIBN, 400 mg PVA, 20 ml Wasser

30C₁₈30C₄40DVB: 1g C₁₈VE, 439 µl C₄VE und 646 µl DVB mit 50 mg AIBN, 400 mg PVA, 20 ml Wasser

100TDVE: 4 ml TDVE mit 50 mg AIBN, 400 mg PVA, 20 ml Wasser

Synthese der sphärischen Kieselgelpartikel

Zur Synthese der sphärischen Kieselgelpartikel wurden jeweils die verschiedenen Eduktverhältnisse eingesetzt, wie sie in Tabelle 3 aufgelistet sind. Für die Synthese des 0.2 und 0.3 µm Materials ist Ethanol, für die größeren Partikel Isopropanol verwendet worden. Dabei wird der Alkohol mit Wasser und der Ammoniaklösung vermischt und in einem Plastikgefäß unter mildem Rühren erwärmt. Erst nachdem die Mischung 40°C erreicht hat, wird das Tetraethoxysilan zügig zugegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird die trübe Suspension abzentrifugiert und mit Wasser, Ethanol/Was-

ser und Ethanol gewaschen. Partikel mit einem Durchmesser ab einem Mikrometer werden in einer Zwei-Schritt-Reaktion dargestellt. Die Hälfte der TEOS-Menge wird sofort zugegeben, die andere Hälfte nach einer halben Stunde, wobei danach nochmals eine halbe Stunde gerührt wird.

Coating der sphärischen Kieselgelpartikel mit Divinylbenzol

Die Ummantelung der sphärischen Kieselgelpartikel wurde in einer radikalischen Polymerisation mit Divinylbenzol (DVB) und Dibenzoylperoxid als thermischem Starter durchgeführt. Das Molverhältnis Monomer/Initiator betrug immer 10:1. Es wurden 5 verschiedene Ansätze von 100 bis 500 mg DVB pro g Kieselgel durchgeführt. Zum Coating wird das sphärische Material in einem Kolben vorgelegt und in „Mineral Spirits“, einem Gemisch aus verschiedenen Alkanisomeren, suspendiert. Nach der Zugabe des DVB und des Radikalstarters wird unter kräftigem Rühren mit einem KPG-Rührwerk auf 100°C für etwa 12 h erhitzt. Das leicht gelbliche Material wird mit Mineral Spirits, Ethanol und Ether gewaschen und bei 50°C im Vakuumofen getrocknet.

100 mg/g Kieselgel (Micra 1.5 µm): 3 g Kieselgel, 80 ml Mineral Spirits, 300 mg (328.2 µl) DVB, 55.8 mg Dibenzoylperoxid

200 mg/g Kieselgel (Micra 1.5 µm): 3 g Kieselgel, 80 ml Mineral Spirits, 600 mg (656.5 µl) DVB, 111.7 mg Dibenzoylperoxid

300 mg/g Kieselgel (Micra 1.5 µm): 3 g Kieselgel, 80 ml Mineral Spirits, 900 mg (984.7 µl) DVB, 167.5 mg Dibenzoylperoxid

400 mg/g Kieselgel (Micra 1.5 µm): 3 g Kieselgel, 80 ml Mineral Spirits, 1200 mg (1312.9 µl) DVB, 223.3 mg Dibenzoylperoxid

500 mg/g Kieselgel (Micra 1.5 µm): 1 g Kieselgel, 80 ml Mineral Spirits, 1500 mg (1641.1 µl) DVB, 279.1 mg Dibenzoylperoxid

Selbstimmobilisierung von Polymethyloctylsiloxan (PMOS)

Das Kieselgel (Davisil) wurde im Trockenschrank bei 100°C über Nacht vorge-
trocknet. Danach wurde das Kieselgel mit 30 ml Heptan in einem Becherglas
suspendiert und 3 Stunden gerührt. Mit einer Alufolie, die einige Löcher enthält,
wurde eine lose Abdeckung erzeugt, so daß das Lösungsmittel über einen Zeitraum
von ca. 24 h langsam verdampfen konnte. So wurde etwa einen Tag nach dem ersten
Ansatz die erste ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Messung durchgeführt und mit Tag 1 in den
Spektren bezeichnet. Jeweils nach der dort angegebenen Zeit wurden neue Proben
genommen und wieder vermessen. Die Probe selbst wurde bei 20°C im Dunkeln
aufbewahrt.

Die extrahierten Proben wurden wie folgt dargestellt: Jeweils 1 g des Si(PMOS)-
Materials wurde in Heptan suspendiert und für 4 h stark gerührt und schließlich
abfiltriert und ohne zu waschen im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Danach
wurden die ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Messungen an den extrahierten Proben durchgeführt.

Darstellung der Hybridpolymere auf Basis von Methacrylat- und Vinylsystemen

Zur Synthese wurde jeweils ProntoSIL 200-3-Si verwendet. Mit einer Oberfläche von
ca. 200 m²/g Kieselgel und etwa 4 µmol/m² zugängliche OH-Gruppen ergeben sich
0.8 mmol funktionalisierbare Gruppen pro Gramm Kieselgel. Zum Einsatz kam jeweils
der dreifache Überschuß, bei 5 g Kieselgel also 5 x 3 x 0.8 mmol = 12 mmol.

1) Immobilisierung der Silane:

a) Methacryloxypropyl-trichlorosilan und -dimethylchlorosilan sowie Vinyltrichloro-
silan und Vinyldimethylchlorosilan:

5 g Kieselgel (ProntoSIL 200-3-Si) wurden bei 170°C für 4 Stunden im Vakuum
ausgeheizt, um adsorbiertes Wasser zu entfernen. Danach wurde auf 70°C abgekühlt
und belüftet. Nach der Zugabe von 20 ml Toluol wurde das jeweilige Silan in einer
Portion zugegeben. Nach 20 min Rühren wurde 1 ml Wasser zugegeben und auf 120°C
für 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde das modifizierte
Kieselgel über eine Fritte abgezogen und mit Toluol, Methanol, Methanol/Wasser 1:1,
Petrolether und Hexan gewaschen.

Methacryloxypropyltrichlorosilan: 3.14 g (2.51 ml)

Methacryloxypropyldimethylchlorosilan: 2.65 g (2.62 ml)

Vinyltrichlorosilan: 1.94 g (1.56 ml)

Vinyldimethylchlorosilan: 1.45 g (1.64 ml)

b) Methacryloxypropyltrimethoxysilan und Vinyltrimethoxysilan:

Das Kieselgel wurde bei 170°C für 4 Stunden im Vakuum ausgeheizt, um adsorbiertes Wasser zu entfernen. Danach wurde auf 70°C abgekühlt, belüftet und das Silan wurde direkt nach dem Backverfahren auf das Kieselgel getropft. Nach Erhitzen auf 120°C für 18 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen. Nach Abkühlen wurde das modifizierte Kieselgel über eine Fritte abgezogen und mit Toluol, Methanol, Methanol/Wasser 1:1, Petrolether und Hexan gewaschen.

Methacryloxypropyltrimethoxysilan: 2.98 g (2.85 ml)

Vinyltrimethoxysilan: 1.78 g (1.83 ml)

2) Polymerisation der Doppelbindungssysteme:

Die Polymerisation wurde jeweils in Suspension mit AIBN als radikalischen Kettenstarter durchgeführt. 4 g des trichloromodifizierten Kieselgels wurden in 40 ml Toluol suspendiert, danach wurden die jeweiligen Monomere und AIBN unter Rühren mit einem KPG-Rührwerk dazugegeben. Nach Kochen unter Rückfluß (120°C) über 18 h wurde das polymerisierte Kieselgel abgefrittet und mit Toluol, Methanol, Methanol/Wasser 1:1, Petrolether und Hexan gewaschen.

C₁₈VE/DVB: 5 mmol (1.48 g) C₁₈VE, 5 mmol (0.65 g, 712.2 µl) DVB und 0.5 mmol (82 mg) AIBN

C₁₈VE/TDVE: 5 mmol (1.48 g) C₁₈VE, 5 mmol (1.01 g, 1021.5 µl) TDVE und 0.5 mmol (82 mg) AIBN

C₁₈VE: 10 mmol (2.97 g) C₁₈VE und 0.5 mmol (82 mg) AIBN

Darstellung der Polysiloxane mit hohem Ordnungsgrad

Tetraethoxysilan wird in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit den verschiedenen Mengen an trifunktionellen Silanen unter starkem Rühren vermischt. Zu den Silanen wird eine zuvor hergestellte 0.27 M *n*-Hexadecylamin-Lösung in Wasser/ Ethanol (95%) 45:55 zügig zugegeben. Nach 24 h unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das gebildete Polysiloxan abgefrittet und mit Ethanol gewaschen. Das Templatmolekül *n*-Hexadecylamin wird durch Soxhletextraktion mit Ethanol (95%) während 3 Tagen aus den Polysiloxanen herausgelöst. Danach werden die erhaltenen Materialien mit Ethanol, Aceton und Ether gewaschen und an der Vakuumpumpe bei 80°C getrocknet.

C₈-Material mit *n*-Octyltrimethoxysilan:

C₈(1:9): 4.02 ml TEOS, 516.9 µl C₈-Silan + 20 ml 0.27 M *n*-Hexadecylaminlösung

C₈(1:15): 6.70 ml TEOS, 516.9 µl C₈-Silan + 32 ml 0.27 M *n*-Hexadecylaminlösung

C₈(1:19): 8.48 ml TEOS, 516.9 µl C₈-Silan + 40 ml 0.27 M *n*-Hexadecylaminlösung

C₁₂-Material mit *n*-Dodecyltriethoxysilan:

C₁₂(1:9): 4.02 ml TEOS, 760.2 µl C₁₂-Silan + 20 ml 0.27 M *n*-Hexadecylaminlösung

C₁₂(1:15): 6.70 ml TEOS, 760.2 µl C₁₂-Silan + 32 ml 0.27 M *n*-Hexadecylaminlösung

C₁₂(1:19): 8.48 ml TEOS, 760.2 µl C₁₂-Silan + 40 ml 0.27 M *n*-Hexadecylaminlösung

C₁₈-Material mit *n*-Octadecyltriethoxysilan:

C₁₈(1:9): 4.02 ml TEOS, 958.0 µl C₁₈-Silan + 20 ml 0.27 M *n*-Hexadecylaminlösung

C₁₈(1:15): 6.70 ml TEOS, 958.0 µl C₁₈-Silan + 32 ml 0.27 M *n*-Hexadecylaminlösung

C₁₈(1:19): 8.48 ml TEOS, 958.0 µl C₁₈-Silan + 40 ml 0.27 M *n*-Hexadecylaminlösung

Dabei werden jeweils soviel ml der 0.27 M *n*-Hexadecylaminlösung (Wasser/Ethanol 45:55) zugegeben, wie der Molmenge der eingesetzten Edukte entspricht. Im Falle von 1:9 Materialien werden also 1 mmol trifunktionelles Silan, 9 mmol TEOS und entsprechend 10 ml Lösung eingesetzt.

Rebinding-Experimente bei Molecular Imprinted Polymers

1) Anbindung von 9-Ethyladenin

Jeweils 300 mg des Polymers wurden in einem Erlenmeyerkolben abgewogen. Danach wurden 12 ml einer 0.1 mM 9-Ethyladenin-Lösung dazugegeben. Nach Rühren über Nacht wurde das Polymer über eine Filternutsche abgesaugt und im Exsikkator über P₂O₅ getrocknet.

2) Anbindung von markiertem Adenin: Adenin-8-¹³C(92.5%)-6-amino-¹⁵N(80%)-1-¹⁵N(20%)-9-¹⁵N(98%)

Da sich markiertes Adenin nur schlecht in Chloroform löst, wurde hier eine 0.1 mM Adenin-Lösung in Acetonitril/Kaliumphosphat 0.02 M 70:30 pH 3.5 verwendet. 100 mg des Polymers wurden mit verschiedenen Mengen der Lösung versetzt um unterschiedliche Anbindungsgrade zu erreichen. Nach Rühren über Nacht wurden die Polymere über Filternutschen abgesaugt und im Exsikkator über P₂O₅ getrocknet.

Folgende Menge an 0.1 mM Adenin-Lösung kamen zum Einsatz:

1.25 µmol Beladung /g Polymer: 1.25 ml Lösung (0.125 µmol Adenin auf 100 mg)

2.5 µmol Beladung /g Polymer: 2.5 ml Lösung (0.25 µmol Adenin auf 100 mg)

5.0 µmol Beladung /g Polymer: 5.0 ml Lösung (0.5 µmol Adenin auf 100 mg)

10.0 µmol Beladung /g Polymer: 10.0 ml Lösung (1.0 µmol Adenin auf 100 mg)

20.0 µmol Beladung /g Polymer: 20.0 ml Lösung (2.0 µmol Adenin auf 100 mg)

40.0 µmol Beladung /g Polymer: 40.0 ml Lösung (4.0 µmol Adenin auf 100 mg)

Das Rebinding mit imprinted- und blank-Polymeren wurde jeweils genau gleich durchgeführt.

Darstellung der C₃₀-modifizierten Dünnschichtchromatographie-Platten

Zur Darstellung der C₃₀-modifizierten DC-Platten wurden handelsübliche Normalphasen Merck-DC-Platten (Kieselgel 60 F₂₅₄) in einem Glasgefäß mit der Plattenoberseite nach oben in horizontaler Lage positioniert. Danach wurde die entsprechende

Menge an C₃₀-Silan (Triacontyltrichlorosilan) gerade in soviel Xylol gelöst, daß beim Eingießen dieser Mischung die gesamte Plattenoberfläche mit dem Lösungsmittel bedeckt war. Hierzu waren 80 ml Xylol erforderlich. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Rückflußkühler verschlossen und über Nacht auf 120°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die DC-Platte mit einer Pinzette aus dem Glasgefäß entfernt in einer Petrischale mit jeweils 20 ml der folgenden Lösungsmittel gewaschen: Xylol, Aceton, Ethanol, Ethanol/Wasser, Ethanol, Aceton, *n*-Pentan. Folgende Mengen an C₃₀-Silan wurden zur Synthese der unterschiedlich stark belegten DC-Platten eingesetzt:

C₃₀-100: 100 mg C₃₀-Silan in 80 ml Xylol

C₃₀-200: 200 mg C₃₀-Silan in 80 ml Xylol

C₃₀-300: 300 mg C₃₀-Silan in 80 ml Xylol

C₃₀-400: 400 mg C₃₀-Silan in 80 ml Xylol

C₃₀-500: 500 mg C₃₀-Silan in 80 ml Xylol

C₃₀-600: 600 mg C₃₀-Silan in 80 ml Xylol

10.4 Chromatographie

HPLC-Säulen:

Das modifizierte Kieselgel wurde über ein Slurry in eine 250 x 4.6 mm Stahlsäule (Bischoff, Leonberg, Deutschland) gepackt. Zum Füllen der Säulen wurde jeweils 3.2 g der stationären Phase in 27 ml Isopropanol aufgeschlämmt. Nach 10 min im Ultraschallbad wurde die homogene Suspension zügig in ein Füllrohr gegeben, an dessen unterem Ende die Säule angeschlossen war. Durch Pumpen von ca. 200 ml Isopropanol bei einem Druck von etwa 500 bar wurde die Säule gefüllt. Im Falle der nichtporösen gecoateten Kieselgelpartikel wurden 35 x 4.6 mm Stahlsäulen verwendet.

Chromatographische Bedingungen:

Die Auftrennung des SRM869a erfolgte in Acetonitril : Wasser 85 : 15 (v : v), bei einer Flußrate von 1 ml/min. Die Detektion erfolgte bei 254 nm. Jeweils 25 µl wurden eingespritzt.

Die Trennung des SRM1647c erfolgte mit folgendem Gradienten: 3 Minuten isokratisch Acetonitril : Wasser 50 : 50 (v : v), lineare Erhöhung des Acetonitrilanteils auf 100% innerhalb von 12 min, 100% Acetonitril bis zum Ende der Trennung. Die Detektion erfolgte bei 254 nm, 25 µl wurden eingespritzt und eine Flußrate von 1 ml/min wurde verwendet.

10.5 NMR-Spektroskopie

^{13}C -MAS- und ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C -MAS- sowie die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren wurden an einem Bruker ASX300 Spektrometer (Magnetfeldstärke: 7.05 T) bei einer Sendefrequenz von 75.43 MHz (^{13}C) und 300.13 MHz (^1H) sowie an einem Bruker DSX200 Spektrometer (Magnetfeldstärke: 4.7 T) bei einer Sendefrequenz von 50.29 MHz (^{13}C) und 200.13 MHz (^1H) aufgenommen. Die Protonenpulswinkel wurden mit Adamantan eingestellt. Die Hartmann-Hahn-Einstellung und die Referenzierung erfolgte mit Glycin.

^{13}C -CP/MAS-NMR-Messungen der Trennphasen am ASX300 und DSX200, $R_f = 10000\text{Hz}$, 4 mm Probenkopf, Wartezeit 1 s, Kontaktzeit 3 ms, 90° Pulssequenz 3.5 µs.

^{13}C -MAS-NMR-Messungen der Trennphasen am ASX300 und DSX200, $R_f = 10000\text{Hz}$, 7 mm Probenkopf, Wartezeit 10 s, 90° Pulssequenz 5.5 µs.

^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektroskopie

Die ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren wurden an einem Bruker ASX300 Spektrometer (Magnetfeldstärke: 7.05 T) bei Sendefrequenzen von 59.59 MHz (^{29}Si) und 300.13 MHz (^1H) aufgenommen. Rotationsfrequenzen 3500 Hz, 7 mm Probenkopf, Wartezeit 1 s, Kontaktzeit 5 ms, 90° -Pulslänge 5.5 µs. Die Einstellung der Hartmann-Hahn-Bedingung sowie die Kalibrierung erfolgt mit der Referenzsubstanz Q_8M_8 .

¹H-HR-MAS-NMR-Spektroskopie

Die ¹H-HR-MAS-NMR-Spektren wurden an einem Bruker AMX400 Spektrometer (Magnetfeldstärke: 9.4 T) bei Sendefrequenzen von 400.13 MHz (¹H) aufgenommen. Rotationsfrequenzen 4500 Hz, 4 mm Probenkopf, Wartezeit 2 s, 90°-Pulslänge 11.0 μs.

11 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche unterschiedliche stationäre Trennphasen dargestellt, mit einer Vielfalt an spektroskopischen Methoden charakterisiert und in der HPLC zur Anwendung gebracht.

So wurden rein organische Polyalkylvinylether-Phasen synthetisiert und mittels der NMR-Spektroskopie umfassend charakterisiert. Dynamikmessungen der T_1 -Relaxationszeiten zeigten, daß starre Grundgerüste, wie sie aus Polydivinylbenzol erhalten wurden, nicht unbedingt zu Trennphasen mit sehr unbeweglichen Selektoren führen. Ganz im Gegenteil dazu konnte gezeigt werden, daß eher bewegliche Quervernetzer, wie sie gerade durch die Polymerisation von Triethylenglycoldivinylether erhalten wurden, die Beweglichkeit von angebundenen Selektoren (C_{18} -Ketten) negativ beeinflussen.

Die gewonnenen Erfahrungen auf dem Gebiet rein organischer Trennphasen konnten dann bei der Synthese von sogenannten Hybridpolymeren auf diese Systeme übertragen werden. Durch Anbindung von Methacrylat- und Vinylsilanen mit endständigen Doppelbindungen konnten Systeme dargestellt werden, die eine weitere funktionelle Gruppe tragen und somit zu weiteren Modifizierungsreaktionen zur Verfügung standen. Die Verwendung von Silanen mit unterschiedlicher Funktionalität zeigte stark unterschiedliche Quervernetzungsgrade der Silaneinheiten auf der Kieselgeloberfläche. Mittels der ^{29}Si - als auch der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie konnte die deutlich größere Quervernetzung der Trichlorosilane gegenüber den Trimethoxysilanen herausgestellt werden. Über eine radikalische Polymerisation von Alkylvinyletherderivaten unter ähnlichen Bedingungen wie zur Synthese rein organischer Phasen wurden Systeme aus polymeren Netzwerken erhalten, die über den Silanspacer kovalent an die Kieselgeloberfläche angebunden sind. Bei den Alkylvinylethern handelte es sich wiederum um *n*-Butylvinylether und *n*-Octadecylvinylether, die mit den verschiedenen Quervernetzern Divinylbenzol und Triethylenglycoldivinylether an den Silansystemen polymerisiert wurden.

Ein Vergleich von NMR- und HPLC-Ergebnissen macht deutlich, wie sehr sich beide Methoden ergänzen. Nur wenn in der NMR-Spektroskopie eine gewisse Beweglichkeit und Dynamik innerhalb der stationären Phasen festgestellt werden konnte, wurden auch gute Trennergebnisse erhalten. Das wird durch einen Vergleich der Ergebnisse aus Kapitel 4 und 5.4 deutlich. Die Methacrylatphasen, die nur mit *n*-Octadecylvinylether, also ohne Quervernetzer, dargestellt wurden, zeigen in verschiedenen chromatographischen Tests die besten Trennergebnisse, was durch Dynamikmessungen an rein organischen Polyalkylvinyletherphasen bestätigt wird.

Durch Variation und Optimierung des Sol-Gel-Prozesses in ammoniakalischem Medium gelang es, sphärische Kieselgelpartikel mit sehr enger Größenverteilung und mit unterschiedlichen Durchmessern darzustellen. Verschiedene Arten der Zugabe als auch unterschiedliche Eduktverhältnisse zeigen, daß eine exakte Einstellung der Reaktionsparameter unumgänglich ist. Durch portionsweise und durch tropfenweise Zugabe des Tetraethoxysilans konnten jeweils sphärische Kieselgelpartikel erhalten werden, wobei die letztere Methode für die Darstellung größerer Partikel ab einem Micrometer besser geeignet ist.

Seit langem ist es von besonderem Interesse, eine Ummantelung solcher Kieselgelpartikel zu erreichen. Eine Vielzahl an Syntheseversuchen machte es schließlich möglich, sphärische Kieselgelteilchen mit Divinylbenzol in einer sehr uniformen Weise zu umschließen. Elektronenmikroskop-Aufnahmen beweisen das äußerst homogene und geschlossene Coating. Vielversprechende erste Trennungen auf diesen Materialien machen ihr großes Potential als stationäre Phasen in der HPLC deutlich. Sehr schnelle Trennungen mit guter Peakform werden möglich. Allerdings besteht auf diesem Gebiet noch ein großer Entwicklungsbedarf. Durch Einbringung weiterer funktioneller Gruppen während des Coating-Prozesses der Kieselgel-Partikel, wird eine neue Bandbreite an HPLC-Materialien vorstellbar. Durch anschließende Modifikationen könnten dann eine Vielzahl an Selektoren angebunden werden.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit stellte die Charakterisierung von Polysiloxan-belegten Trennphasen dar. Dabei wurden einerseits adsorptiv belegte Phasen untersucht, andererseits aber auch die Auswirkungen verschiedener Immobilisierungsarten wie Temperatur- oder Mikrowellen- und γ -Bestrahlung detektiert. Nur durch eine

exakte Auswertung einer Vielzahl an NMR-Spektren gelang es, die dabei auftretenden Prozesse zu verfolgen. Durch sukzessiv zunehmende Signale in den ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren wurde deutlich, daß eine zeitabhängige „Selbst-Immobilisierung“ der belegten Kieselgele zu einer erhöhten Stabilität solcher Phasen führt. ^{13}C -CP/MAS-Untersuchungen zeigten, daß der Einfluß von Mikrowellen- und γ -Bestrahlung auf den organischen Teil der Polysiloxane nur sehr gering ist, wobei ihr anorganischer Teil stark beeinflußt wird. Eine Temperaturbehandlung ab 120°C dagegen hat deutlichen Einfluß auf die organischen Anteile. Zudem kommt es zur Knüpfung neuer Bindungen und selbst Carboxylgruppen werden gebildet. Mit Hilfe von NMR- und IR-Untersuchungen konnte somit ein Beitrag zur Erklärung des stark veränderten Trennverhaltens von immobilisierten Polysiloxanen geleistet werden. Besonders interessant ist hierbei, daß sich Polysiloxane mit unterschiedlichen Kettenlängen verschieden verhalten. Bei der Immobilisierung von PMOS (Octylkette) kommt es zu einer großen Annäherung zwischen Polysiloxan und Kieselgel was eine Vielzahl von Bindungsknüpfungen zwischen beiden Materialien ermöglicht. Bei der Immobilisierung von PMODS (Octadecylketten) sind die langen Alkyleinheiten für eine Annäherung offenbar störend und es werden weniger Polysiloxanschleifen auf der Kieselgeloberfläche generiert.

Durch eine sehr intensive Zusammenarbeit innerhalb des Graduiertenkollegs „Chemie in Interphasen“ konnten über den Sol-Gel-Prozeß Polysiloxane mit sehr hohem Ordnungsgrad entwickelt werden. Durch Polykondensation von Tetraethoxysilan zusammen mit trifunktionellen Alkylsilanen unterschiedlicher Kettenlänge (C_8 , C_{12} , C_{18}) bei Anwesenheit von Hexadecylamin als Templatmolekül wurden neue stationäre Trennphasen für die Chromatographie dargestellt. An diesem Beispiel wird deutlich, wie wichtig eine interdisziplinäre Zusammenarbeit sein kann. Nur durch eine Kombination verschiedenster Charakterisierungsmethoden konnte ein klares Bild dieser Materialien gewonnen werden. Mittels NMR-Messungen konnte eine Strukturauflärung dieser Materialien durchgeführt werden. Dabei wurde deutlich, daß die Eduktverhältnisse nicht den Produktverhältnissen entsprechen. Je nach Kettenlänge werden mehr oder weniger Organosilane in die Polysiloxanmatrix eingebaut, wobei kürzere Ketten innerhalb der Polysiloxane mit einem höheren Anteil eingebunden

werden. Elektronenmikroskop-Aufnahmen zeigen sowohl die Struktur als auch den kristallinen Charakter der einpolymerisierten Alkylketten. Röntgendiffraktometrie-Messungen beweisen den hohen Ordnungsgrad. Die Verwendung von SRM-Testmischungen macht den mit zunehmender Kettenlänge wachsenden polymeren Charakter dieser Trennphasen deutlich und beweist deren Anwendbarkeit in der HPLC.

Die Leistungsfähigkeit der NMR-Spektroskopie konnte bei der Untersuchung von Molecular Imprinted Polymers unter Beweis gestellt werden. Durch Kontaktzeitvariationen konnte ein deutlicher Einfluß des Templatmoleküls auf die Struktur des Polymers bewiesen werden. Festkörper-NMR-Messungen mit imprinted und blank Polymeren, die mit ^{13}C angereichertem Adenin angebunden wurden, zeigen das unterschiedliche Verhalten beider Polymergruppen. Nur wenn während der Synthese der Polymere ein Templatmolekül eingepreßt wurde, kann eine spezifische Formerkennung dieses Moleküls erreicht werden. Eine starke Hochfeldverschiebung der Signale des Templatmoleküls im ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum deuten auf starke Wechselwirkungen zwischen Templatmolekül und geprägter Polymerphase hin. Mit ^1H -Suspensions-NMR-Messungen ist es gelungen, die Gegenwart von Templatmolekülen in den geprägten Phasen direkt nachzuweisen. Durch weiterführende Untersuchungen mit modernen Methoden der NMR-Spektroskopie (z.B. transfer-NOESY-NMR-Spektroskopie) kann es gelingen, die genaue Art und Stärke der Wechselwirkungsmechanismen zu bestimmen.

Als sehr anwendungsorientiert hat sich die Entwicklung von C_{30} -modifizierten Dünnschichtchromatographie-Platten herausgestellt. Bisher sind nur C_{18} -modifizierte DC-Platten im Handel erhältlich. Diese C_{18} -DC-Platten sind aber ähnlich wie C_{18} -Phasen in der HPLC für die Auftrennung von sehr langkettigen unpolaren Verbindungen wie Carotinoiden oder Tocopherolen nicht geeignet. Da sich in der HPLC für die Auftrennung dieser Verbindungsklassen die C_{30} -Phasen durchgesetzt haben, wurde diese Entwicklung erfolgreich auf DC-Platten übertragen. Testläufe mit Tocopherol-Standards beweisen die sehr hohe Formselektivität der C_{30} -modifizierten DC-Platten, die nun für sehr schnelles Screening auch unpolarer Stoffklassen zur Verfügung stehen.

12 Literaturverzeichnis

- [1] K.K. Unger, „Packings and Stationary Phases in Chromatography Techniques“ Marcel Dekker, New York, **1990**.
- [2] G. Aced, H.J. Mäckel, „Liquid Chromatography“ VCH, Weinheim, **1991**.
- [3] L.C. Sander, S.A. Wise, „Retention and Selectivity in Liquid Chromatography“ Elsevier, Amsterdam, **1995**.
- [4] L.C. Sander, K.E. Sharpless, M. Pursch, *J. Chromatogr. A* **2000**, 880, 189.
- [5] S. Strohschein, M. Pursch, H. Händel, K. Albert, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 537, 4498.
- [6] M. Dachtler, K. Kohler, K. Albert, *J. Chromatogr. B* **1998**, 720, 211.
- [7] M. Pursch, S. Strohschein, H. Händel, K. Albert, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 386.
- [8] S. Strohschein, G. Schlotterbeck, J. Richter, M. Pursch, L.-H. Tseng, H. Händel, K. Albert, *J. Chromatogr. A* **1997**, 765, 207.
- [9] R. Brindle, K. Albert, *J. Chromatogr. A* **1997**, 757, 39.
- [10] W. Wielandt, A. Ellwanger, K. Albert, E. Lindner, *J. Chromatogr. A* **1998**, 805, 71.
- [11] A. Ellwanger, R. Brindle, M. Kaiser, W. Wielandt, E. Lindner, K. Albert, *J. Chromatogr. A* **1999**, 805, 133.
- [12] A. Ellwanger, R. Brindle, K. Albert, *J. High Resol. Chromatogr.* **1997**, 20, 39.
- [13] E. Forgács, *J. Liq. Chromatogr.* **1993**, 16, 3757.
- [14] M. Hanson, B. Eray, K.K. Unger, A. Naimark, J. Schmid, K. Albert, E. Bayer, *Chromatographia* **1993**, 35, 403.
- [15] A. Kurganov, O. Kuzmenko, V.A. Danakov, B. Eray, K.K. Unger, U. Trübinger, *J. Chromatogr.* **1990**, 16, 3757.
- [16] S. Bachmann, J. Wegmann, K. Albert, *GIT Lab. J.* **2000**, Separation 1/2000, 24.
- [17] U. Bien-Vogelsang, A. Degge, H. Figge, J. Köhler, G. Schomburg, *Chromatographia*, **1984**, 19, 170.
- [18] T.A. Anazawa, I.C.S.F. Jardim, *J. Liq. Chromatogr.* **1998**, 21, 645.
- [19] T. A. Anazawa, F. Carraro, K.E. Collins, I.C.S.F. Jardim, *J. Chromatogr. A* **1995**, 697, 159.
- [20] T.A. Anazawa, I.C.S.F. Jardim, *J. Liq. Chromatogr.* **1994**, 17, 1265.
- [21] K.E. Collins, M.L.M.M. Granja, R.G. Pereira Filho, T.A. Anazawa, I.C.S.F. Jardim, *Chromatographia* **1997**, 45, 99.
- [22] L.C.F. Melo, I.C.S.F. Jardim, *J. Chromatogr. A* **1999**, 845, 423.
- [23] L.C.F. Melo, C.H. Collins, K.E. Collins, I.C.S.F. Jardim, *J. Chromatogr. A* **2000**, 869, 129.
- [24] R.B. Silva, C. H. Collins, *J. Chromatogr. A* **1999**, 845, 417.
-

-
- [25] R.B. Silva, K.E. Collins, C. H. Collins, *J. Chromatogr. A* **2000**, 869, 137.
- [26] M.C.H. da Silva, I.C.S.F. Jardim, *J. Liq. Chromatogr.* **1998**, 21, 2447.
- [27] C. Hirayama, H. Ihara, S. Nagaoka, H. Makise, *Chromatographia* **1992**, 33, 19.
- [28] J.M. Egly, J. Porath, *J. Chromatogr.* **1979**, 168, 35.
- [29] D.A. Loy, K.J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1431.
- [30] H. Engelhardt, M. Jungheim, *Chromatographia* **1990**, 29, 59.
- [31] N. Tanaka, Y. Tokuda, K. Iwaguchi, M. Araki, *J. Chromatogr.* **1982**, 239, 761.
- [32] L.C. Sander, S. A. Wise, *Anal. Chem.* **1984**, 56, 504.
- [33] L.C. Sander, J.B. Callis, L.R. Field, *Anal. Chem.* **1983**, 55, 1068.
- [34] M. Ho, J.E. Pemberton, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 2613.
- [35] C.H. Lochmüller, S.F. Marshall, D.R. Widder, *Anal. Chem.* **1980**, 52, 19.
- [36] S.C. Rutan, J.M. Harris, *J. Chromatogr. A* **1993**, 656, 197.
- [37] B. Pfeleiderer, K. Albert, K.D. Lork, K.K. Unger, H. Brückner, E. Bayer, *Angew. Chem* **1989**, 101, 336.
- [38] J. Schmid, K. Albert, E. Bayer, *J. Chromatogr. A* **1995**, 694, 333.
- [39] M. Pursch, L.C. Sander, K. Albert, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 4107.
- [40] K. Albert, A. Ellwanger, M. Dachtler, T. Lacker, S. Strohschein, J. Wegmann, M. Pursch, M. Raitza, „Fundamentals and Applied Aspects of Chemically Modified Surfaces“ (Hrsg.: J. Blitz, C. Little), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1999**, Vol. 7, 111.
- [41] R. Brindle, M. Pursch, K. Albert, *Solid-State Nucl. Magn. Reson.* **1996**, 6, 251.
- [42] M. Raitza, J. Wegmann, S. Bachmann, K. Albert, *Angew. Chem* **2000**, 112, 3629; *Angew. Chem.Int. Ed.* **2000**, 39, 3486.
- [43] C.A. Five, „Solid State NMR for Chemists“, C.F.C. Press Ontario, **1983**.
- [44] B. Wrackmeyer, *Chemie in unserer Zeit* **1988**, 22, 100.
- [45] H. O. Kalinowski, A. Lang, M. Heinrich, B. Ruch, *GIT Lab. J.* **1990**, 266.
- [46] E.R. Andrew, A. Brandbury, R.G. Eades, *Nature* **1959**, 183, 1802.
- [47] S.R. Hartmann, E.L. Hahn, *Phys. Rev.* **1962**, 128, 2042.
- [48] A. Pines, M.G. Gibby, J.S. Waught, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 1776.
- [49] G.E. Maciel, D.W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7606.
- [50] D.W. Sindorf, G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1848.
- [51] K. Albert, E. Bayer, *J. Chromatogr.* **1991**, 544, 345.
- [52] G. Engelhardt, D. Michel, „High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolithes“ John Wiley and Sons, Chichester, **1987**.
- [53] R.P.W Scott, P. Kucera, *J. Chromatogr.* **1977**, 142, 213.
- [54] M. Olson, L.C. Sander, S.A. Wise, *J. Chromatogr.* **1991**, 537, 73.
-

-
- [55] M. Verzele, C. Dewaele, *J. Chromatogr.* **1981**, 217, 399.
- [56] H. Engelhardt, H. Müller, *J. Chromatogr.* **1981**, 218, 395.
- [57] P.C.Sadek, P.W. Carr, *J. Chromatogr. Sci.* **1983**, 21, 314.
- [58] M. Verzele, C. Dewaele, *Chromatographia* **1984**, 18, 84.
- [59] T.Daldrup, B. Kardel, *Chromatographia* **1984**, 18, 81.
- [60] C.T. Mant, R.S. Hodges, *Chromatographia* **1987**, 24, 805.
- [61] M.J. Walters, *J. Ass. Off. Anal. Chem.* **1987**, 70, 465.
- [62] T. Welsch, H.S. Frank, H. Zwanziger, S. Liebisch, W. Engewald, *Chromatographia* **1985**, 19, 457.
- [63] L.C. Sander, *J. Chromatogr. Sci.* **1988**, 26, 380.
- [64] L.C. Sander, M. Pursch, S.A. Wise, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 4821.
- [65] L.C. Sander, R.M. Parris, S.A. Wise, P. Garrigues, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 2589.
- [66] L.C. Sander, K.E. Sharpless, N.E. Craft, S.A. Wise, *Anal. Chem.* **1994**, 67, 2004.
- [67] L.C. Sander, S.A. Wise, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 3284.
- [68] Certificate of Analysis 869a Column Selectivity Test Mixture for Liquid Chromatography, Office of Standard Reference Materials, NIST, Gaithersburg, MD, USA, **1998**.
- [69] Certificate of Analysis 1647c Priority Pollutant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Office of Standard Reference Materials, NIST, Gaithersburg, MD, USA, **1996**.
- [70] EPA Test method, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons-Method 610, U.S. Environmental Monitoring and Support Laboratory: Cincinnati, OH, USA, **1982**.
- [71] R.K. Gilpin, M.F. Burke, *Anal. Chem.* **1973**, 45, 1383.
- [72] N. Tanaka, *Kagaku no Ryoiki* **1983**, 37, 33.
- [73] K. Kimata, K. Iwagucji, S. Onishi, K. Jinno, R. Eksteen, K. Hosoya, M. Araki, N. Tanaka, *J. Chromatogr. Sci.* **1989**, 27, 721.
- [74] H. Engelhardt, H. Löw, W. Engelhardt, H. Mauß, *Chromatographia* **1989**, 27, 535.
- [75] C. Hirayama, H. Ihara, S. Nagaoka, H. Makise, *Chromatographia* **1992**, 33, 19.
- [76] S. Bachmann, C. Hellriegel, J. Wegmann, H. Händel, K. Albert, *Solid. Nucl. Magn. Reson.* **2000**, 17, 39.
- [77] W.L. Fitch, G. Detre, C.P. Holmes, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7955.
- [78] P.A. Keifer, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1558.
- [79] S.K. Sakar, R.S. Garigipati, J.L. Adams, P.A. Keifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2305.
- [80] M. Pursch, G. Schlotterbeck, L.-H. Tseng, K. Albert, W. Rapp, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3034; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 2869.
- [81] M. Pursch, L.C. Sander, K. Albert, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 733A.
- [82] B. Pfeleiderer, K. Albert, K.D. Lork, K.K. unger, H. Brückner, E. Bayer, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 336.
-

-
- [83] W.P. Hsu, R. Yu, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 156, 56.
- [84] B.E. Yoldas, T.W. O'Keefe, *Applied Optics* **1979**, 18, 3133.
- [85] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid. Interface Sci.* **1968**, 26, 62.
- [86] M. Pursch, A. Jäger, T. Schneller, R. Brindle, K. Albert, E. Lindner, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1245.
- [87] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33.
- [88] F. Corcos, E. Bourgeat-Lami, C. Nocat, J. Lang, *Colloid Polym. Sci.* **1999**, 277, 1142.
- [89] E. Bourgeat-Lami, J. Lang, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 197, 293.
- [90] E. Bourgeat-Lami, J. Lang, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 210, 281.
- [91] R. Partch, S. Brown, *J. Adhes.* **1998**, 67, 259.
- [92] Q. Liu, W. Shi, F. Babonneau, L.V. Interrante, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2434.
- [93] E. Bourgeat-Lami, P. Espiard, A. Guyot, C. Gauthier, L. David, G. Vigier, *Angew. Makromol. Chem.* **1996**, 242, 105.
- [94] R.E. Murphy, M.R. Schure, J.P. Foley, *J. Chromatogr. A* **1998**, 824, 181.
- [95] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [96] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.Z. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [97] T. Ishikawa, M. Matsuda, A. Yasukawa, K. Kondori, S. Inagaki, T. Fukushima, S. Kondo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 1985.
- [98] Kimura, K. Kuroda, Y. Sugahara, K. Kuroda, *J. Porous. Mater.* **1998**, 5, 127.
- [99] R. Anwender, C. Palm, J. Stelzer, O. Groeger, G. Engelhardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 117, 135.
- [100] X.S. Zhao, G.Q. Lu, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1556.
- [101] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **1994**, 18, 1007.
- [102] U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010.
- [103] D.A. Loy, G.M. Jamison, B.M. Baugher, S.A. Mayers, R.A. Assink, K.J. Shea, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 656.
- [104] S.L. Burkett, S.D. Sims, S. Mann, *Chem. Commun.* **1996**, 1367.
- [105] S.D. Sims, S.L. Burkett, S. Mann, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, 431, 77.
- [106] D.J. Macquarrie, *Chem. Commun.* **1996**, 1961.
- [107] Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1147.
- [108] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 269, 865.
- [109] M. Capka, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* **1977**, 7, 347.
- [110] R.A. Mariuzza, S.E.V. Philips, R.J. Poljak, *Annu. Rev. Biophys. Chem.* **1987**, 16, 139.
-

- [111] B. Sellergren, K.J. Shea, *J. Chromatogr. A* **1995**, 690, 29.
- [112] B. Sellergren, M. Lepistö, K. Mosbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5853.
- [113] C. Dauwe, B. Sellergren, *J. Chromatogr. A* **1996**, 753, 191.
- [114] M. Lübke, M.J. Whitcombe, E.N. Vulfson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13342.
- [115] B. Sellergren, *J. Chromatogr. A* **1994**, 673, 133.
- [116] B. Sellergren, A. Swietlow, T. Arnebrant, K. Unger, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 402.
- [117] B. Sellergren, L. Andersson, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3381.
- [118] T. Takeuchi, D. Fukuma, J. Matsui, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 285.
- [119] F. Lanza, B. Sellergren, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 2092.
- [120] B. Sellergren, *Trends Anal. Chem.* **1999**, 18, 164.
- [121] G. Wulff, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1958; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1812.
- [122] R.A. Bartsch, M. Maeda, *ACS Symp. Ser.* **1998**, 703.
- [123] G. Lancelot, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7037.
- [124] M. Mehring, „High Resolution NMR Spectroscopy in Solids“ Vol. 11 (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer-Verlag, Berlin, **1976**, 135.
- [125] K.J. Shea, D.Y. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4109.
- [126] J. Gottwald, D.E. Demco, R. Graf, H.W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 314.
- [127] M. Feike, R. Graf, I. Schnell, C. Jäger, H.W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9631.
- [128] R. Graf, D.E. Demco, J. Gottwald, S. Hafner, H.W. Spiess, *J. Chem. Phys. Lett.* **1996**, 106, 885.
- [129] W. Sommer, J. Gottwald, D.E. Demco, S. Hafner, H.W. Spiess, *J. Magn. Reson. A* **1995**, 112, 131.
- [130] J. Gottwald, *Dissertation*, Universität Mainz **1996**, Akademischer Verlag München, Band 3.
- [131] R. Graf, *Dissertation*, Universität Mainz **1997**, Shaker Verlag Aachen.
- [132] R. Freeman, *Spin Choreography*, Spektrum Academic Publishers: Oxford, **1997**.
- [133] C. LeCocq, J.Y. Lallemand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 119, 150.
- [134] F.K. Pei, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **1982**, 48, 318.
- [135] H.J. Jakobson, O.W. Sorensen, W.S. Brey, P. Kanya, *J. Magn. Reson.* **1982**, 48, 328.
- [136] A. Bielecki, A.C. Kolbert, M.H. Levitt, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 155, 341.
- [137] M.H. Levitt, A.C. Kolbert, A. Bielecki, D.J. Ruben, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1993**, 2, 151.
- [138] A. Lesage, S. Steuernagel, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7095.
- [139] J. Wegmann, S. Bachmann, H. Händel, C. Tröltzsch, K. Albert, *J. Chromatogr. A* **2000**, 883, 27.
- [140] K. Albert, T. Lacker, M. Raitza, M. Pursch, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 809; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 777.
-