

5 Charakterisierung der Calixaren-Stationärphasen

5.1 Überblick

Zur Charakterisierung der Stationärphasen wurden folgende analytische Untersuchungen durchgeführt: Adsorptionsmessungen, Elementaranalyse und Festkörper-NMR-Spektroskopie. In den Abschnitten 5.2 und 5.3 werden die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen und der Elementaranalyse dargestellt. Die Ergebnisse der Festkörper-NMR-Untersuchungen werden im Abschnitt 5.4 diskutiert. Im Abschnitt 5.5 wird eine Zusammenfassung der Ergebnisse zur Charakterisierung der Calixaren-Kieselgele gegeben, die eine Bewertung hinsichtlich chromatographischer Eigenschaften ermöglicht.

5.2 Adsorptionsmessungen

Die große innere Oberfläche poröser Kieselgele ist die Ursache für das hervorragende Adsorptionsvermögen von gelösten Stoffen und Gasen. Die Hohlraumstruktur der Poren, an denen die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge stattfinden, spielt dabei eine entscheidende Rolle. So bestimmt die Öffnung der Poren die Geschwindigkeit des Stofftransportes an die aktiven Zentren der Oberfläche. Die Hohlraumstruktur wird - unabhängig von der chemischen Zusammensetzung - durch folgende Parameter charakterisiert (UNGER, 1990):

- geometrische Ausdehnung der Porenwandflächen pro Gramm Adsorbens (z.B. Kieselgel) = *spezifische Oberfläche* s (m^2/g),
- Gesamtvolumen der Poren pro Gramm Adsorbens = *spezifisches Porenvolumen* v_p (ml (flüssiges Adsorptiv)/g),
- *mittlerer Porendurchmesser* \bar{d}_p (Å),
- Verteilungsfunktion $dv_p/dd_p = f(\bar{d}_p) = \text{Porengrößenverteilung}$.

Werte für diese Parameter erhält man aus Adsorptionsmessungen. Die spezifische Oberfläche s , das spezifische Porenvolumen v_p , der mittlere Porendurchmesser \bar{d}_p (bis 400 Å) und die Porengrößenverteilung dv_p/dd_p lassen sich aus Gasadsorptionsmessungen bestimmen. Bei Gasadsorptionsmessungen werden als Adsorptiv hauptsächlich Stickstoff, daneben seltener Argon und andere Edelgase sowie Kohlenwasserstoffe verwendet. Das Ergebnis ist eine Adsorptionsisotherme, die den adsorbierten Betrag des

jeweiligen Gases x_a (mol pro Gramm Adsorbens) als Funktion des Druckverhältnisses p/p_0 im Bereich von $0 < p/p_0 \leq 1$ wiedergibt (p = Dampfdruck des Adsorptivs bei der Adsorption, p_0 = Sättigungsdampfdruck des reinen flüssigen Adsorptivs).

Durch Oberflächenreaktionen an Kieselgelen können die Parameter der Hohlraumstruktur beeinflusst werden. Folgende Veränderungen sind möglich (UNGER, 1972):

- eine spezifische Gewichtszunahme gegenüber dem Ausgangsmaterial, wodurch die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen um einen entsprechenden Betrag korrigiert werden müssen,
- eine Änderung der Polarität der Oberfläche,
- eine Abnahme des mittleren Porendurchmessers um $\Delta \bar{d}_p = 2t$, da durch Oberflächenreaktionen eine Schicht der Dicke t auf die ursprüngliche Oberfläche gebracht wird, was gleichzeitig zu einer Abnahme der spezifischen Oberfläche s und des spezifischen Porenvolumens v_p führen kann.

Entsprechend einer Einteilung in makro- (Porenweite $> 500 \text{ \AA}$), meso- (Porenweite von $20 - 500 \text{ \AA}$) und mikroporöse Kieselgele (Porenweite $< 20 \text{ \AA}$) werden ihre Parameter durch Oberflächenreaktionen unterschiedlich beeinflusst (GREGG and SING, 1991). Während die Eigenschaften makroporöser Kieselgele relativ unbeeinflusst bleiben, nehmen die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen und der mittlere Porendurchmesser mesoporöse Kieselgele um einen spezifischen Betrag ab (UNGER, 1972). Bei mikroporösen Kieselgelen führen Oberflächenreaktionen zu einem völligen Verstopfen der Poren, da die Größe der reagierenden Moleküle in der Größenordnung des Porendurchmessers liegt.

Die in dieser Arbeit verwendeten Kieselgele haben eine Porenweite von 100 bzw. 300 \AA und lassen sich den mesoporösen Adsorbentien zuordnen. In Tab. 2 sind die Parameter der Hohlraumstrukturen für die nativen und Calixaren-Kieselgele zusammengefaßt (s_{BET} ist die spezifische Oberfläche nach der BET-Methode (BRUNAUER et al., 1938)).

Tab. 2: Strukturparameter der nativen und Calixaren-Kieselgele

Kieselgel	s_{BET} (m ² /g)	v_p (ml/g)	\bar{d}_p (Å)
Si 100	321	1,5	140
[1]Aren Si 100	302	1,2	120
[4]Aren Si 100	369	1,2	110
[5]Aren Si 100	383	1,1	120
[6]Aren Si 100	406	1,0	100
[8]Aren Si 100	407	1,1	100

Kieselgel	s_{BET} (m ² /g)	v_{p} (ml/g)	\bar{d}_{p} (Å)
Si 300	179	0,7	380
[4]Aren Si 300	290	1,0	200
[5]Aren Si 300	229	0,7	330
[6]Aren Si 300	225	0,5	300
[8]Aren Si 300	195	0,7	320

Wie die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen zeigen, liegen die Werte der spezifischen Oberflächen in dem für mesoporöse Kieselgele zu erwartenden Bereich von 10 bis 500 m²/g (UNGER, 1972), wobei die 100 Å Materialien eine größere spezifische Oberfläche (302 bis 407 m²/g) als die 300 Å Materialien (195 bis 290 m²/g) aufweisen. Im Gegensatz zu der eingangs getroffenen Aussage, daß die spezifische Oberfläche durch Oberflächenreaktion abnimmt, wurde - mit Ausnahme von [1]Aren Si 100 - eine Zunahme festgestellt. Eine ungleichmäßige Belegung der Kieselgeloberfläche mit den voluminösen Calixarenen und eine dadurch bedingte Vergrößerung der Oberfläche erklären diese Beobachtung. Durch die kovalente Bindung der Calixarene werden zusätzliche Oberflächen (ähnlich wie Noppen) gebildet, die eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche zur Folge haben. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche für [1]Aren Si 100 läßt sich dagegen auf eine dichte (homogene) Belegung mit dem *p-tert*-Butylphenol-Derivat zurückführen. Dies wird durch eine hohe Oberflächenkonzentration α_{exp} von 1,3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ bestätigt (s. Tab. 3). Eine weitere Besonderheit weist das [4]Aren Si 300 Kieselgel auf. Es zeichnet sich im Vergleich zu den anderen [n]Aren Si 300 Kieselgelen durch eine bedeutend höhere spezifische Oberfläche, ein größeres Porenvolumen und einen geringeren mittleren Porendurchmesser aus. Zudem ist dieses Material durch eine relativ hohe Oberflächenkonzentration von 0,9 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (s. Tab. 3) gekennzeichnet, die möglicherweise die Ursache für die stark abweichenden Parameter ist. Der Verlauf der Adsorptionsisotherme von [4]Aren Si 300 weist andererseits keine Besonderheiten auf, die auf eine Zerstörung der Kieselgelstruktur deuten könnte.

Die Werte der spezifischen Porenvolumina und der mittleren Porendurchmesser der Calixaren-Kieselgele nehmen im Vergleich zu den nativen Kieselgelen (Si 100 und Si 300) erwartungsgemäß ab.

Die Porengrößenverteilungen sind in den Abb. 10 und 11 dargestellt. Dabei sind die Porengrößenverteilungen der [n]Aren Si 100 Kieselgele (Abb. 10) annähernd gleich, wobei die Maxima aufgrund der Derivatisierung der Kieselgele zu kleineren Porengrößen verschoben sind.

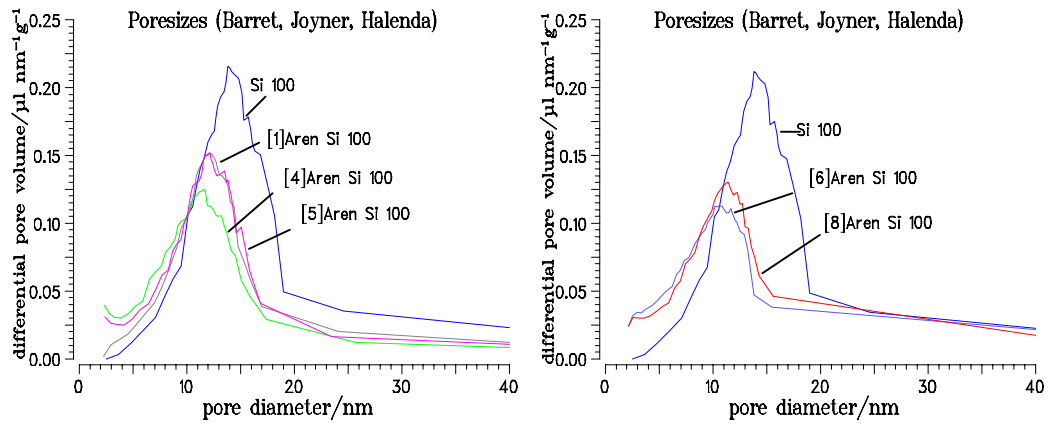


Abb. 10: Differentielle Porengrößenverteilung für [n]Aren Si 100 und natives Si 100 Kieselgel

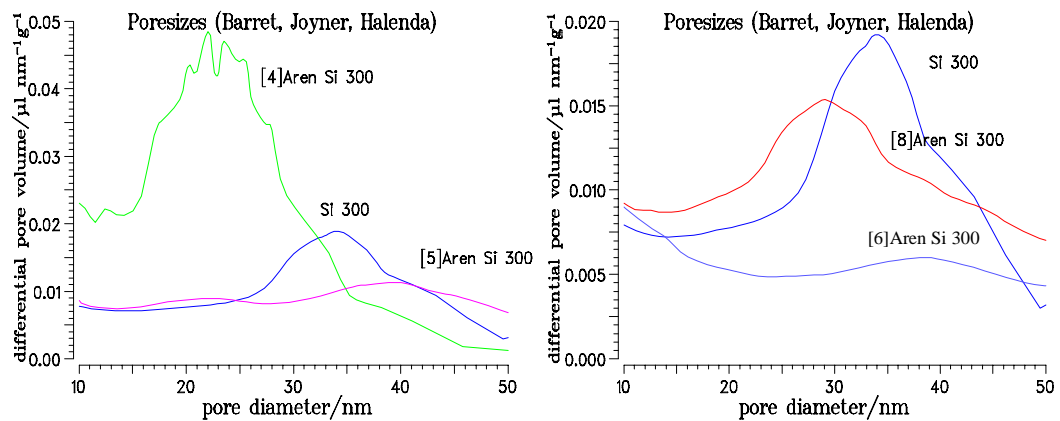


Abb. 11: Differentielle Porengrößenverteilung für [n]Aren Si 300 und natives Si 300 Kieselgel

Die Porengrößenverteilung der [n]Aren Si 300 Kieselgele sind bis auf [4]Aren Si 300, dessen durchschnittlicher Porendurchmesser etwa zwischen 200 und 250 nm liegt, ebenfalls annähernd gleich. Im Vergleich zu den [n]Aren Si 100 Kieselgelen ist jedoch eine breitere Verteilung der Porengrößen zu erkennen.

5.3 Elementaranalyse

In Tab. 3 sind die Elementgehalte (C- und H-Gehalt) sowie die Oberflächenkonzentrationen α_{exp} der Calixaren-Kieselgele zusammengefasst.

Tab. 3: C- und H-Gehalte sowie Oberflächenkonzentrationen der Calixaren-Kieselgele

Calixaren-Kieselgele	Elementgehalte [%]		α_{exp} [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]
	C	H	
[1]Aren Si 100	8,7	1,6	1,30
[4]Aren Si 100	11,0	1,9	0,39
[5]Aren Si 100	9,4	1,1	0,27
[6]Aren Si 100	15,6	2,7	0,37
[8]Aren Si 100	13,2	2,3	0,23
[4]Aren Si 300	14,2	2,1	0,90
[5]Aren Si 300	10,6	1,8	0,54
[6]Aren Si 300	13,4	2,1	0,58
[8]Aren Si 300	9,1	1,6	0,39

Die Kohlenstoffgehalte der Calixaren-Phasen weichen nur geringfügig voneinander ab. Sie liegen zwischen 9 und 15 %. Eine heterogene Kieselgeloberfläche, d.h. eine unterschiedliche Reaktivität der Silanol-Gruppen des Ausgangskieselgels, sowie die unterschiedliche Reaktivität der verschiedenen Calix[n]arenester-Derivate führen zu einer geringfügigen Abweichungen der C-Gehalte. Die Werte liegen jedoch in einem für derivatisierte Kieselgele üblichen Bereich (GILPIN et al., 1975; UNGER, 1979). Zudem ist die chemische Modifizierung poröser Adsorbentien stark von der „Reinheit“ der Oberfläche abhängig. Oft sind Spuren von adsorbiertem Wasser oder Sauerstoff vorhanden, da die Proben nur im Hochvakuum und nicht im Ultrahochvakuum bei höheren Temperaturen ausgeheizt werden. Es liegen folglich vor der Reaktion keine - im physikalisch-chemischen Sinn - reinen Oberflächen vor (UNGER, 1972).

Ein weiterer Parameter zur Charakterisierung derivatisierter Kieselgele stellt die *Oberflächenkonzentration* α_{exp} dar. Sie gibt an, wieviel mol einer gebundenen Substanz sich pro m^2 Adsorbens befinden und läßt sich aus der Masse m der funktionellen Gruppe (Gramm pro Gramm Kieselgel), der molaren Masse der funktionellen Gruppe M (g/mol) und der spezifischen Oberfläche des Ausgangsmaterials s_{BET} (m^2/g) bestimmen (UNGER et al., 1976):

$$\alpha_{\text{exp}} = \frac{m}{M \times s_{\text{BET}}} \quad [\mu\text{mol}/\text{m}^2]. \quad \text{Gl. 1}$$

Die Oberflächenkonzentrationen der [n]Aren-Kieselgele sind in Tab. 3 aufgeführt. Vor allem [1]Aren Si 100 (die *p-tert*-Butylphenol-Phase) weist im Vergleich zu den anderen Calixaren-Kieselgelen einen hohen Derivatisierungsgrad von $1,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ auf, was durch die planare Gestalt des *p-tert*-Butylphenols verursacht wird, dessen Platzbedarf auf gleicher Kieselgeloberfläche kleiner ist als der eines Calixarens.

UNGER und Mitarbeiter (1976) konnten bei Untersuchungen von Phenyl- und Alkyl-Phasen ähnliche Befunde feststellen. Während die Oberflächenkonzentrationen innerhalb der Gruppe der Alkyl-Phasen ($R = C_4$ bis C_{18}) und der Phenyl-Phasen (mono-, bi- und tri-Phenyl) nur geringfügig verschieden waren, traten hingegen zwischen Alkyl- und Phenyl-Phasen deutliche Unterschiede auf. Die Oberflächenkonzentrationen der Phenyl-Phasen sind dabei wesentlich kleiner als die der Alkyl-Phasen, was ebenfalls auf einen größeren Platzbedarf der Phenylmoleküle zurückgeführt wurde.

5.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie hat sich zu einer leistungsfähigen Methode bei der Charakterisierung physikochemischer Eigenschaften von Kieselgeloberflächen entwickelt (VÖLKEL, 1988). Es lassen sich organische Verbindungen auf Kieselgeloberflächen identifizieren oder funktionelle Aspekte wie z.B. die Verknüpfung von Siliciumatomen untersuchen. Die notwendige spektrale Auflösung von Feststoffen wird durch die Rotation der Probe um den „magischen“ Winkel von $54,7^\circ$ (MAS: Magic Angle Spinning) erreicht. Eine wesentliche Verbesserung der Empfindlichkeit wurde durch Kreuzpolarisation (CP: Cross Polarization) möglich, wodurch sich die Festkörper-NMR-Spektroskopie zu einer selektiven Methode bei der Charakterisierung von Oberflächen entwickelte (ELLINGSEN and RESING, 1980). Während mit Hilfe der ^{29}Si CP/MAS NMR Informationen über die Beschaffenheit der Kieselgeloberfläche erhältlich sind, lassen sich anhand der ^{13}C CP/MAS NMR-Spektroskopie Strukturen der an Kieselgeloberflächen gebundenen polyfunktionellen Silane untersuchen.

5.4.1 ^{29}Si CP/MAS NMR-Spektroskopie

Die ^{29}Si CP/MAS NMR-Spektren der [n]Aren Si 100 und [n]Aren Si 300 Kieselgele sind in den Abb. 12 und 13 dargestellt. Die Spektren weisen zwei Gruppen von Peaks auf, wobei sich die eine Gruppe im Bereich von -90 bis -110 ppm und die andere im Bereich von -47 bis -65 ppm befindet. Im Bereich von -90 bis -110 ppm liegen die Resonanzen der Siliciumatome, die sich an der Kieselgeloberfläche befinden (Abb. A1). Man unterscheidet zwischen Silandiolen [-90 ppm, $\text{Si}(\text{OH})_2$, Q^2], Silanolen [-100 ppm, SiOH , Q^3] und Siloxan-Gruppen [-110 ppm, Si-O-Si , Q^4] (MACIEL and SINDORF, 1980). Da

durch Kreuzpolarisation jedoch nur Kerne detektiert werden können, denen Protonen benachbart sind (bis etwa 4 Bindungslängen entfernt) (SINDORF and MACIEL, 1983a, b), läßt sich der Nachweis der Siloxan-Gruppen (Q^4), die keine Protonen tragen, nur indirekt über die Protonen der Silandiol- (Q^2) und Silanol-Gruppen (Q^3) führen (FYFE, 1983).

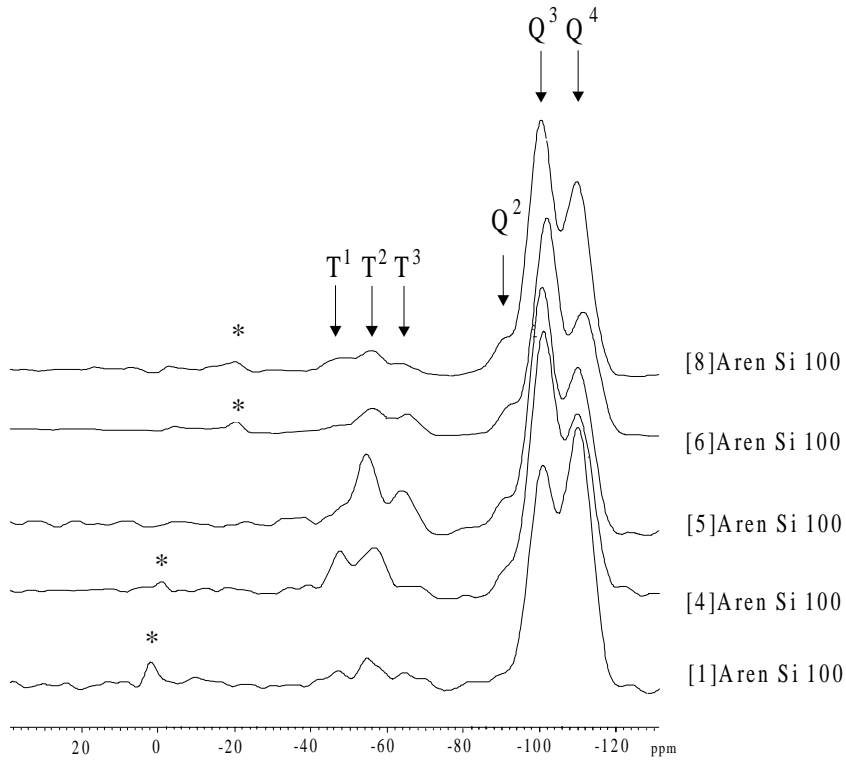


Abb. 12: ^{29}Si CP/MAS NMR-Spektren der [n]Aren Si 100 Kieselgele

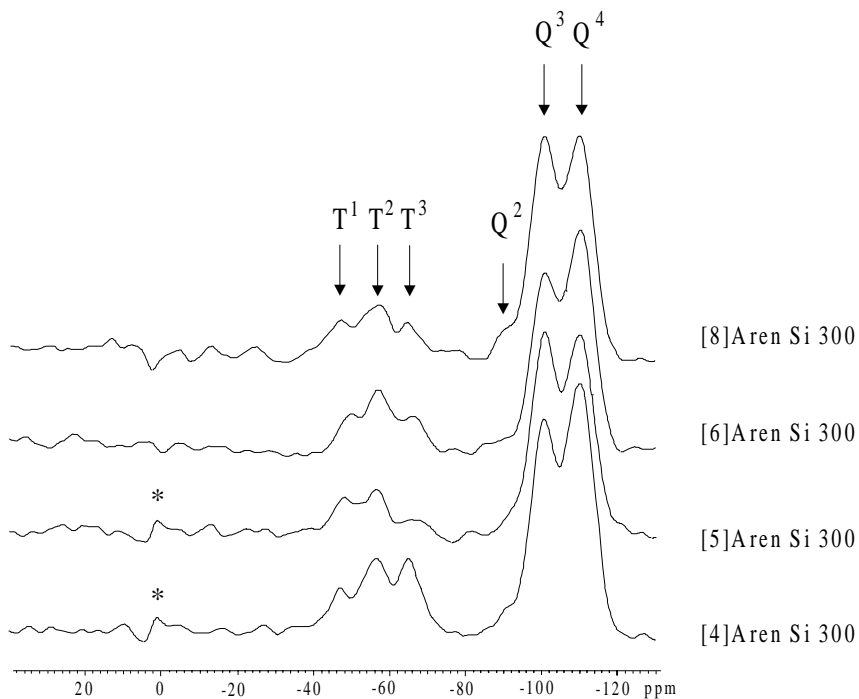


Abb. 13: ^{29}Si CP/MAS NMR-Spektren der [n]Aren Si 300 Kieselgele

Die Derivatisierung der Kieselgele durch *p*-*tert*-Butylcalixarene bzw. *p*-*tert*-Butylphenol über Silanspacer führt zu einer verstärkten Annäherung von Protonen an die Q⁴-Einheiten der Trägeroberfläche, wodurch die Siloxan-Gruppen in zunehmendem Maße kreuzpolarisiert werden. Eine verstärkte Signalintensität von Q⁴ ergibt sich daher für Kieselgele mit hohen Oberflächenkonzentrationen wie z.B. [1]Aren Si 100, [4]Aren Si 300 und [6]Aren Si 300 (s. Abb. 12 und 13, Tab. 3).

Die schwachen Q²-Signale zeigen dagegen, daß nur wenig Silandiol-Gruppen vorhanden sind. Die Existenz von Silanol-Gruppen (Q³) läßt sich nicht vermeiden, da aus sterischen Gründen von 4,6 Silanol-Gruppen pro nm² Oberfläche nur maximal 2,3 Silanol-Gruppen zur Reaktion gebracht werden können (KRAUSS und KRAUSS, 1986). Durch Endcapping der Silanol-Gruppen (UNGER, 1989), d.h. Nachbehandlung der Calixaren-Kieselgele mit kurzkettigen n-Alkylsilanen (Hexamethyldisilazan), konnte die Anzahl freier Silanol-Gruppen auf der Kieselgeloberfläche reduziert werden. Aufgrund der starken Vernetzung der Silanspacer, deren Signale im Bereich von -47 bis -65 ppm zu sehen sind, sollten die Silanol-Gruppen abgeschirmt sein und einen geringen Einfluß auf die Trenneigenschaften der Calixaren-Kieselgele haben. Zur kovalenten Bindung der Calixarene wurde ein Propyltriethoxysilan als Spacer verwendet. Die chemische Verschiebung der Signale ist vom Grad der Vernetzung abhängig. So erscheint bei -47 ppm das Signal der einfach-gebundenen (T¹), bei -56 ppm das der zweifach-gebundenen (T²) und bei -65 ppm das der vollständig vernetzten (T³) Silane (Abb. 12 und 13). Die Intensitäten der Peaks der T-Gruppe sind im Vergleich zu den Signalen der Q-Gruppe bedeutend geringer. Daraus folgt, daß nur kleine Mengen an Silan an die Kieselgeloberflächen gebunden wurden. Festkörper-NMR-Untersuchungen Kieselgelgebundener Calixarene von GLENNON und Mitarbeiter zeigen ähnliche Befunde (BRINDLE, 1996).

Die Verhältnisse der Peaks der Silanbindungstypen T¹:T²:T³ sind von Calixaren-Kieselgel zu Calixaren-Kieselgel unterschiedlich. In den meisten Fällen überwiegt eine zweifache Vernetzung (T²). Das [4]Aren Si 300 Kieselgel weist im Vergleich zu den anderen Kieselgelen einen besonders hohen Vernetzungsgrad auf (Abb. 13), was ein weiteres Indiz für die Besonderheit dieses Kieselgels darstellt (s. Abschnitt 5.2).

Aus Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an RP 18-Kieselgelen ist bekannt, daß im Bereich von 10 bis 20 ppm das Signal der Octadecylsilan-Gruppe erscheint (VERHULST et al., 1994; SCHOLTEN et al., 1994). In den Spektren der Calixaren-Kieselgele sind im Bereich von 2 bis -20 ppm Peaks zu erkennen, die die Signale der Calixaren-Silane bzw. des *p*-*tert*-Butylphenol-Silans repräsentieren. Sie sind mit einem „*“ gekennzeichnet. Aufgrund der planaren Gestalt des *p*-*tert*-Butylphenols erscheint dieses Signal bei [1]Aren Si 100 besonders deutlich, während die stets

vorhandene konformative Flexibilität der Calixarene zu bedeutend schwächeren Signalen führt.

5.4.2 ^{13}C CP/MAS NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C CP/MAS NMR-Spektren der [n]Aren Si 100 und [n]Aren Si 300 Kieselgele in Abb. 14 und 15 bestätigen, daß Calixarene erfolgreich an Kieselgel gebunden wurden. Ein Vergleich aller Spektren zeigt die strukturelle Ähnlichkeit der [n]Aren-Kieselgele, was aufgrund der gleichen Untereinheiten zu erwarten ist. Die Auflösung der Peaks ist nicht nur ausreichend, um zwischen den Kohlenstoffatomen der Calixarene und der Silanspacer zu unterscheiden, sondern auch, um alle theoretisch zu erwartenden Kohlenstoffatome identifizieren zu können. Die mit einem Stern gekennzeichneten Peaks bei 50, 65, zwischen 80 und 120 ppm sowie bei 165 ppm konnten nicht zugeordnet werden.

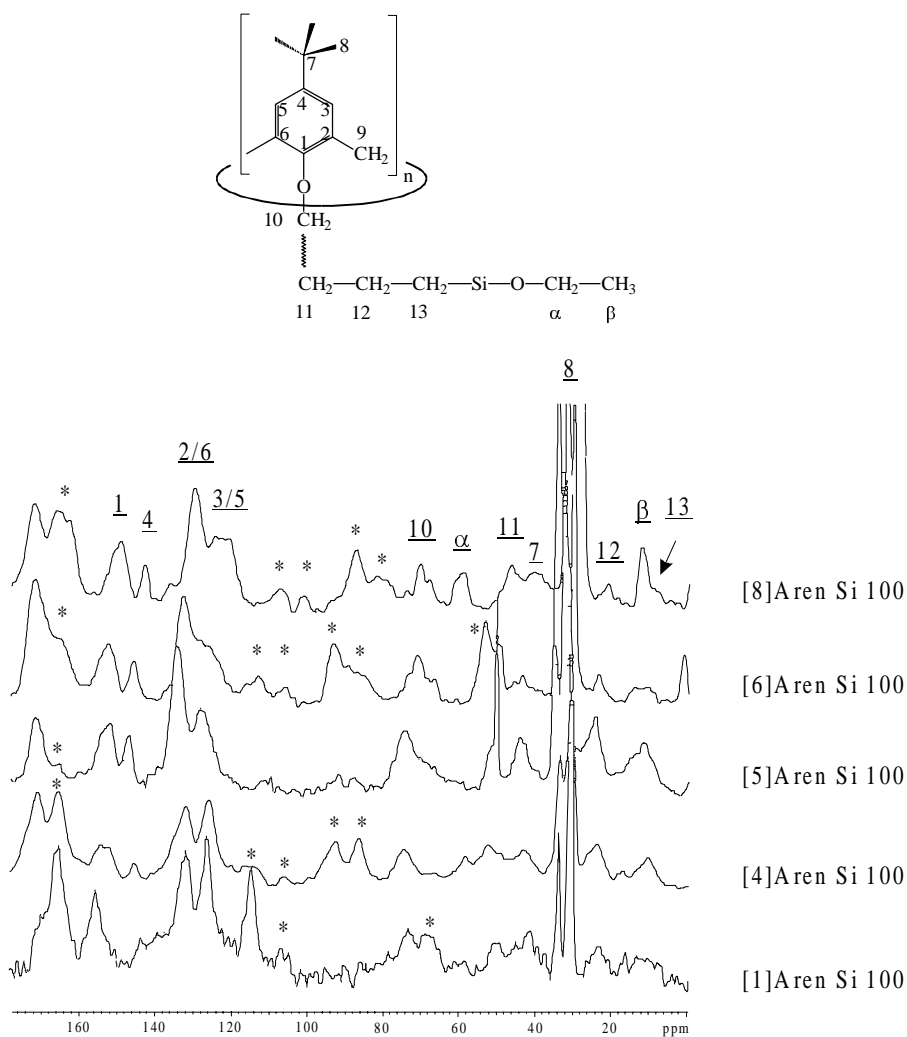


Abb. 14: ^{13}C CP/MAS NMR-Spektren der [n]Aren Si 100 Kieselgele

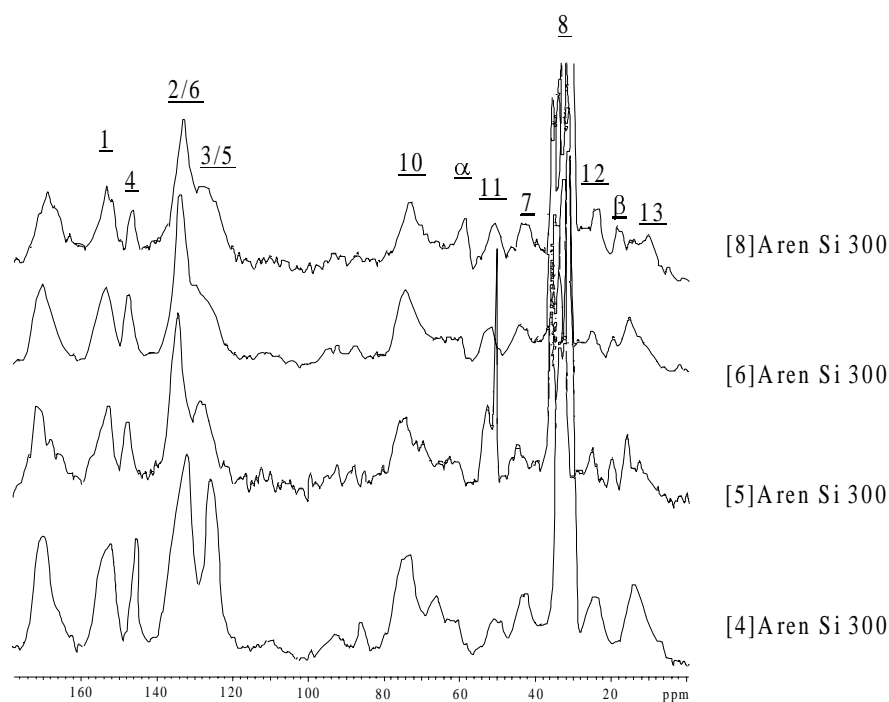


Abb. 15: ^{13}C CP/MAS NMR-Spektren der [n]Aren Si 300 Kieselgele

In den Spektren der Abb. 14 und 15 sind die *tert*-Butylgruppen als scharfes Signal zwischen 30 und 33 ppm zu erkennen. Dies spricht für ihre hohe Mobilität. Die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome sind Bereich zwischen 120 und 140 ppm zu sehen, wobei die Atome C2/C6 gut von den Atomen C3/C5 zu unterscheiden sind. Auffallend ist die Abnahme der Intensitäten der C3/C5-Signale mit größer werdendem Calixaren, deren Ursache die zunehmende konformative Flexibilität des makrocyclischen Ringsystems ist. Das bedeutet, daß auch durch die kovalente Bindung größerer Calixarene ein gewisses Maß an Mobilität erhalten bleibt und Wirt-Gast-Wechselwirkungen durch induced-fit möglich sind.

Die Peaks des Propyl-Spacers (C11, C12 und C13) in der Region von 50 bis 10 ppm sind ebenfalls gut aufgelöst. Die verbleibenden Ethoxygruppen vom Triethoxyalkylsilan (C α und C β) zeigen zum Teil schwache Signale bei 58 und 16 ppm. In Übereinstimmung mit den ^{29}Si CP/MAS NMR-Untersuchungen sind diese Peaks besonders klein, da der Anteil an vollständig vernetzten (T^3) und zweifach-gebundenen (T^2) Silan-Gruppen hoch ist und kaum noch Ethoxygruppen vorhanden sind. Dies ist vor allem bei [6]Aren Si 100 zuerkennen. Dagegen sind die Signale für C α und C β gut zu erkennen, wenn der Anteil an einfach-gebundenem Silan (T^1) im Verhältnis zu vollständig vernetzten (T^3) überwiegt, wie beispielsweise bei [8]Aren Si 100 oder [8]Aren Si 300 zu sehen ist.

5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Charakterisierung der Calixaren-Stationärphasen

Die für das Verständnis der funktionellen Aspekte der neu entwickelten Calixaren-Stationärphasen wichtigen Aussagen aus den physikochemischen Untersuchungen sind:

1. *p-tert*-Butylcalix[n]arene ($n = 4, 5, 6, 8$) und *p-tert*-Butylphenol wurden erfolgreich kovalent an Kieselgel gebunden, was durch Adsorptionsmessungen, Elementaranalyse und Festkörper-NMR-Spektroskopie bestätigt wird.
2. Aufgrund der Derivatisierung der Kieselgeloberfläche erfolgte im Vergleich zum nativen Kieselgel eine Abnahme der spezifischen Porenvolumina v_p und der mittleren Porendurchmesser \bar{d}_p .
3. Es wurde eine Zunahme der spezifischen Oberfläche s_{BET} der Calixaren-Kieselgele festgestellt, die aus der chemischen Bindung der Calixarene an die Kieselgeloberfläche resultiert und zu einer Vergrößerung (Auflockerung) der Oberfläche führt.
4. Die spezifische Oberfläche des [1]Aren Si 100 Kieselgels nimmt im Vergleich zum unbehandelten Kieselgel ab, was auf eine dichte Anordnung der *p-tert*-Butylphenol-Bausteine auf der Kieselgeloberfläche bzw. homogene Bedeckung hinweist, die im Einklang mit der hohen Oberflächenkonzentration von $1,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ steht.
5. Die physikochemischen Eigenschaften des [4]Aren Si 300 Kieselgels weichen im Vergleich zu den anderen [n]Aren Si 300 Kieselgelen ab, was auf die hohe Belegung mit Calix[4]aren zurückgeführt werden kann.
6. Der Derivatisierungsgrad der Calixaren-Kieselgele, der aus der Elementaranalyse und ^{29}Si CP/MAS NMR-Spektroskopie ermittelt wurde, ist im Vergleich zu herkömmlich derivatisierten Kieselgelen gering.
7. Die Silanspacer sind stark vernetzt und schirmen die noch vorhandenen, freien Silanol-Gruppen ab, wodurch ihr Einfluß während der HPLC gering sein sollte.
8. Die Untersuchungen zur Charakterisierung der [n]Aren Si 100 und [n]Aren Si 300 Kieselgele (mit Ausnahme von [4]Aren Si 300) zeigen, daß die physikochemischen Eigenschaften ähnlich sind. Chromatographische Besonderheiten während der HPLC an den Calixaren-Phasen können daher auf das makrocyclische Ringsystem zurückgeführt werden (s. Kapitel 6).