

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Calixarene - Eigenschaften und Anwendungen in der Analytik .....</b>	<b>3</b>
2.1	Überblick .....	3
2.2	Konformative Eigenschaften der Calix[n]arene .....	3
2.2.1	Calix[4]aren .....	5
2.2.2	Calix[5]aren .....	7
2.2.3	Calix[6]aren .....	9
2.2.4	Calix[8]aren .....	11
2.3	Anwendungen der Calixarene in der analytischen Chemie .....	13
<b>3</b>	<b>Retentionsmechanismen in der Reversed Phase-HPLC .....</b>	<b>15</b>
3.1	Überblick .....	15
3.2	Modell der solvophoben Adsorption in der Reversed Phase-HPLC .....	15
3.3	Stationärphasen mit Reversed Phase-Eigenschaften .....	16
3.3.1	RP 18-Phasen .....	16
3.3.2	Cyclodextrin-Phasen .....	17
3.3.3	Calixaren-Phasen .....	19
<b>4</b>	<b>Synthesen der Calix[n]aren-Stationärphasen .....</b>	<b>23</b>
4.1	Überblick .....	23
4.2	Materialien und Methoden .....	23
4.2.1	Materialien .....	23
4.2.2	Methoden .....	23
4.3	Synthesen der <i>p-tert</i> -Butylcalixaren-Derivate .....	25
4.3.1	Synthese der <i>p-tert</i> -Butylcalix[n]arene (n = 4, 8), [n] <sub>I</sub> .....	25
4.3.2	Synthese der <i>p-tert</i> -Butylcalix[n]arenacetate (n = 4, 5, 6, 8), [n] <sub>II</sub> .....	27
4.3.3	Synthese der <i>p-tert</i> -Butylcalix[n]arenessigsäuren (n = 4, 5, 6, 8), [n] <sub>III</sub> .....	28
4.3.4	Synthese von <i>p-tert</i> -Butylphenoxyessigsäureethylester, [1] <sub>II</sub> .....	29
4.3.5	Synthese der <i>p-tert</i> -Butylphenoxyessigsäure, [1] <sub>III</sub> .....	30
4.4	Immobilisierung der Calixarene an Kieselgel .....	30
<b>5</b>	<b>Charakterisierung der Calixaren-Stationärphasen .....</b>	<b>32</b>
5.1	Überblick .....	32
5.2	Adsorptionsmessungen .....	32
5.3	Elementaranalyse .....	35
5.4	Festkörper-NMR-Spektroskopie .....	37
5.4.1	<sup>29</sup> Si CP/MAS NMR-Spektroskopie .....	37
5.4.2	<sup>13</sup> C CP/MAS NMR-Spektroskopie .....	40
5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Charakterisierung der Calixaren-Stationärphasen .....	42

---

<b>6</b>	<b>Anwendungen der Calix[n]aren-Stationärphasen in der HPLC .....</b>	<b>43</b>
6.1	Überblick.....	43
6.2	Definitionen chromatographischer Kenngrößen.....	43
6.3	HPLC von Stereoisomeren.....	45
6.3.1	<i>cis/trans</i> -Isomere prolinhaltiger Dipeptide .....	45
6.3.1.1	L-Ala-L-Pro.....	48
6.3.1.2	L-Phe-L-Pro .....	50
6.3.1.3	L-Ile-L-Pro .....	53
6.3.1.4	Nachweis der Retentionsreihenfolge der <i>cis/trans</i> -Isomere von L-Phe-L-Pro mittels <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie.....	54
6.3.1.5	Einfluß verschiedener Parameter auf die HPLC der <i>cis/trans</i> -Isomere ..	56
6.3.2.	<i>cis/trans</i> -Isomere prolinhaltiger Tetra- und Pentapeptide.....	59
6.3.3	17 $\alpha$ - und 17 $\beta$ -Östradiol .....	60
6.4	HPLC von Positionsisomeren .....	62
6.4.1	Nitroaniline .....	63
6.4.2	Dihydroxybenzene.....	64
6.4.3	Kresole und andere disubstituierte Aromaten .....	66
6.4.4	Uracil und methylierte Uracil-Derivate .....	66
6.5	HPLC von Lipiden.....	69
6.6	HPLC von Buckminsterfullerenen .....	73
6.6.1	C <sub>60</sub> /C <sub>70</sub> -Trennungen an [n]Aren Si 100.....	74
6.6.2	C <sub>60</sub> /C <sub>70</sub> -Trennungen an [n]Aren Si 300.....	75
6.7	Zusammenfassung der HPLC-Ergebnisse.....	77
<b>7</b>	<b>Moleküldynamik-Simulationen von Calix[n]arenen mit Dipeptiden des Typs L-Xaa-L-Pro (Xaa = Ala, Ile, Pro).....</b>	<b>79</b>
7.1	Überblick.....	79
7.2	Grundlagen der Moleküldynamik-Simulationen .....	79
7.3	Komplexierung mit <i>cis/trans</i> -Isomeren prolinhaltiger Dipeptide .....	81
7.3.1	<i>p-tert</i> -Butylcalix[4]arentetraessigsäuremethylester .....	83
7.3.2	<i>p-tert</i> -Butylcalix[5]arenpentaessigsäuremethylester .....	88
7.3.3	<i>p-tert</i> -Butylcalix[6]arenhexaessigsäuremethylester .....	92
7.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Moleküldynamik -Simulationen	97
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>99</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>102</b>
<b>10</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>117</b>

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

$\alpha$	relative Trennfaktor
$\alpha_{\text{exp}}$	Oberflächenkonzentration der Stationärphasen
Å	Angström-Einheit ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ )
ACN	Acetonitril
AcOH	Essigsäure
Ala	Alanin
Ar	Argon
BET	BRUNAUER, EMMETT, TELLER
BJH	BRUNAUER, JOYNER, HALENDA
$\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	Bromessigsäureethylester
C4	<i>p</i> -tert-Butylcalix[4]arentetraessigsäuremethylester
C5	<i>p</i> -tert-Butylcalix[5]arenpentaessigsäuremethylester
C6	<i>p</i> -tert-Butylcalix[6]arenhexaessigsäuremethylester
CD	Cyclodextrin
$\text{CDCl}_3$	deutertes Chloroform
$\text{CD}_3\text{CN}$	deutertes Acetonitril
$\text{CD}_3\text{OD}$	deutertes Methanol
$\text{CHCl}_3$	Chloroform
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Methylenchlorid
$\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	Chloressigsäureethylester
CP	Cross Polarization
CSD	Cambridge Struktur-Datenbank
$\text{Cs}^+$	Cesium-Ion
$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	Cesiumcarbonat
CT	Charge-Transfer
$\bar{d}_p$	mittlerer Porendurchmesser
$\text{d}v_p/\text{d}d_p$	Porengrößenverteilung
$\text{D}_2\text{O}$	deutertes Wasser
Da	Damköhler-Zahl
DSC	Differential scanning calorimetry
EIS	electrolyte insulator semiconductor
ESI	Elektronenstoßionisation
EtOH	Ethanol
Fp.	Schmelzpunkt
FTIR	Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie
h	Stunden

H <sub>2</sub> O	Wasser
HCl	Salzsäure
HMB	Hexamethylbenzen
<sup>1</sup> H-NMR	Protonen-Kernmagnetische Resonanz
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
Ile	Isoleucin
ISFET	ionenselektive Feldeffekttransistoren
<i>k</i>	Retentionsfaktor (Kapazitätsfaktor)
K <sup>+</sup>	Kalium-Ion
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kaliumcarbonat
KBr	Kaliumbromid
KI	Kaliumjodid
KOH	Kaliumhydroxid
MAS	Magnetic Angle Spinning
MD	Moleküldynamik
MeOH	Methanol
MLU	Martin-Luther-Universität
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
N	Bodenzahl
Na <sup>+</sup>	Natrium-Ion
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natriumcarbonat
NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natronlauge
PE	Petrolether
Phe	Phenylalanin
Rb <sup>+</sup>	Rubidium-Ion
RMS	Root Mean Square
RP	Reversed Phase
R <sub>s</sub>	Peak-Auflösung
RT	Raumtemperatur
<i>s</i>	spezifische Oberfläche
SAW	Surface-acoustic-wave
<i>t</i>	Schichtdicke
THF	Tetrahydrofuran
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
TMS	Tetramethylsilan
WW	Wechselwirkungen

$w$	Basisbreite eines Peaks in Minuten
$v_p$	spezifisches Porenvolumen
$vdW$	van-der-Waals
$ZrO_2$	Zirkoniumoxid
$\Delta G^\ddagger$	Energiebarriere der Ringinversion
$\Delta H_{\text{Komplex}}$	Komplexbildungsenergie
$\omega$	Torsionswinkel