

# Gezielte Synthese chiral modifizierter GC-Phasen aus Oligocyclosiloxan-Bausteinen

Von der Fakultät Chemie  
der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
**Michael Karpf**  
aus Stuttgart

Hauptberichter: Priv.-Doz. Dr. P. Fischer  
Mitberichter: Prof. Dr. G. Simchen  
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1994

Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung  
der Universität Stuttgart

1995

*„Man muß zu zweifeln verstehen,  
wo es notwendig ist, sich Gewiß-  
heit verschaffen, wo es notwendig  
ist, und sich unterwerfen, wo es  
notwendig ist.“*

**Blaise Pascal**

(Frz. Mathematiker, Physiker  
und Philosoph, 1623 - 1662.)

Ich danke

Priv.-Doz. Dr. Peter Fischer für das genau richtig gewählte Thema, seine stets „offene Tür“ und ständige Diskussionsbereitschaft sowie für zahlreiche Anregungen und Ratschläge,

Christa Kieß und Dipl.-Ing. (FH) Joachim Trinkner für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung im GC-Labor,

dem NMR-Team, insbesondere Jochen Rebell, für die bevorzugte Behandlung bei der Aufnahme der zahlreichen Polymer-Spektren,

Dipl. Chem. Dietmar Baumann und Dipl. Chem. Eberhard Schweizer für racemische Testverbindungen,

Herbert Aurenz für sein großes Engagement bei der Entwicklung der GC-Auswertesoftware,

allen Kollegen und Mitarbeitern der Abteilung Spektroskopie und Instrumentalanalytik für die angenehme Atmosphäre und gute Zusammenarbeit.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Einsatz chiraler Phasen in der Kapillar-GC .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Übersicht zur Synthese polymerer Phasen mit chemisch gebundenem chiraalem Selektor .....</b>	<b>6</b>
<b>2.2</b>	<b>Das Baukastensystem zur Synthese gezielt modifizierter chiraler Polysiloxanphasen .....</b>	<b>8</b>
<b>3.</b>	<b>PreFab-Synthese von Polysiloxanen mit chiralen Selektor-Seitenketten .....</b>	<b>12</b>
<b>3.1</b>	<b>Chirale Selektoreinheiten .....</b>	<b>12</b>
3.1.1	Derivatisierung von $\beta$ -Cyclodextrin zu Monoalkenyl-permethyl- $\beta$ -cyclodextrinen .....	12
3.1.2	Synthesepfad für Allyloxybenzoyl-(S)-valin-(1R)-bornylamid .....	17
<b>3.2</b>	<b>Monohydroalkyl- und Peralkylcyclosiloxane als Monomereinheiten .....</b>	<b>17</b>
3.2.1	Darstellung von Permethyl- und Perethylcyclotrisiloxanen/-tetrasiloxanen .....	17
3.2.2	Darstellung von 1,1,3,3,5,5,7-Heptamethylcyclotetrasiloxan und 1,1,3,3-Tetraethyl-5-methylcyclotrisiloxan .....	19
3.2.3	Synthese von 1,3,3,5,5-Pentamethyl-1-{2-methyl-3-[hydrodimethylsiloxy(dimethylsilyl)]propyl}cyclotrisiloxan .....	21
<b>3.3</b>	<b>Anknüpfung der chiralen Selektoreinheiten an Monohydroalkylcyclosiloxane durch Hydrosilylierung .....</b>	<b>21</b>

<b>3.4</b>	<b>Co-/Terpolymerisation von selektorsubstituierten und Peralkyl-Cyclosiloxanen .....</b>	<b>22</b>
3.4.1	Definitionen und Erklärungen .....	26
3.4.2	Definition der selektorspezifischen Ausbeute .....	27
3.4.3	Darstellung von BORNAMID- und BONDEX-Phasen durch unterschiedliche Selektormonomer-Comonomer-Kombinationen .....	28
3.4.4	Steuerung des Selektorgehalts für BORNAMID- und BONDEX-Phasen durch Variation der Monomerverhältnisse (Einfluß der Initiatorwahl) .....	32
3.4.5	Chirale Polysiloxanmischphasen mit Valinbornylamid und Permethy- $\beta$ -cyclodextrin in der Seitenkette (AMIDEX) .....	36
3.4.6	Ermittlung des Selektorgehalts und Abschätzung der mittleren Molmasse aus $^1\text{H-NMR}$ -Daten .....	37
<b>4.</b>	<b>Chirale Erkennung in der Gaschromatographie .....</b>	<b>46</b>
<b>5.</b>	<b>Systematische Vergleiche zum Trennverhalten von BORNAMID-, BONDEX- und AMIDEX-Phasen .....</b>	<b>50</b>
5.1	GROB-Test zur Charakterisierung der allgemeinen chromatographischen Eigenschaften .....	50
5.2	Chiraltest I und II .....	54
5.3	Chiraltest I-Chromatogramme ausgewählter BORNAMID-Phasen .....	58
5.4	Chiraltest II-Chromatogramme ausgewählter BONDEX-Phasen .....	62
5.5	Vergleich der Enantioselektivität von AMIDEX-, BORNAMID- und BONDEX-Phasen .....	66
5.6	Testreihen von racemischen primären und sekundären Alkoholen und von Diolen an BONDEX und AMIDEX-C .....	74
5.7	Weitere Trennprobleme .....	82
5.8	Thermostabilität und Konditionierungsverhalten .....	85
<b>6.</b>	<b>Wertung und Bewertung der unterschiedlichen Phasenmaterialien .....</b>	<b>90</b>

<b>7.</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>92</b>
7.1	Herstellung und Einsatz der Trennkapillaren .....	94
7.2	Monoalkenylpermethyl- $\beta$ -cyclodextrine .....	96
7.3	Silane und Siloxane .....	100
7.4	Anknüpfung der Selektoreinheiten .....	108
7.5	Baseninitiierte Ringöffnungspolymerisationen .....	113
<b>8.</b>	<b>Tabellenanhang</b> .....	<b>121</b>
<b>9.</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>124</b>
<b>10.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>127</b>

## Abkürzungsverzeichnis

- 1**  $\beta$ -Cyclodextrin
- 2a** Mono(2-O-allyl-3,6-di-O-methyl)hexakis(2,3,6-tri-O-methyl)- $\beta$ -cyclodextrin
- 2b** Mono[2-O-( $\beta$ -methallyl)-3,6-di-O-methyl]hexakis(2,3,6-tri-O-methyl)- $\beta$ -cyclodextrin
- 2c** Mono[2-O-(undec-10-enyl)-3,6-di-O-methyl]hexakis(2,3,6-tri-O-methyl)- $\beta$ -cyclodextrin
- 3** (S)-Valin
- 4** Z-(S)-Valin
- 5** Z-(S)-Valin-(1R)-bornylamid
- 6** (S)-Valin-(1R)-bornylamid
- 7** 4-Hydroxybenzoesäure
- 8** 4-Allyloxybenzoesäure
- 9** N-(4-Allyloxybenzoyl)-(S)-valin-(1R)-bornylamid
- 10** Dichlordimethylsilan
- 11** Dichlordiethylsilan
- 12** Dichlormethylsilan
- 13** Octamethylcyclotetrasiloxan
- 14** Hexamethylcyclotrisiloxan
- 15** Hexaethylcyclotrisiloxan
- 16** Octaethylcyclotetrasiloxan
- 17** 1,1,3,3-Tetraethyl-5-methylcyclotrisiloxan
- 18** 1,1,3,3,5,5,7-Heptamethylcyclotetrasiloxan
- 19** Trichlormethylsilan
- 20** Dichlor( $\beta$ -methallyl)methylsilan
- 21** Dichlormethyl{2-methyl-3-[hydrodimethylsiloxy(dimethylsilyl)]-propyl}silan
- 22** 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-1,3-diol
- 23** 1,3,3,5,5-Pentamethyl-1-{2-methyl-3-[hydrodimethylsiloxy-(dimethylsilyl)]propyl}cyclotrisiloxan
- 
- D<sub>3</sub> Hexamethylcyclotrisiloxan (**14**)
- D<sub>3</sub><sup>Et,Et</sup> Hexaethylcyclotrisiloxan (**15**)
- D<sub>4</sub> Octamethylcyclotetrasiloxan (**13**)
- D<sub>4</sub><sup>Et,Et</sup> Octaethylcyclotetrasiloxan (**16**)

$D_3D^H$  Heptamethylcyclotetrasiloxan (**18**)  
 $D_2^{Et,Et}D^H$  1,1,3,3-Tetraethyl-5-methylcyclotrisiloxan (**17**)  
 $D_2D^{isH}$  Pentamethyl{2-methyl-3-[hydrodimethylsiloxy(dimethylsilyl)]-propyl}cyclotrisiloxan (**23**)

$D_3D^{pob-BA}$	( <b>18 / 9</b> )	$D_3D^{un-\beta-CD}$	( <b>18 / 2c</b> )
$D_2^{Et,Et}D^{pob-BA}$	( <b>17 / 9</b> )	$D_2D^{isi-\beta-CD}$	( <b>23 / 2b</b> )
$D_2D^{ispob-BA}$	( <b>23 / 9</b> )	$D_2D^{isun-\beta-CD}$	( <b>23 / 2c</b> )
$D_3D^{p-\beta-CD}$	( <b>18 / 2a</b> )	$D_2^{Et,Et}D^{un-\beta-CD}$	( <b>17 / 2c</b> )

p ... 1,3-propylen (trimethylen)

un ... undecamethylen

pob ... (1,3-propylenoxy)benzoyl

ispob ... 1,3-isobutylen + tetramethyldisilox-1,3-ylen + (1,3-propylenoxy)benzoyl

isun ... 1,3-isobutylen + tetramethyldisilox-1,3-ylen + undecamethylen

isi ... 1,3-isobutylen + tetramethyldisilox-1,3-ylen + 1,3-isobutylen

BA ... valinbornylamid

$\beta$ -CD ... permethyl- $\beta$ -cyclodextrin

**BORNAMID** Polysiloxan mit Valinbornylamid-Selektor  
**BONDEX** Polysiloxan mit Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin-Selektor  
**AMIDEX** Polysiloxan mit Valinbornylamid- und Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin-Selektor

AMIDEX-pob-21-un-2.5-Et-152

$\underbrace{\hspace{2em}}$   $\underbrace{\hspace{2em}}$   $\underbrace{\hspace{2em}}$   
 Amid-  $\beta$ -CD- Ethyl- Anteile in Mol %

**PM- $\beta$ -CD** Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin  
**KDMS** Kaliumdimethylsiloxanolat  
**KDES** Kaliumdiethylsiloxanolat  
**Ether** Diethylether  
**DMF** N,N-Dimethylformamid  
**THF** Tetrahydrofuran  
**DME** Dimethoxyethan (Ethylenglykoldimethylether)  
**Me, Et** Methyl, Ethyl  
**CT, GT** Chiraltest, GROB-Test  
**s, d, t, m** Singulett, Dublett, Triplett, Multiplett ( $^1H$ -NMR)



## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Kapillargaschromatographie ist eine sehr empfindliche, effiziente und schnelle analytische Methode zur Trennung von Gemischen aus verdampfbaren, nicht zersetzlichen Verbindungen. Vor allem bei der Analyse von Schadstoffen und chiralen Pharmazeutika, Pheromonen, Riech- und Geschmackstoffen hat die Kapillar-GC in den letzten Jahren von allen chromatographischen Verfahren die größten Erfolge erzielt.

Bei der Gaschromatographie erfolgt die Trennung durch dynamische Verteilung der im Gemisch enthaltenen Verbindungen zwischen einer mobilen und einer stationären Phase. Als mobile Phase dienen extrem niederviskose Gase ( $H_2$ ,  $N_2$  oder He). Je nachdem, ob die stationäre Phase fest ist (GSC; gas solid chromatography) oder flüssig (GLC; gas liquid chromatography), unterscheidet man zwei Typen von Trennkapillaren: PLOT- und WCOT-Säulen. PLOT-Säulen (porous layer open tubular) enthalten eine stationäre Phase aus einem porösen Feststoff wie Polystyrol, Aluminiumoxid oder Molekularsieb und werden hauptsächlich in der Gasanalytik eingesetzt. In den zumeist verwendeten WCOT-Säulen (wall coated open tubular) ist die Kapillarwand mit einem dünnen Film einer meist polymeren Trennflüssigkeit belegt. Trennverhalten und -qualität hängen hierbei stark vom chemischen Aufbau der stationären Phase ab und damit von der Art der Wechselwirkungen zwischen Phase und Analyt. Als Phasenmaterialien dienen neben reinen Kohlenwasserstoffen (z. B. Squalan), Polyethylenglycol oder Polyethylenglycolestern vor allem Polysiloxane. Diese zeichnen sich durch günstige physikalische Eigenschaften wie niedrige Glasübergangstemperatur, geringe Temperaturabhängigkeit der Viskosität, gutes Diffusionsverhalten und geringe Oberflächenspannung aus. Kapillartrennsäulen (aus Glas oder Fused Silica) mit Polysiloxanfilmen weisen hohe chromatographische Effizienz, gute thermische Stabilität (häufig  $> 300^\circ C$ ) und lange Lebensdauer auf.

Polydimethylsiloxan besitzt unter allen Polysiloxanphasen zwar die besten Diffusionseigenschaften und die höchste Inertie, reagiert aber besonders empfindlich auf Verunreinigungen. Da die Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und den Analyten bei diesem

Phasentyp in erster Linie dispersiv sind, wird die Elutionsreihenfolge vom Dampfdruck und der Löslichkeit der Analyten bestimmt. Wird am Polysiloxangerüst ein Teil der Methyl-Substituenten durch funktionelle Gruppen wie Phenyl, Trifluorpropyl oder Cyanoalkyl [1,2] ersetzt, die zusätzlich Polarisations- oder Dipolwechselwirkungen ermöglichen, erhält man stationäre Phasen mit höherer Selektivität und daher besserer Trenncharakteristik. Die funktionelle Gruppe beeinflusst aber auch die Probenkapazität und das Temperaturlimit einer Phase. Durch gezielte Auswahl der Substituenten lassen sich mit Hilfe von Molecular Modelling GC-Phasen für ein konkretes Trennproblem maßschneidern.

Kontrollierte Quervernetzung und Einbau starrer Sequenzen in die Polymerhauptkette führen zu einer Verbesserung der thermischen Stabilität der Polysiloxanphasen. Die Quervernetzung erfolgt durch Kondensation ketten-endständiger OH-Gruppen mit Trimethoxysilanen, wobei ein großmaschig verzweigtes, aber immer noch flexibles Polymergerüst entsteht [3]. Starre Gruppen in der Hauptkette wie p-Phenylen, p,p'-Biphenyl, p,p'-Biphenylether oder m-Carborane schränken die Flexibilität des Polysiloxans ein. Intramolekulare Reaktionen, die bei hohen Temperaturen durch Freisetzung cyclischer Siloxane zum Abbau der Polymerkette führen, werden somit eingeschränkt. Derartige Phasen werden in der Hochtemperaturgaschromatographie (HTGC) eingesetzt; sie sind teilweise bis 460° C stabil [4].

Fast alle kommerziellen Säulenhersteller bieten mittlerweile radikalisch immobilisierte, d.h. chemisch an die Kapillaroberfläche gebundene stationäre Phasen an, die das Entfernen von Verunreinigungen durch Spülen der Säule mit Lösungsmittel zulassen. Das häufig angeführte Argument, daß Trennkapillaren durch Immobilisierung eine bessere thermische Stabilität und eine längere Lebensdauer besitzen, ist irreführend. Durch die unkontrollierte engmaschige Vernetzung wird die Diffusion der Probenmoleküle in die stationäre Phase erschwert und die Trennleistung der Kapillarsäule somit deutlich reduziert [5]. Selbst geringe Überreste von radikalischem Initiator im vernetzten Material führen bei diesen Phasen unweigerlich zu einer vorzeitigen Alterung.

Chirale stationäre Phasen ermöglichen die Trennung von Enantiomeren und damit die Bestimmung der Enantiomerenreinheit, was für die

Kontrolle asymmetrischer Synthesen und Biotransformationen sowie für die Analytik von Naturstoffen von zentraler Bedeutung ist. Der für die Enantiomerendifferenzierung verantwortliche chirale Selektorbaustein (in der Regel ein chirales Amid oder ein Cyclodextrin-Derivat) kann entweder direkt (Gil-Av; Szejtli) oder in einem Polysiloxan gelöst (Schurig) auf die Kapillaroberfläche aufgebracht werden. Eine weitere Möglichkeit ist die kovalente Anknüpfung des Selektorbausteins an die Polysiloxankette, die aus einer Reihe von Gründen zu chiralen Phasen mit insgesamt besserem Trennverhalten führt. Hierfür sind zwei unterschiedliche Verfahren bekannt:

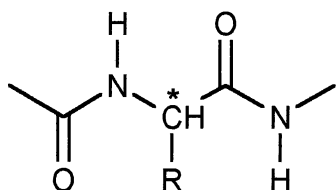
- i) Modifizierung funktioneller Gruppen am Polysiloxan mit Hilfe starker Säuren oder Basen und polymeranaloge Anknüpfung der Selektoreinheiten durch Amid-Bildung;
- ii) Hydrosilylierung olefinisch substituierter Selektoreinheiten mit Polyhydromethyl-co-dimethylsiloxanen unter Katalyse von Platin-Verbindungen.

Beide Methoden haben Schwachpunkte. Die Verankerung der Selektoreinheiten in einer stark viskosen Reaktionslösung ist nur schwer kontrollierbar und reproduzierbar. Eine vollständige Umsetzung ist praktisch unmöglich. Überdies führt die Einwirkung starker Säuren und Basen immer auch zu einem teilweisen Abbau des Polysiloxangerüsts. Schließlich gelingt die vollständige Entfernung des am Endpunkt einer Reaktion meist kolloidal vorliegenden Platins häufig nur mit erheblichen Schwierigkeiten oder gar nicht. Alle diese Punkte wirken sich negativ auf Effizienz und Lebensdauer der Phase aus. Durch das oben beschriebene Verfahren der Immobilisierung bleiben sie dem Käufer einer kommerziellen Trennkapillare zwar vordergründig verborgen, sind aber nicht wirklich beseitigt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, chirale Polysiloxanphasen nach einem neuen Konzept gezielt und reproduzierbar zu synthetisieren. Chirale Amid- und Cyclodextrin-Bausteine müssen hierzu kovalent an geeignete Monohydroalkylcylosiloxane gebunden und die so erhaltenen Cyclosiloxane mit Peralkylcyclosiloxanen copolymerisiert werden. Die im einzelnen durchgeführten Reaktionen sollen systematisch bewertet und die chiralen stationären Phasen vollständig charakterisiert werden.

## 2. Einsatz chiraler Phasen in der Kapillar-GC

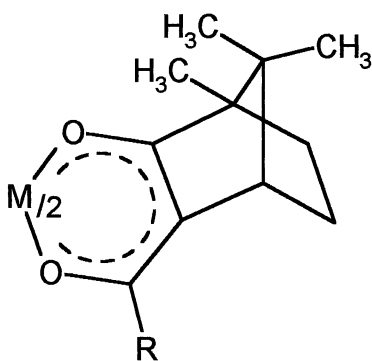
Für die enantioselektive Gaschromatographie sind nur drei Typen chiraler stationärer Phasen von wirklicher Bedeutung: Cyclodextrin-, Amid- und Metallkomplex-Phasen. Erste Enantiomerentrennungen durch Kapillar-GC gelangen Mitte der sechziger Jahre Emanuel Gil-Av an acylierten Aminosäure- und Dipeptidestern [6]. Die thermische Stabilität der Gil-Avschen und von anderen Autoren vorgeschlagenen niedermolekularer Amid-Phasen endete meist bei wenig mehr als 100° C. Die Anknüpfung des chiralen Selektormoleküls an ein Polysiloxan [7] ermöglicht heute Arbeitstemperaturen bis maximal 240° C. Die höchste Enantioselektivität zeigen Amid-Phasen mit Diamid-Struktur im Selektorbaustein (Abbildung 1). Für die stereoselektive Wechselwirkung zwischen den Enantiomeren und dem chiralen Amid-Selektor wird in den meisten Fällen die gleichzeitige Ausbildung mehrerer gerichteter Wasserstoffbrücken verantwortlich gemacht.



**Abbildung 1**

Ausschnitt aus einem chiralen Amid-Selektor mit Diamid-Struktur; für R = Isopropyl liegt ein Valinamid vor.

Chirale Metallkomplex-Phasen ermöglichen beispielsweise die Auftrennung racemische Olefine oder cyclische Ether in die jeweiligen Enantiomere. Als Selektor wird ein Chelatkomplex aus optisch aktiven  $\beta$ -Diketonaten und Übergangsmetallionen wie Kobalt, Nickel, Mangan, Rhodium oder Europium eingesetzt (Abbildung 2), der physikalisch in

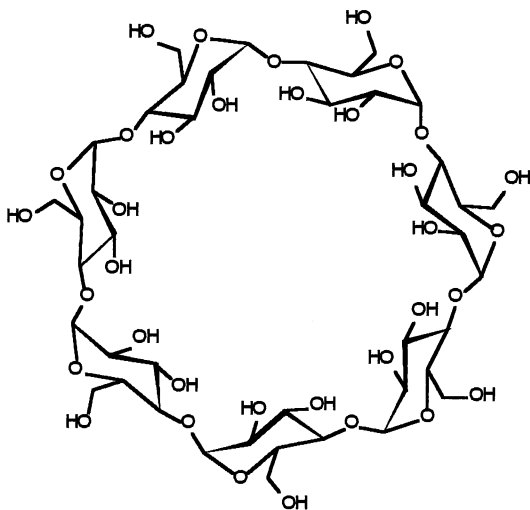


**Abbildung 2**

Metall-Dicamphorat-Komplex mit M = Ni, Co, Mn und R = Trifluormethyl oder Heptafluorbutyryl; bei kovalenter Anbindung an ein Polysiloxan ist R der Spacer.

einer stationären Phase gelöst [8] oder chemisch an ein Polysiloxan gebunden [9] wird. Die chirale Erkennung ist auf Koordination des Substrats an das Metallion zurückzuführen. Da die Chelate maximal bis 150° C stabil und die Retentionszeiten extrem lang sind, eignet sich die Komplextierungsgaschromatographie nicht für einen Routine-Einsatz.

Cyclodextrin-Phasen haben sich in der Gaschromatographie wie auch in der LC (Flüssigkeitschromatographie), CE (Kapillarelektrophorese) und SFC (Chromatographie mit überkritischen Phasen) zu sehr wertvollen chiralen Trennmaterialien entwickelt; sie vermögen Enantiomere fast aller Verbindungsklassen wie beispielsweise Alkane, Alkylhalogenide, Alkohole, Amine, Ketone, Hydroxysäuren und Kohlenhydrate zu trennen. Auf eine Derivatisierung der Analyte kann häufig verzichtet werden. Als stationäre Phase kommen vornehmlich alkylierte oder acylierte  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrine zum Einsatz; dabei zeigt  $\beta$ -Cyclodextrin (Abbildung 3) global gesehen die höchste Enantioselektivität.



**Abbildung 3**  
Natives, undervatisiertes  
 $\beta$ -Cyclodextrin.

Das einzigartige Trennvermögen der Cyclodextrine wird auf die Fähigkeit zurückgeführt, aufgrund ihrer Torusstruktur mit Gastmolekülen Addukte zu bilden [10,11]. Man unterscheidet dabei zwischen Einschlußverbindungen, bei denen sich das Gastmolekül im hydrophoben Inneren des Torus befindet, und Anlagerungsverbindungen, bei denen der Gast an der Peripherie des Cyclodextrin-Moleküls fixiert wird. Über die genauen Mechanismen, die für eine effektive gaschromatographische Trennung von Enantiomeren verantwortlich sind, herrscht letztendlich aber noch keine Klarheit (siehe 4.).

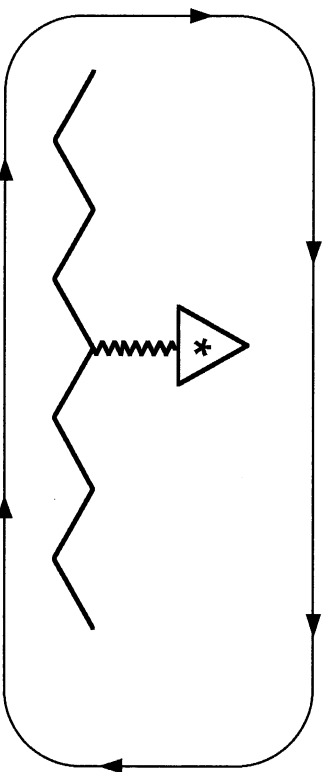
Koscielski, Sybilska und Jurczak gelang 1983 die erste gaschromatographische Enantiomerentrennung an gepackten Säulen, deren Trägermaterial underivatisierte Cyclodextrine als Additive zugesetzt waren [12]. Szejtli und Mitarbeiter setzten 1987 erstmals permethylierte Cyclodextrine in Kapillarsäulen ein und erzielten deutlich verbesserte Trennfaktoren [13]. Der hohe Schmelzpunkt von permethylierten Cyclodextrinen (ca. 150° C [14]) ermöglicht aber keine Messungen bei günstigeren niedrigen Temperaturen. Einen Ausweg fanden Schurig et al., indem sie Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin in Polysiloxanlösung als Kapillarfilm aufbrachten [15]. So ließen sich zahlreiche Enantiomerenpaare bei 0 - 220° C trennen. Als Alternative hierzu synthetisierten König und Wenz (1988) sowie Armstrong (1990) Perpentyl-, 3-Acyl-2,6-dipentyl-, (2-Hydroxypropyl)permethyl- sowie teilweise pentyliertes Cyclodextrin. Diese Derivate sind bei Raumtemperatur flüssig und erlauben es, die untere Arbeitstemperatur der stationären Phase deutlich zu senken [16, 17] (LIPODEX<sup>®</sup>, CHIRALDEX<sup>®</sup>). Acyl-Gruppen in 3-Position ermöglichen hierbei zusätzliche polare Wechselwirkungen. Schomburg und Kobor fanden 1993, daß 6-*tert*-Butyldimethylsilyl-2,3-dimethylcyclodextrine gegenüber permethylierten Cyclodextrinen aufgrund reduzierter intermolekularer Wechselwirkungen ein besseres Löslichkeitsprofil in unpolaren Polysiloxanen besitzen. Eine Erhöhung der Selektorkonzentration führt daher - ähnlich wie bei kovalent an ein Polysiloxan gebundenen Cyclodextrinen - gleichzeitig zu höherer Enantioselektivität [18].

## **2.1 Übersicht zur Synthese polymerer Phasen mit chemisch gebundenem chiralem Selektor**

Die Anknüpfung von chiralen Amid-Selektoren an ein Polysiloxangerüst liefert stationäre Phasen mit höherer chemischer (Matrix-Effekt) und thermischer Stabilität. Die Säulentemperatur kann zudem niedriger als die Schmelztemperatur des ungebundenen Selektormoleküls gewählt werden. Andererseits wurde beobachtet, daß die Fixierung des Amid-Bausteins häufig eine Abnahme an Enantioselektivität nach sich zieht [19,20].

Cyclodextrin-Phasen verhalten sich anders. Schurig et al. haben einen umfassenden Vergleich von Kapillaren mit chemisch verankertem und

- 1993 Bradshaw, Lee** [35]  
Cyclodextrin-Oligosiloxan-Copolymere (Hydrosilylierung di-olefinischer Cyclodextrin-Derivate)
- 1993 Armstrong** [34]  
Hydrosilylierung von Pentaallylpermethy- $\beta$ -cyclodextrin mit PS-537 (ein  $\alpha, \omega$ -Dihydropolysiloxan)
- 1992 Abe, Frank** [32,33]  
Blockkondensation von 3-(Dichlormethylsilyl)propionsäureestern und  $\alpha, \omega$ -Bis(diethylamino)siloxanen / Wasser bzw. Tetramethyldisiloxan-1,3-diol; Anknüpfung von L-Valin-*tert*-butylamid mit Imidazol
- 1991 Schurig** [9]  
Knüpfung chiraler Metall- $\beta$ -diketonate an Polyhydromethylsiloxane (Hydrosilylierung)
- 1990 Fischer** [27]  
Knüpfung von Allyloxybenzoyl-L-valin-(1R)-bornylamid an ein Polyhydromethylsiloxan durch Hydrosilylierung
- 1990 Fischer** [27]  
Knüpfung von Allyloxybenzoyl-L-valin-(1R)-bornylamid an ein Polyhydromethylsiloxan durch Hydrosilylierung
- 1987 Bradshaw, Lee** [26]  
Knüpfung olefinisch substituierter chiraler Amide an Polyhydromethylsiloxane durch Hydrosilylierung
- 1985 Schomburg** [25]  
Quervernetzung von Carbowax M20 und Acryloyl-L-valin-(S)- $\alpha$ -phenylethylamid mit Peroxiden oder Azoalkanen
- 1981 König, Benecke** [24]  
Hydrolyse der Cyanoalkyl-Seitenketten von XE-60 (HCl); Knüpfung mit L-Valin-(S)- oder (R)- $\alpha$ -phenylethylamid XE-60-L-VAL-(S)- $\alpha$ -PEA
- 1981 König, Benecke** [23]  
Reduktion der Nitril-Gruppen von OV-225 mit  $\text{LiAlH}_4$  zu Amino-Gruppen; Anknüpfung N-geschützter Aminosäuren mit DCC
- 1980 Verzele** [22]  
Hydrolyse der Cyanoalkyl-Seitenketten des Polysiloxans OV-225; Knüpfung mit L-Valin-*tert*-butylamid
- 1978 Frank, Nicholson, Bayer** [7]  
Copolymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan mit Oligo(2-carboxypropyl)methylcyclosiloxanen; Knüpfung mit L-Valin-*tert*-butylamid  
CHIRASIL-VAL<sup>®</sup>
- 1993 Bradshaw, Lee** [35]  
Cyclodextrin-Oligosiloxan-Copolymere (Hydrosilylierung di-olefinischer Cyclodextrin-Derivate)
- 1993 Armstrong** [34]  
Hydrosilylierung von Pentaallylpermethy- $\beta$ -cyclodextrin mit PS-537 (ein  $\alpha, \omega$ -Dihydropolysiloxan)
- 1992 Abe, Frank** [32,33]  
Blockkondensation von 3-(Dichlormethylsilyl)propionsäureestern und  $\alpha, \omega$ -Bis(diethylamino)siloxanen / Wasser bzw. Tetramethyldisiloxan-1,3-diol; Anknüpfung von L-Valin-*tert*-butylamid mit Imidazol
- 1991 Schurig** [9]  
Knüpfung chiraler Metall- $\beta$ -diketonate an Polyhydromethylsiloxane (Hydrosilylierung)
- 1990 Fischer** [27]  
Knüpfung von Allyloxybenzoyl-L-valin-(1R)-bornylamid an ein Polyhydromethylsiloxan durch Hydrosilylierung
- 1990 Fischer** [27]  
Knüpfung von Allyloxybenzoyl-L-valin-(1R)-bornylamid an ein Polyhydromethylsiloxan durch Hydrosilylierung
- 1987 Bradshaw, Lee** [26]  
Knüpfung olefinisch substituierter chiraler Amide an Polyhydromethylsiloxane durch Hydrosilylierung
- 1985 Schomburg** [25]  
Quervernetzung von Carbowax M20 und Acryloyl-L-valin-(S)- $\alpha$ -phenylethylamid mit Peroxiden oder Azoalkanen
- 1981 König, Benecke** [24]  
Hydrolyse der Cyanoalkyl-Seitenketten von XE-60 (HCl); Knüpfung mit L-Valin-(S)- oder (R)- $\alpha$ -phenylethylamid XE-60-L-VAL-(S)- $\alpha$ -PEA
- 1981 König, Benecke** [23]  
Reduktion der Nitril-Gruppen von OV-225 mit  $\text{LiAlH}_4$  zu Amino-Gruppen; Anknüpfung N-geschützter Aminosäuren mit DCC
- 1980 Verzele** [22]  
Hydrolyse der Cyanoalkyl-Seitenketten des Polysiloxans OV-225; Knüpfung mit L-Valin-*tert*-butylamid
- 1978 Frank, Nicholson, Bayer** [7]  
Copolymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan mit Oligo(2-carboxypropyl)methylcyclosiloxanen; Knüpfung mit L-Valin-*tert*-butylamid  
CHIRASIL-VAL<sup>®</sup>



**Schema 1** Stationen der Synthese von Polymerphasen mit chemisch gebundenem chiralem Selektor

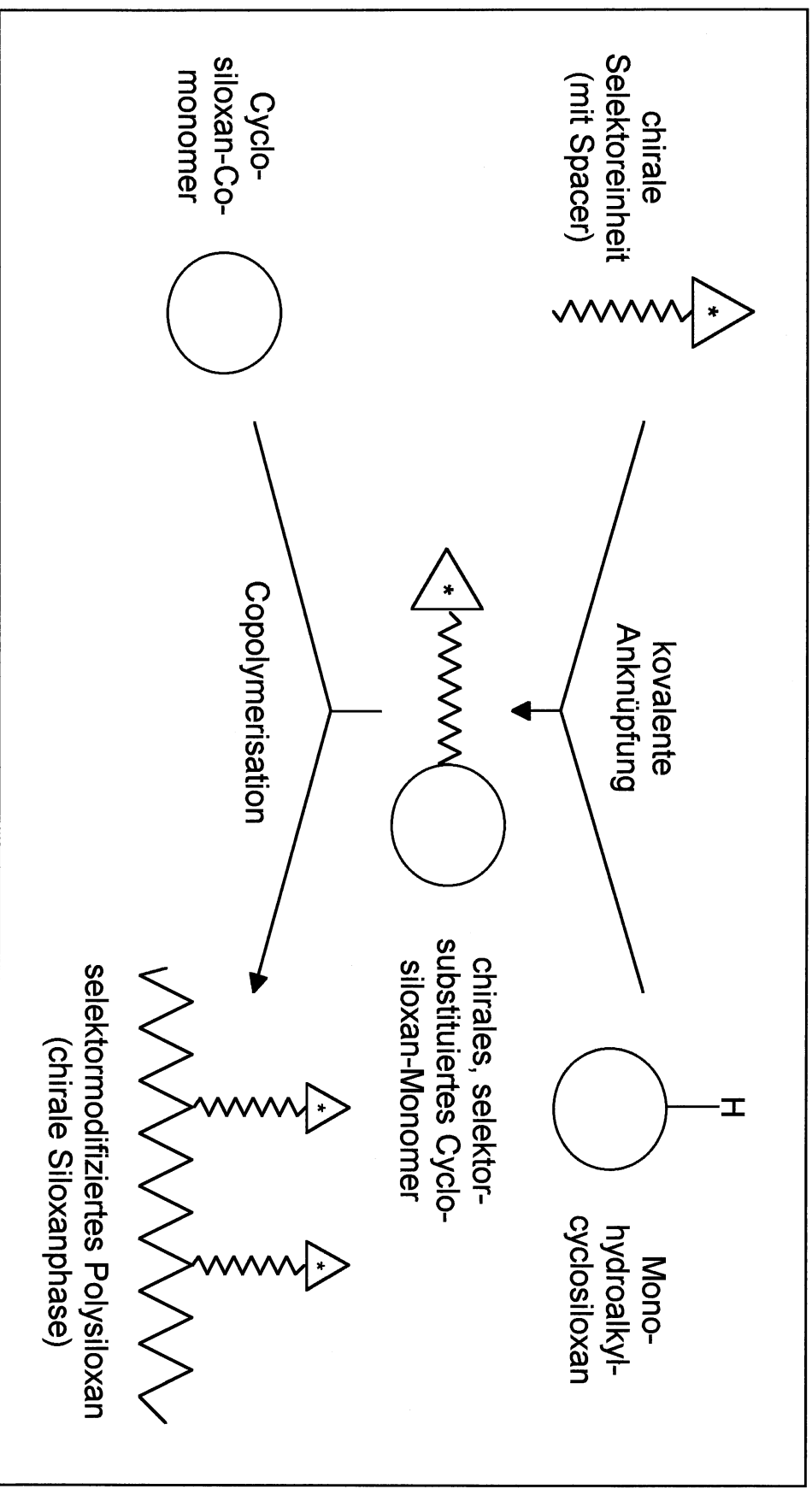
gelöstem Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin durchgeführt und dabei festgestellt, daß fixiertes Cyclodextrin für fast alle Testkomponenten ein besseres Trennergebnis liefert [21]. Erhöhter Cyclodextrin-Gehalt führt bei derartigen Phasen automatisch auch zu einer Verbesserung der chiralen Trennleistung. Durch Anknüpfung an unpolares Polydimethylsiloxan, in dem freies Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin unlöslich ist, lassen sich die Retentionszeiten für polare Substrate verkürzen. Polydimethylsiloxan mit kovalent gebundenem Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin wird nach Quervernetzung auch als stationäre Phase in der SFC und der CE eingesetzt.

Schema 1 skizziert die zur Synthese chiraler Polymerphasen mit verankertem Selektor bislang eingeschlagenen Wege in chronologischer Abfolge. Bei allen Methoden wird die chirale Selektor-Einheit durch eine polymeranaloge Reaktion - meist Kondensation oder Hydrosilylierung - an ein vorgefertigtes Polymer-Backbone angeknüpft. Zur Anbindung durch Kondensation müssen unter Einsatz starker Säuren oder Basen entweder funktionalisierte Oligocyclosiloxane equilibriert oder funktionelle Seitenketten eines Polysiloxans geeignet modifiziert werden. Bei der Hydrosilylierung olefinischer Ankergruppen mit Polyhydromethylsiloxanen ist die Entfernung des verwendeten Platin-Katalysators immer problematisch. Katalysator-, Säure- oder Basen-Rückstände im Polymer wirken sich äußerst negativ auf Effizienz und Lebensdauer einer stationären Phase aus. Zudem ist eine polymeranaloge Umsetzung nur sehr schwer vollständig zu führen. Besonders die Verankerung der reaktionsträgen Cyclodextrin-Derivate ist in einer stark viskosen Polymerlösung kaum kontrollier- und daher reproduzierbar. Diese Problematik wird von den Phasenherstellern leider nie explizit erwähnt.

## **2.2 Das Baukastensystem zur Synthese gezielt modifizierter chiraler Polysiloxanphasen**

Bei dem neu entwickelten Konzept zur Synthese chiraler Polysiloxanphasen [36] werden vorgefertigte chirale Selektorbausteine mit olefinischen Ankergruppen durch Hydrosilylierung kovalent an Monohydroalkylcyclosiloxane gebunden (Schema 2). Auf dieser Stufe kann der Fortschritt der Anknüpfungsreaktion für Amid- wie auch Cyclodextrin-Bausteine mit Dünnschichtchromatographie oder NMR genau verfolgt



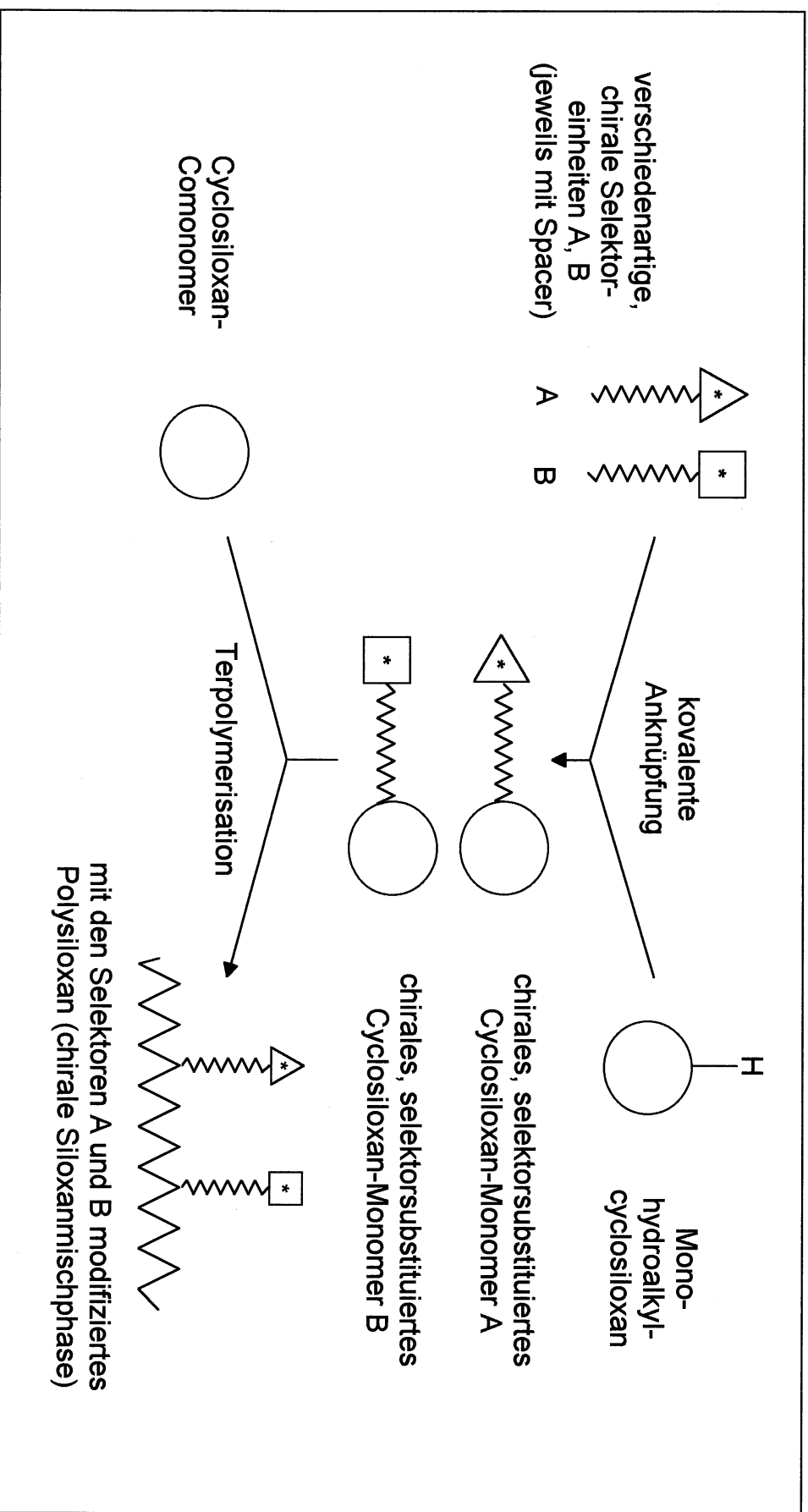


**Schema 2**

Konzept für die gezielte Synthese chiral modifizierter GC-Phasen aus Oligocyclosiloxan-Bausteinen mit einheitlicher Selektorkomponente.

und quantifiziert werden. Das Additionsprodukt ist, sofern erforderlich, bequem zu reinigen und läßt sich beliebig lange lagern. Durch polymeranaloge Hydrosilylierung erhaltene Phasenmaterialien werden beim Aufbewahren häufig hart und unbrauchbar; vermutlich wird durch Katalysator-Rückstände eine Quervernetzung induziert. Beim neuen Konzept wird das selektorsubstituierte Cyclosiloxan erst in einem nachgeschalteten Reaktionsschritt mit einem Peralkylcyclosiloxan copolymerisiert. Im Polymermaterial sind bei dieser Vorgehensweise mit Sicherheit Platin oder Platin-Verbindungen auch nicht in Spuren vorhanden. Zusätzlich erlaubt dieses Verfahren, das Comonomeren-Verhältnis in weiten Bereichen zu variieren. So erhält man beispielsweise innerhalb weniger Stunden eine Reihe stationärer Phasen gleichen Bautyps, aber unterschiedlichen Selektorgehalts, an denen sich der Einfluß der Selektorkonzentration auf die chirale Trennleistung untersuchen läßt. Cyclosiloxan-Bausteine, die bei der Copolymerisation nicht in die Polymerkette eingebaut worden sind, lassen sich vom hochpolymeren Phasenmaterial einfach und problemlos durch Umfällen abtrennen.

Ein weiterer Vorzug des vorgestellten Synthesekonzepts besteht darin, daß auch chirale Cyclosiloxan-Monomere mit unterschiedlichem Selektortyp kombinierbar sind (Schema 3). Terpolymerisation mit Peralkylcyclosiloxanen liefert so eine neue Klasse chiraler Polysiloxane mit mehr als einem Selektortyp. Da sich auch hier wiederum die Monomer-Verhältnisse beliebig variieren lassen, erlaubt das neue Konzept die Darstellung stationärer Phasen mit unterschiedlichster Trenncharakteristik.



**Schema 3**  
 Konzept für die gezielte Synthese chiral modifizierter GC-Mischphasen aus Oligocyclosiloxan-Bausteinen mit zwei  
 verschiedenartigen Selektorkomponenten A und B.

### 3. PreFab-Synthese von Polysiloxanen mit chiralen Selektor-Seitenketten

Zur Synthese von chiralen Polysiloxanphasen nach dem Baukastenprinzip werden die chiralen Selektoreinheiten N-(4-Allyloxybenzoyl)-(S)-valin-(1R)-bornylamid (**9**) und Mono-2-O-alkenyl-per-O-methyl- $\beta$ -cyclodextrin (unterschiedliche Alkenyl-Substituenten; **2a-c**) durch Hydrosilylierung an Heptamethylcyclotetrasiloxan (**18**), 1,1,3,3-Tetraethyl-5-methylcyclotrisiloxan (**17**) und Pentamethyl{2-methyl-3-[hydrodimethylsiloxy(dimethylsilyl)]propyl}cyclotrisiloxan (**23**) geknüpft. Durch Co- oder Terpolymerisation der so erhaltenen selektorsubstituierten Cyclosiloxane und Octamethylcyclotetrasiloxan, Hexamethylcyclotrisiloxan bzw. Hexaethylcyclotrisiloxan wird eine Vielfalt von chiralen Phasen mit unterschiedlicher chromatographischer Charakteristik zugänglich.

#### 3.1 Chirale Selektoreinheiten

##### 3.1.1 Derivatisierung von $\beta$ -Cyclodextrin zu Monoalkenyl-per-methyl- $\beta$ -cyclodextrinen

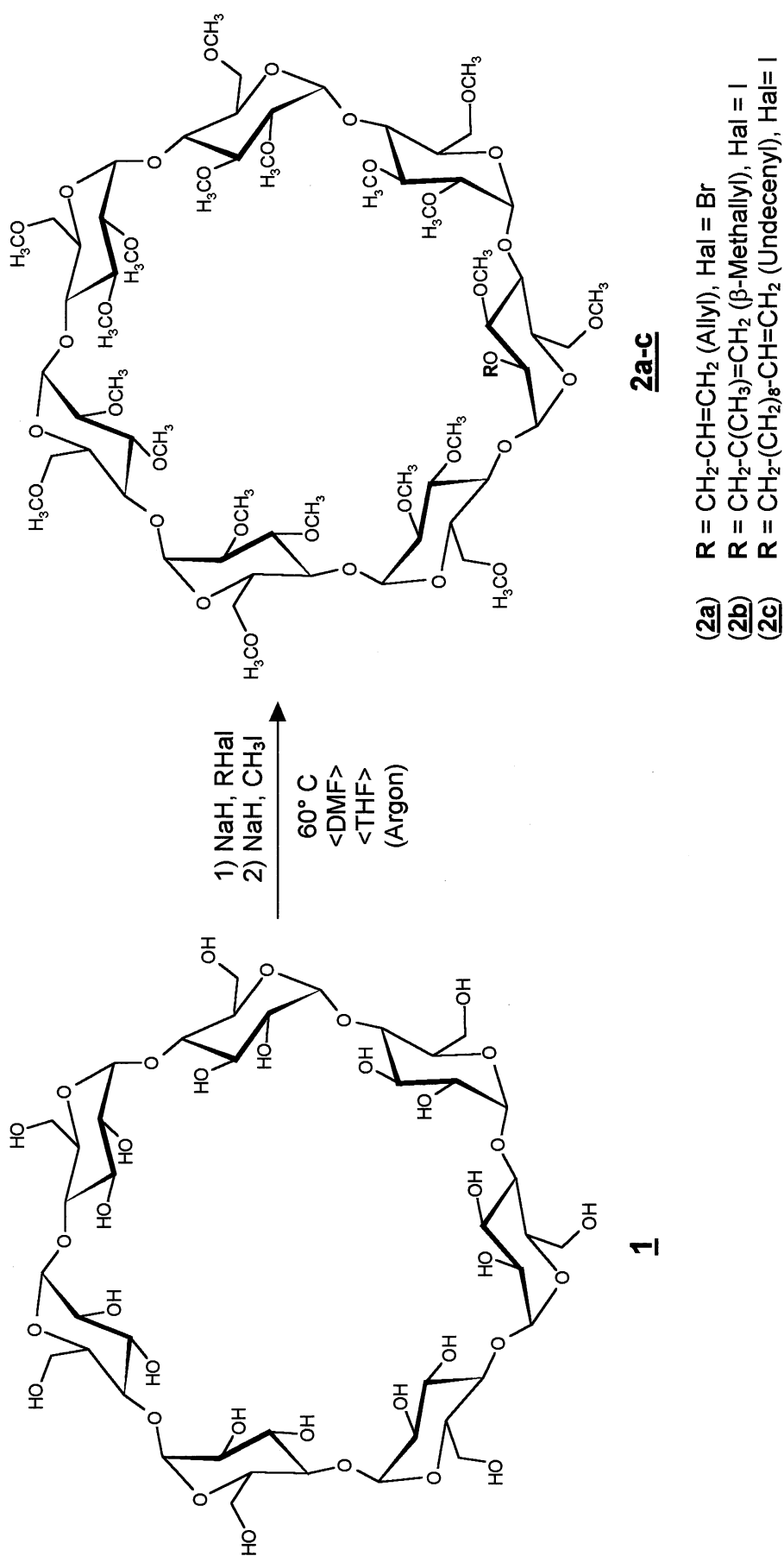
$\beta$ -Cyclodextrin (Cycloheptaamylose) (**1**) entsteht neben weiteren Homologen beim enzymatischen Abbau von Stärke durch Cyclodextringlucosyltransferasen (CGTasen); die Verbindung wird durch Zugabe eines selektiven Fällungsmittels aus dem Fermentierungsansatz isoliert [37].  $\beta$ -Cyclodextrin ist aus sieben cyclisch  $\alpha$ -1,4-glucosidisch verknüpften  $\alpha$ -D-Glucose-Einheiten aufgebaut. Seine Struktur wurde durch Röntgen- und Neutronenbeugung aufgeklärt [38]. Wie seine Homologen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrin besitzt das  $\beta$ -Cyclodextrin die Gestalt eines hohlen Kegelstumpfs (Torus). Die engere Öffnung des Torus wird von den primären (6-OH), die weitere von den sekundären (2-OH, 3-OH) Hydroxyl-Gruppen besetzt. Der Torus besitzt einen Innendurchmesser von 6.2 Å; seine Höhe beträgt 7.9 Å. Da die Glucopyranose-Einheiten in  ${}^4C_1$ -Konformation vorliegen, weisen 3-H und 5-H in den hydrophoben Innenraum, während 1-, 2- und 4-H dem hydrophilen Äußeren zugewandt sind. Freies  $\beta$ -Cyclodextrin besitzt ein Dipolmoment von 5 D [39] in Richtung seiner  $C_n$ -Symmetrieachse, d. h. entlang der Torusachse.

Zur Synthese einheitlicher  $\beta$ -Cyclodextrin-Derivate nützt man die unterschiedliche Reaktivität der einzelnen Hydroxyl-Gruppen in den verschiedenen Glucose-Positionen aus. Sterisch anspruchsvolle Elektrophile reagieren vorzugsweise mit den 6-OH-Gruppen. Die 2-OH-Gruppen besitzen die höchste Säurestärke ( $pK_s = 12.2$ ) und lassen sich daher in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln selektiv deprotonieren. Die Hydroxyl-Gruppen in 3-Position zeigen die geringste Reaktivität und sind einer Umsetzung nur zugänglich, wenn alle 2- und 6-Positionen bereits blockiert sind [40,41,42]. Eine vollständige Derivatisierung aller Hydroxyl-Gruppen erfordert drastische Bedingungen (lange Reaktionszeit, starke Base, hoher Reagenzüberschuß, hohe Reaktionstemperatur) und absoluten Ausschluß von Wasser [43].

Ein allgemeiner Syntheseweg für Monoalkenylpermethyl- $\beta$ -cyclodextrin (Alkenyl = Allyl,  $\beta$ -Methallyl, 10-Undecenyl) ist in der Literatur bislang nicht beschrieben. Unter allgemeinen reaktionsmechanistischen Gesichtspunkten kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht; dabei ist auch unbedingt zu berücksichtigen, an welcher OH-Position der Alkenyl-Substituent eingeführt werden soll. Da sich gleiche OH-Positionen an verschiedenen Glucose-Einheiten in ihrer Reaktivität nicht unterscheiden, entstehen in der Regel Gemische aus homologen Derivaten, die chromatographisch getrennt werden müssen [44,45,46].

Soll der Alkenyl-Substituent an Position 3 eingeführt werden, müssen zunächst alle 2-OH- und 6-OH-Gruppen methyliert werden [47,48,49]. In einem zweiten Reaktionsschritt werden nach Deprotonierung der 3-Hydroxyl-Funktionen mit NaH zuerst eine stöchiometrische Menge Alkenylhalogenid und danach Methylierungsmittel zugesetzt. Das Monoalkenyl-Produkt wird chromatographisch aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Aufgrund der geringen Reaktivität der 3-OH-Position besteht bei diesem denkbaren Syntheseweg jedoch die Gefahr, daß sich das träge Undecenyl-Elektrophil nur zu einem geringen Prozentsatz umsetzt.

Eine Alkenylierung der 6-Position ist möglich, wenn diese vor der Permethylierung mit sterisch anspruchsvollen Schutzgruppen wie *tert*-Butyldimethylsilyl [50] oder *tert*-Butyldiphenylsilyl [46] blockiert wird. Die gezielte Einführung nur einer Schutzgruppe pro  $\beta$ -Cyclodextrin-Molekül



#### Schema 4

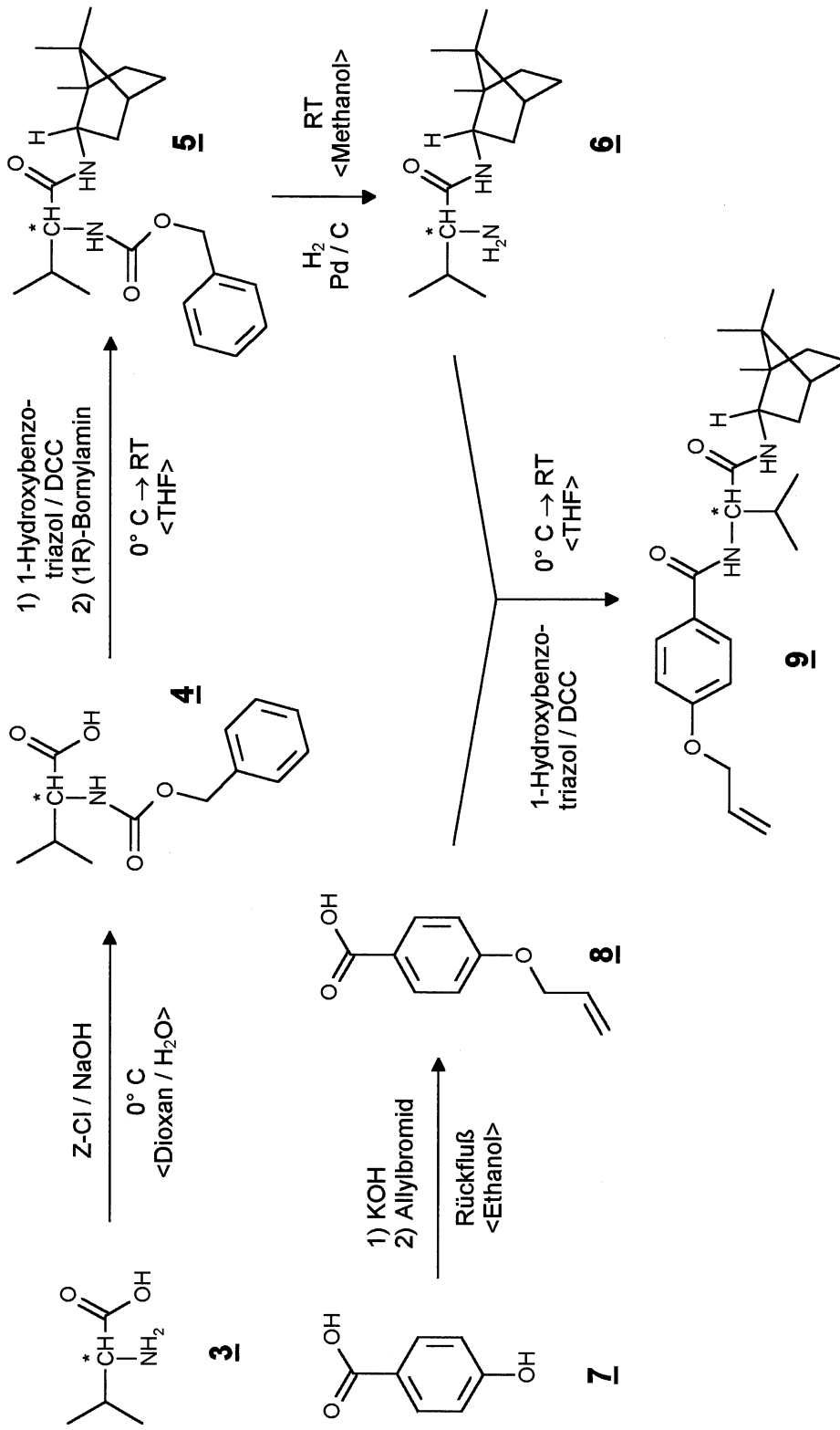
Derivatisierung von β-Cyclodextrin (**1**) zu Mono-2-O-alkenyl-per-O-methyl-β-cyclodextrin (**2a-c**). Ausbeuten nach chromatographischer Abtrennung von Nebenprodukten, z.B. Dialkenylpermethyl- und Permethyl-β-cyclodextrin: 35 - 49%.

gelingt so aber nicht [51]; zudem muß das Gemisch bereits nach dem ersten Reaktionsschritt chromatographisch aufgetrennt werden. Nach Abspaltung der Schutzgruppe und Einführung des Alkenyl-Substituenten muß ein zweites Mal chromatographiert werden.

Selektive Deprotonierung in DMF mit NaH nach Rong und D'Souza [41] ermöglicht prinzipiell auch die regioselektive Alkenylierung der 2-OH-Gruppen, wobei aber mit Mehrfachsubstitution gerechnet werden muß. Nachfolgende Veretherung mit Methyljodid liefert daher ein Reaktionsgemisch, aus dem das jeweilige Monoalkenylpermethyl- $\beta$ -cyclodextrin wiederum chromatographisch abgetrennt werden muß.

Unter gaschromatographischen Gesichtspunkten hat die Position des Spacers am  $\beta$ -CD wahrscheinlich keinen Einfluß auf die chirale Trennleistung der jeweiligen Phase. Da der zuletzt beschriebene Syntheseweg nach Rong und D'Souza am wenigsten aufwendig erschien, haben wir versucht, den Alkenyl-Substituenten gezielt in 2-Stellung einzuführen (Schema 4).

Zur Deprotonierung der 2-OH-Gruppen werden pro Mol  $\beta$ -Cyclodextrin zwei Mol Natriumhydrid verwendet. Allylbromid,  $\beta$ -Methallyljodid und 11-Iod-1-undecen werden jeweils in geringem Überschuß (1.2 Mol) zugegeben. Die nachfolgende vollständige Veretherung mit NaH/Methyljodid wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Je nach Reaktionsansatz muß ein- oder zweimal nachmethyliert werden; ein Lösungsmittelwechsel von DMF zu inerterem THF kann hierbei vorteilhaft sein. Während sich Monoundecenylpermethyl- $\beta$ -cyclodextrin (**2c**) durch präparative Säulenchromatographie hervorragend aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch abtrennen läßt (Ausbeute 40%), enthalten die Fraktionen von Monoallylpermethyl- $\beta$ -cyclodextrin bzw. Mono( $\beta$ -methallyl)permethyl- $\beta$ -cyclodextrin (**2a**, **2b**) jeweils noch etwa 10% Permethyl- und Dialkenylpermethyl- $\beta$ -cyclodextrin. Auch diese nicht ganz einheitlichen Cyclodextrin-Derivate können an Monohydroalkylcyclosiloxane geknüpft und die entsprechenden Reaktionsprodukte auf dieser Stufe durch erneutes Chromatographieren abgetrennt werden.



### Schema 5

Synthese von N-(4-Allyloxybenzoyl)-(S)-valin-(1R)-bornylamid (9). Ausbeute für jeden Reaktionsschritt nach Reinigung der Produkte: Z-(S)-Valin (4) 90%, Z-(S)-Valin-(1R)-bornylamid (5) 71%, (S)-Valin-(1R)-bornylamid (6) 97%, 4-Allyloxybenzoesäure (8) 64%, Endprodukt (9) 54% [31].



### 3.1.2 Syntheseplan für Allyloxybenzoyl-(S)-valin-(1R)-bornylamid

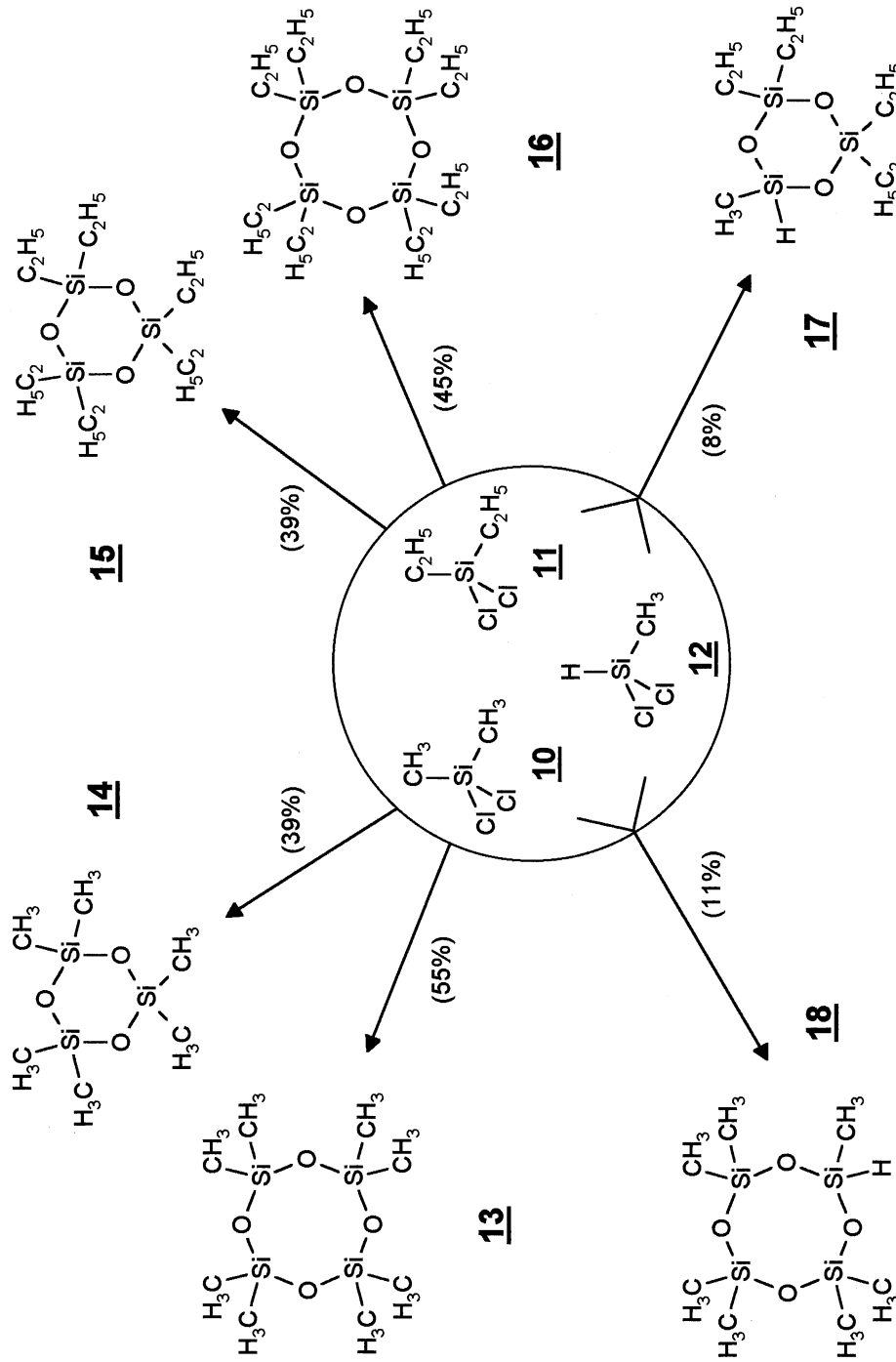
Fischer et al. haben N-(4-Allyloxybenzoyl)-(S)-valin-(1R)-bornylamid (**9**) 1989 als chiralen Amid-Selektor in Polysiloxanphasen eingeführt [27]. Zur Synthese des Selektormoleküls (Schema 5) wird zunächst eine Z-Schutzgruppe in (S)-Valin (**3**) eingeführt. Z-(S)-Valin (**4**) wird in THF bei 0° C mit (1R)-Bornylamin und 1-Hydroxybenzotriazol/ DCC zu Z-(S)-Valin-(1R)-bornylamid (**5**) umgesetzt. Hydrogenolytische Abspaltung der Schutzgruppe an 5% Pd/C liefert (S)-Valin-(1R)-bornylamid (**6**). Durch Amid-Bildung mit dem von Finkelmann et al. [52] eingeführten Spacer 4-Allyloxybenzoesäure (**8**) (aus 4-Hydroxybenzoesäure (**7**) und Allylbromid dargestellt) erhält man das Selektormolekül **9**, das im weiteren an verschiedene Monohydroalkylcyclosiloxane geknüpft wird.

## 3.2 Monohydroalkyl- und Peralkylcyclosiloxane als Monomereinheiten

Cyclosiloxane lassen sich allgemein durch Hydrolyse von Chlorsilanen, durch thermische Umlagerung linearer Polysiloxane oder durch Kondensation von Disiloxan-1,3-diolen mit Dichlorsilanen darstellen. Da alle in der Literatur beschriebenen Methoden Produktgemische liefern, muß das gewünschte Cyclosiloxan destillativ abgetrennt werden. In manchen Fällen gelingt dies durch einfache Fraktionierung über eine Vigreuxkolonne, häufig jedoch ist eine spezielle Ringspaltkolonne erforderlich. Alle bei der PreFab-Synthese eingesetzten Cyclosiloxane lassen sich aus Dichlordimethylsilan (**10**), Dichlordiethylsilan (**11**) und Dichlormethylsilan (**12**) darstellen (Schema 6).

### 3.2.1 Darstellung von Permethyl- und Perethylcyclotrisiloxanen / -tetrasiloxanen

Bei der Hydrolyse von Dichlordimethylsilan in Ether entstehen nach Patnode und Wilcock [53] bevorzugt cyclische Siloxane, darunter 42% Octamethylcyclotetrasiloxan (**13**) als Hauptprodukt. Nach Williams läßt sich die Ausbeute an cyclischen Oligomeren durch Zusatz fluorhaltiger Tenside zum Hydrolyse-Medium noch steigern [100]. Wir erhalten unter

**Schema 6**

Darstellung von Peralkyl- und Monohydroperalkylcyclotrisiloxanen und -tetrasiloxanen (**13** - **18**) durch Hydrolyse oder Cohydrolyse von Dichlordimethylsilan (**10**), Dichlordiethylsilan (**11**) und Dichlormethylsilan (**12**) (Angabe der Ausbeuten für analytisch reine Produkte nach Destillation).

Zusatz von Perfluorooctansulfonsäuretetraethylammoniumsalz nach der Destillation **13** in 55% Ausbeute. Der Anteil von Hexamethylcyclotrisiloxan (**14**) am Hydrolyseprodukt ist verschwindend.

Hexamethylcyclotrisiloxan (**14**) bildet sich bei der thermischen Umlagerung hochkondensierter Dimethylsiloxane [55]. Bei Pyrolyse von Siliconöl unter Normaldruck isolieren wir nach destillativer Abtrennung 39% **14**. Beide Produkte sind kommerziell erhältlich.

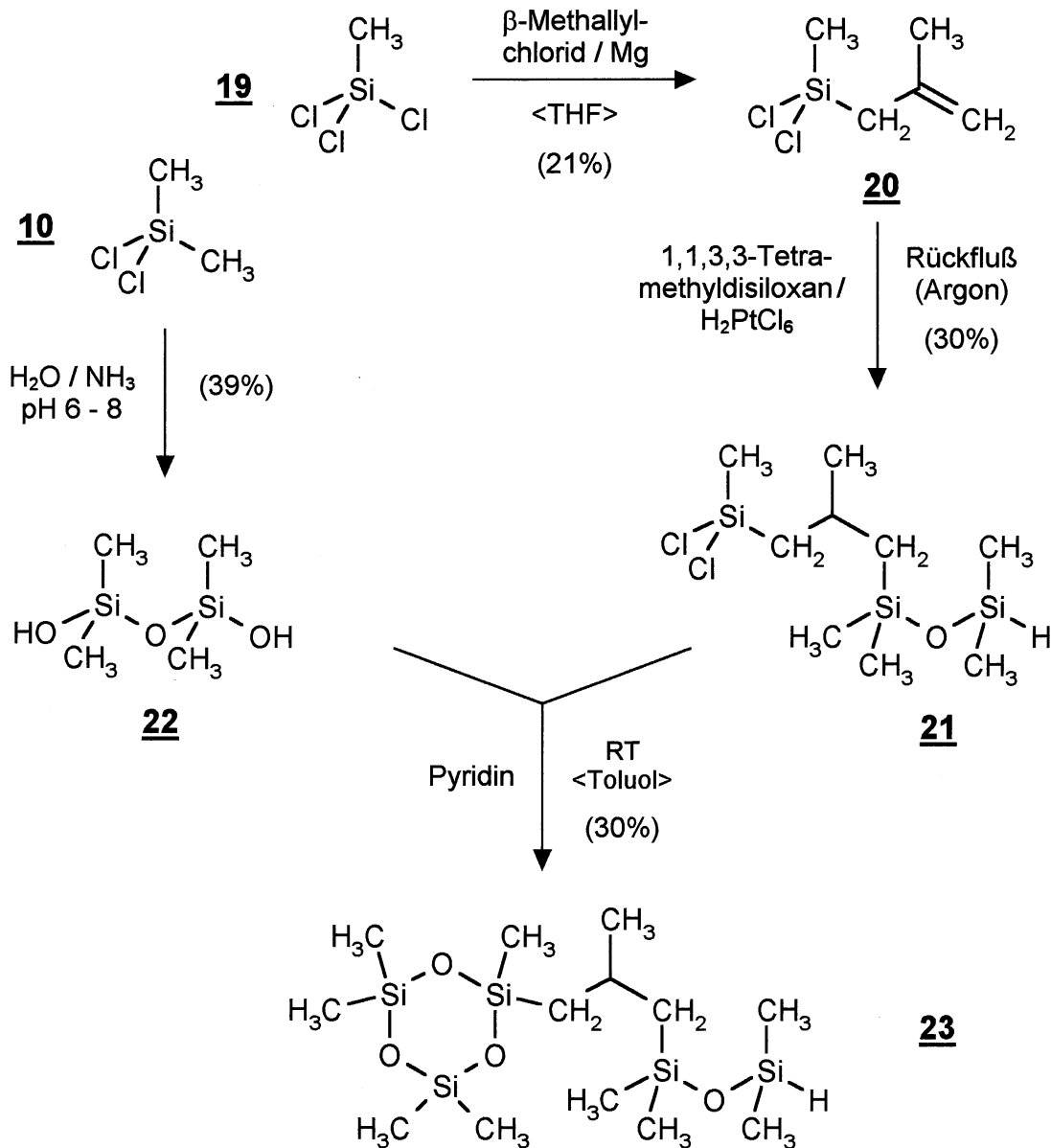
Hexaethylcyclotrisiloxan (**15**) entsteht als Hauptprodukt neben höheren, unter anderem auch offenkettigen Homologen bei der Hydrolyse von Dichlordiethylsilan in Ether mit Eis [54]. Wir haben **15** aus dem Produktgemisch isoliert und den Oligomer-/Polymer-Rückstand bei 350 - 400° C thermisch umgelagert. Die Destillation des so gewonnenen Pyrolysats liefert neben 16% Hexaethylcyclotrisiloxan 45% Octaethylcyclotetrasiloxan (**16**). Das Edukt Dichlordiethylsilan ist durch Grignard-Synthese aus Ethylbromid und Siliciumtetrachlorid [56] bzw. Trichlorethylsilan zugänglich.

### 3.2.2 Darstellung von 1,1,3,3,5,5,7-Heptamethylcyclotetrasiloxan und 1,1,3,3-Tetraethyl-5-methylcyclotrisiloxan

Heptamethylcyclotetrasiloxan (**18**) wird nach Sokolov bei der 3:1-Co-hydrolyse von Dichlordimethylsilan und Dichlormethylsilan gebildet [57, 58]. Neben höheren Cyclosiloxanen entstehen dabei auch Hexamethyl- und Octamethylcyclotetrasiloxan, die einen vergleichbaren Dampfdruck wie **18** besitzen und so dessen Isolierung erheblich erschweren. Nach Vordestillation über eine Vigreuxkolonne und Feindestillation über eine Spaltrohrkolonne (40 theoretische Böden) beträgt die Ausbeute an isoliertem **18** (nach GC 98% rein) 11%.

Mit Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin-Resten substituierte Cyclotetrasiloxane besitzen nur eine geringe Polymerisationsneigung. Es ist daher erforderlich, bei der Phasensynthese reaktivere Cyclotrisiloxane einzusetzen. Monohydroalkylcyclotrisiloxane, die wir dabei zur Anknüpfung der chiralen Selektoreinheit benötigen, sind in der Literatur bislang nicht beschrieben. Das von **18** abgeleitete Pentamethylcyclotrisiloxan ist nach

unseren Untersuchungen auf dem angegebenen Weg nicht zugänglich [36]. Da größere Alkylsubstituenten die Bildung kleinerer Ringe begünstigen, haben wir Dichlordiethylsilan und Methylchlorosilan im Verhältnis 2:1 cohydrolysiert. Das Hydrolysat enthält nach GC/MS neben zahlreichen anderen Cyclen auch einen geringen Anteil (< 5%) 1,1,3,3-Tetraethyl-5-methylcyclotrisiloxan (**17**). Durch thermische Umlagerung



### Schema 7

Synthese von 1,3,3,5,5-Pentamethyl-1-{2-methyl-3-[hydrodimethylsiloxy(dimethylsilyl)]propyl}cyclotrisiloxan (**23**) (Ausbeuteangaben jeweils für analytisch reine Produkte nach Destillation oder Umkristallisation).

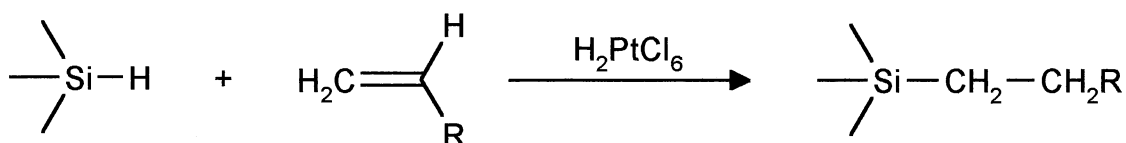
des Hydrolysats bei 300 - 350° C läßt sich der Anteil von **17** auf 12 bis 15% steigern. Nach Vordestillation über einen Claisenkühler und Feindestillation über eine Spaltrohrkolonne lassen sich 8 - 9% reines Cyclo-trisiloxan **17** (nach GC > 99% Reinheit) isolieren.

### 3.2.3 Synthese von 1,3,3,5,5-Pentamethyl-1-{2-methyl-3-[hydro-dimethylsiloxy(dimethylsilyl)]propyl}cyclotrisiloxan (**23**)

Für das Cyclotrisiloxan **23**, dessen Seitenkette eine Hydrosilyl-Funktion zur Anknüpfung der chiralen Selektoreinheiten enthält, ist eine gezielt aufbauende Synthese erforderlich (Schema 7). Sie folgt einer von Wu [59] beschriebenen Methode; dabei wird **23** durch Kondensation von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-1,3-diol (**22**) mit Dichlormethyl{2-methyl-3-[hydrodimethylsiloxy(dimethylsilyl)]propyl}silan (**21**) in stark verdünnter Toluollösung gebildet. Als Base wird ein Überschuß an Pyridin eingesetzt. Das Edukt **22** erhält man durch pH-kontrollierte Hydrolyse von Dichlordimethylsilan. Das Dichlorsilan **21** entsteht durch Hydrosilylierung von Dichlor(β-methallyl)methylsilan (**20**) mit 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan, welches wiederum durch Grignard-Synthese aus β-Methallylchlorid und Trichlormethylsilan (**19**) zugänglich ist.

### 3.3 Anknüpfung der chiralen Selektoreinheiten an Mono-hydroalkylcyclosiloxane durch Hydrosilylierung

Die Hydrosilylierung von Alkenen mit Hydrosilanen ist ein allgemeiner Weg zur Darstellung verschiedener, durch Direktsynthese nicht zugänglicher Organosilane [60,61]. Als Katalysator werden gewöhnlich Element-Verbindungen der 8. Nebengruppe wie beispielsweise Hexachloroplatinsäure ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) eingesetzt:



Die Addition erfolgt überwiegend in anti-Markownikow-Richtung. Die Hydrosilylierung ermöglicht aber auch die Einführung von olefinisch

substituierten mesogenen Molekülen in Polyhydromethylsiloxane oder Polyhydromethyl-co-dimethylsiloxane [52,55,62,63]; einige der so gebildeten Polysiloxane wurden bereits auf ihre Eignung als temperaturstabile stationäre Phasen in der Kapillargaschromatographie getestet. In neuerer Zeit wird diese Methode zur Synthese chiraler Amid- [26], Cyclodextrin- [28,29] und Metallkomplex-Phasen [31] für die Kapillargaschromatographie angewandt. Aus der Optoelektronik wird die Darstellung mesogener Phasen durch Hydrosilylierung aromatischer Amide mit Heptamethylcyclotetrasiloxan berichtet [64].

Wir haben die chiralen Selektormoleküle **9** und **2a-c** in Toluol unter  $H_2PtCl_6$ -Katalyse an die Monohydroalkylcyclosiloxane **17**, **18** und **23** geknüpft. Der Amid-Selektor **9** setzt sich dabei mit einem geringen Überschuß Monohydroalkylcyclosiloxan in kurzer Zeit vollständig um (siehe Tabelle 1). Die Reaktion erfordert zu ihrem Start, der an der charakteristischen Gelbfärbung der Lösung erkennbar wird, eine relativ hohe Katalysator-Konzentration und eine Temperatur von 80° C. Im Anschluß läßt sich der verbrauchte Katalysator mit Aktivkohle problemlos aus der Reaktionslösung entfernen.

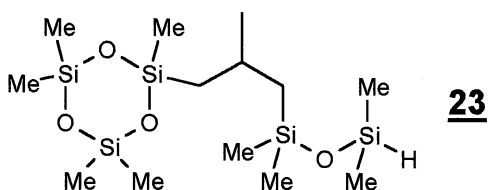
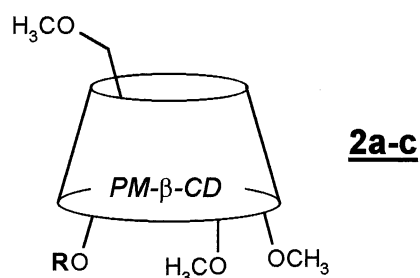
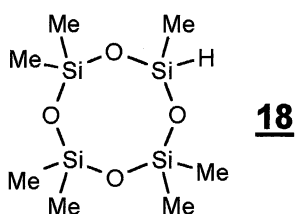
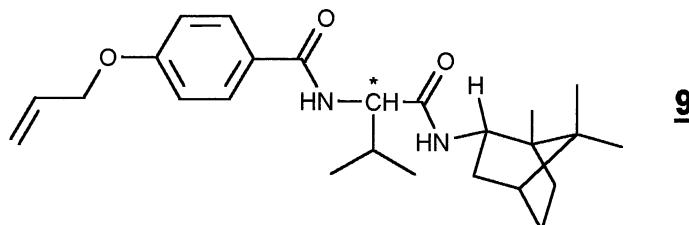
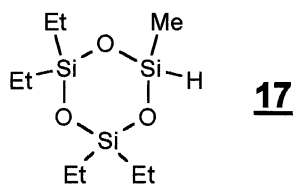
Mit den  $\beta$ -Cyclodextrin-Derivaten **2a-c** lassen sich erst nach zweimaliger Umsetzung gute Ausbeuten erzielen. Im Vergleich zur Knüpfung mit **9** muß für jedes Monohydroalkylcyclosiloxan die Katalysator-Konzentration verdoppelt und die Reaktionszeit um mehrere Stunden verlängert werden. Mit den  $\beta$ -Cyclodextrin-Derivaten **2a** und **2b** springt die Reaktion erst bei Temperaturerhöhung auf 110° C an. Die besten Resultate (73 - 77% Ausbeute) liefert Cyclodextrin **2c** mit einem Undecenyl-Spacer. Alle genannten Reaktionsprodukte mit Cyclodextrin-Selektor müssen durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt werden.

### **3.4 Co-/Terpolymerisation von selektorsubstituierten und Peralkyl-Cyclosiloxanen**

Die Cyclotrisiloxane bzw. -tetrasiloxane werden in hochkonzentrierter Dimethoxyethan-Lösung co- bzw. terpolymerisiert (1.2-1.9 g/ml). Als Initiator dienen Kaliumdimethylsiloxanolat (KDMS) oder Kaliumdiethyl-

**Tabelle 1**

Reaktionsbedingungen und Ausbeuten für die Hydrosilylierung der chiralen Selektoreinheiten mit den Monohydroalkylcyclosiloxanen.



Me = Methyl, Et = Ethyl

(**2a**) R = Allyl  
 (**2b**) R =  $\beta$ -Methallyl  
 (**2c**) R = Undecenyl

Cyclo- siloxan	Selektortyp	Siloxan/ Selektor	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> / Selektor	Temp. [° C]	Reak- tionszeit	Aus- beute
<i>Allyloxybenzoylvalinbornylamid</i>						
<b>17</b>	<b>9</b>	1.25 : 1	2.5 · 10 <sup>-3</sup>	80	5 h	94%
<b>18</b>	<b>9</b>	1.25 : 1	2.5 · 10 <sup>-3</sup>	80	12 h	94%
<b>23</b>	<b>9</b>	1.25 : 1	2.5 · 10 <sup>-3</sup>	80	4 h	86%
<i>Monoalkenylpermethyl-<math>\beta</math>-cyclodextrin</i>						
<b>17</b>	<b>2c</b>	1.25 : 1	5 · 10 <sup>-3</sup>	80	2 x 18 h	75%
<b>18</b>	<b>2a</b>	1.2 : 1	5 · 10 <sup>-3</sup>	110	2 x 18 h	50%
<b>18</b>	<b>2c</b>	1.2 : 1	5 · 10 <sup>-3</sup>	80	2 x 18 h	77%
<b>23</b>	<b>2b</b>	1.25 : 1	5 · 10 <sup>-3</sup>	110	2 x 18 h	46%
<b>23</b>	<b>2c</b>	1.2 : 1	5 · 10 <sup>-3</sup>	80	2 x 18 h	73%

siloxanolat (KDES; nur für Cyclodextrine), die durch Umsetzung von Kaliummetholat mit Hexamethyl- bzw. Hexaethylcyclotrisiloxan erhalten werden. Ähnliche Initiatorsysteme sind bereits in der Literatur beschrieben [65,66]. Die Polymerisation wird durch Zugabe von Methyljodid abgebrochen. Man erhält daher methoxyterminale Polysiloxanphasen, die eine im Vergleich zu OH-terminalen Phasen verbesserte Viskositätsstabilität besitzen. Die Methoxy-Endgruppen sind aber chemisch immer noch reaktiv genug, um mit freien OH-Gruppen der Glasoberfläche zu kondensieren.

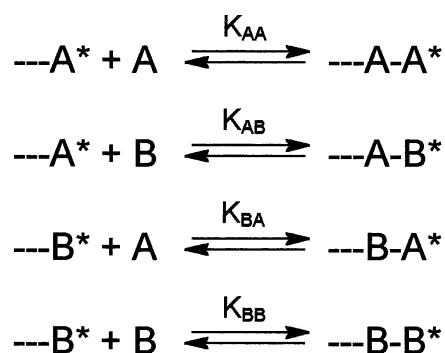
Die anionische Polymerisation von Cyclosiloxanen ist generell ein komplexer Prozeß. Ionenpaare stehen in dynamischem Gleichgewicht mit Ionenpaar-Dimeren. Dimethoxyethan, das zu den „basischen“ Lösungsmitteln gehört und zudem eine relativ hohe Dielektrizitätskonstante besitzt, begünstigt die Dissoziation der Ionenpaare in freie Ionen, über die das Kettenwachstum hauptsächlich stattfindet. Aktive Spezies sind demnach die jeweiligen Siloxanolat-Anionen [67]. Da bei der Umwandlung von Cyclosiloxanen in Polysiloxane die gebrochenen und die neu gebildeten Bindungen jeweils vom Si-O-Si-Typ sind, und somit kein Enthalpiegewinn zu verzeichnen ist, kommt allein die Entropiezunahme als Triebkraft für die Polymerisation in Frage (Konformations- und Rotationsfreiheitsgrade des hochflexiblen Polysiloxangerüsts). Werden tetramere oder höhere Cyclosiloxane polymerisiert, findet die Reaktion unter thermodynamischer Kontrolle statt. Kettenwachstum und Recyclisierung laufen als konkurrierende Reaktionen nebeneinander ab [68,69]. Unterschreitet die Polymerisationslösung dabei eine kritische Konzentration, erhält man nur Oligocyclosiloxane. [70,71,72]. Bei den wesentlich reaktiveren Cyclotrisiloxanen ist die Geschwindigkeitskonstante für das Kettenwachstum um ein Vielfaches größer als bei den höheren Homologen [73,74]. Bei Trimeren mit ausschließlich kleinen Substituenten (Methyl) verläuft die Reaktion unter kinetischer Kontrolle; Recyclisierung und Depolymerisation sind vernachlässigbar. So lassen sich hohe Molmassen und enge Molmassenverteilungen erzielen [75].

Große Substituenten wie die chiralen Selektorreste reduzieren die Rotationsfreiheitsgrade der Polysiloxankette. Cyclosiloxane mit solchen Substituenten besitzen folglich wegen der kleineren Entropiezunahme eine geringere Polymerisationsneigung, so daß die Recyclisierung stär-



ker in den Vordergrund tritt. Während sich Cyclotetrasiloxane mit Valinbornylamid-Resten noch schnell und in guten Ausbeuten copolymerisieren lassen, benötigen Cyclotetrasiloxane mit Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin-Resten extrem lange Reaktionszeiten. Die Polymerausbeuten liegen entsprechend niedrig. Sind die Cyclodextrin-Reste dagegen an Trisiloxane geknüpft, erreicht man bei der Copolymerisation hohe Geschwindigkeitskonstanten und damit bessere Ausbeuten. Cyclotrisiloxane mit Amid- bzw. Cyclodextrin-Resten lassen sich mit Hexamethylcyclotrisiloxan sogar gezielt terpolymerisieren. So werden erstmals Polysiloxanphasen mit zwei unterschiedlichen chiralen Selektor-Seitenketten zugänglich.

Ziemelis und Saam [76] haben aus ihren Studien an Copolymeren ein Model zur Beschreibung der Copolymerisation von Cyclosiloxanen im thermodynamischen Gleichgewicht abgeleitet, das zu statistischen Copolysiloxanen führt und näherungsweise auch auf unser System anwendbar ist:



Die beiden Comonomer-Bausteine werden durch A und B repräsentiert. Das Polysiloxan (---) trägt zu einem bestimmten Zeitpunkt entweder A oder B als Endgruppe. Die jeweils mit Sternchen markierte aktive Spezies greift nucleophil am Cyclosiloxan an; sie ist für das Kettenwachstum verantwortlich. Die vier oben aufgeführten Umwandlungen besitzen unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten K. Nach Ziemelis und Saam verlaufen parallel zu den angegebenen Reaktionen stets noch Depolymerisation der wachsenden Polymerkette und Neuverteilung der Siloxaneinheiten zwischen zwei Polysiloxanketten.

### 3.4.1 Definitionen und Erklärungen

In der klassischen Siliconchemie werden für Siloxane funktionelle Kurzbezeichnungen verwendet [77,78]. Eine einzelne Dimethylsiloxy-Einheit wird D, ein aus n Einheiten bestehendes Cyclosiloxan  $D_n$  benannt. Sind in einer Siloxy-Einheit eine oder beide Methyl-Gruppen durch einen Rest R substituiert, lautet die Bezeichnung  $D^R$  bzw.  $D^{R,R}$ .

Die in dieser Arbeit eingesetzten Peralkyl- und Monohydroperalkyl-cyclosiloxane erhalten in diesem Sinne folgende Kurzbezeichnungen:

$D_3$ .....	Hexamethylcyclotrisiloxan ( <b>14</b> )
$D_3^{Et,Et}$ .....	Hexaethylcyclotrisiloxan ( <b>15</b> )
$D_4$ .....	Octamethylcyclotetrasiloxan ( <b>13</b> )
$D_4^{Et,Et}$ .....	Octaethylcyclotetrasiloxan ( <b>16</b> )
$D_3D^H$ .....	Heptamethylcyclotetrasiloxan ( <b>18</b> )
$D_2^{Et,Et}D^H$ .....	1,1,3,3-Tetraethyl-5-methylcyclotrisiloxan ( <b>17</b> )
$D_2D^{isH}$ .....	Pentamethyl{2-methyl-3-[hydrodimethylsiloxy(dimethylsilyl)]propyl}cyclotrisiloxan ( <b>23</b> )

Entsprechend wird auch für die selektorsubstituierten Cyclosiloxane eine Kurzbezeichnung eingeführt, aus der sowohl Spacer- als auch Selektortyp hervorgehen (jeweilige Eduktkombination in Klammer):

$D_3D^{pob-BA}$	( <b>18 / 9</b> )	$D_3D^{un-\beta-CD}$	( <b>18 / 2c</b> )
$D_2^{Et,Et}D^{pob-BA}$	( <b>17 / 9</b> )	$D_2D^{isi-\beta-CD}$	( <b>23 / 2b</b> )
$D_2D^{ispob-BA}$	( <b>23 / 9</b> )	$D_2D^{isun-\beta-CD}$	( <b>23 / 2c</b> )
$D_3D^{p-\beta-CD}$	( <b>18 / 2a</b> )	$D_2^{Et,Et}D^{un-\beta-CD}$	( <b>17 / 2c</b> )

p ... 1,3-propylen (trimethylen)

un ... undecamethylen

pob ... (1,3-propylenoxy)benzoyl

ispob ... 1,3-isobutylen + tetramethyldisilox-1,3-ylen + (1,3-propylenoxy)benzoyl

isun ... 1,3-isobutylen + tetramethyldisilox-1,3-ylen + undecamethylen

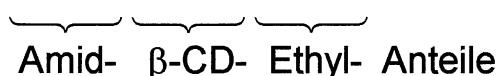
isi ... 1,3-isobutylen + tetramethyldisilox-1,3-ylen + 1,3-isobutylen

BA ... valinbornylamid

$\beta$ -CD ... permethyl- $\beta$ -cyclodextrin

Für die neu synthetisierten Polysiloxanphasen haben wir je nach chira-lem Selektor eine charakteristische Typen-Kennzeichnung gewählt. Phasen mit dem Selektor Valinbornylamid werden BORNAMID, solche mit Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin-Selektor BONDEX genannt. GC-Phasen, die beide Selektortypen enthalten, heißen entsprechend AMIDEX. Die an den Namen angehängte Kennung gibt die Spacerart (Schreibweise s. o.) sowie den Selektorgehalt und den Gehalt an Ethyl-Seitenketten wieder (in Mol %). Bei AMIDEX-Phasen steht die Kennung für Valinbornylamid an erster Stelle vor derjenigen für Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin. An letzter Stelle steht immer der Ethyl-Anteil der jeweiligen Phase.

AMIDEX-pob-21-un-2.5-Et-152


 Amid-  $\beta$ -CD- Ethyl- Anteile

Diese AMIDEX-Phase enthält 21 Mol % Seitenketten mit Valinbornylamid-Resten (pob-Spacer), 2.5 Mol % Seitenkette mit Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin-Resten (un-Spacer) und 152 Mol % Ethyl-Gruppen. Die verbleibenden 824.5 Mol % sind Methyl-Gruppen.

### 3.4.2 Definition der selektorspezifischen Ausbeute

Je nach Selektormonomer-/Comonomer-Kombination erhält man bei der Polymerisation unterschiedliche Polymerausbeuten und Selektor-Einbauraten. Die Ausbeute wird nach zweimaligem Umfällen aus Methanol/Dichlormethan 5:1 (v/v) und Trocknen des Polymers ermittelt. Sie wird in erster Linie durch den mittleren Polymerisationsgrad, aber auch durch die Polarität des Polysiloxans bestimmt, da chirale Phasen mit hohem Selektorgehalt eine geringe Löslichkeit im Fällungsmittel besitzen können. Die Einbaurate gibt den Bruchteil der Selektor-Seitenketten aller Monomercyclen an, der nach der Polymerisation im Polysiloxan wiedergefunden wird. Beispielsweise beträgt bei der 1:3-Copolymerisation von  $D_3D^{\text{pob-BA}}$  und  $D_3$  der Anteil an chiralen Selektor-Seitenketten in der Monomermischung  $1/26$ , im fertigen Polysiloxan aber nur  $2.2/100$ . Die Selektor-Einbaurate errechnet sich demnach zu  $(2.2 \cdot 26) / 100 = 0.57$ .

Da für die quantitative Erfassung und Bewertung einer Co-/Terpolymerisation beide Größen, Polymerausbeute  $Y$  (yield) und Selektor-Einbaurrate  $R$  (rate), maßgebend sind, wird das Produkt  $Y \cdot R$  als selektorspezifische Ausbeute  $S$  (selector-specific yield) definiert:

$$S = Y \cdot R$$

Zur vollständigen Charakterisierung der neu synthetisierten chiralen Phasen müssen neben der selektorspezifischen Ausbeute (d.h. einer synthetischen Größe) noch die wichtigsten GC-relevanten Eigenschaften wie Trennleistung, Inertie, thermische Stabilität und Oberflächenspannung berücksichtigt werden (siehe 5.).

### 3.4.3 Darstellung von BORNAMID- und BONDEX-Phasen durch unterschiedliche Selektormonomer-Comonomerkombinationen

BORNAMID-Phasen werden durch Copolymerisation der selektorsubstituierten Monomereinheiten  $D_3D^{\text{pob-BA}}$ ,  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}}$  oder  $D_2D^{\text{isob-BA}}$  mit den Comonomeren  $D_4$ ,  $D_3$  oder  $D_3^{\text{Et,Et}}$  dargestellt. Für eine gute chirale Trennleistung in der Kapillargaschromatographie muß der Molanteil der Selektor-Seitenketten im Polysiloxan 1.5 - 3.5% betragen. In Tabelle 2 sind Reaktionszeiten, Seitenkettenanteile (mit  $^1\text{H-NMR}$  ermittelt) sowie selektorspezifische Ausbeuten für unterschiedliche Selektormonomer-Comonomerkombinationen (jeweils im Verhältnis 1:3) zusammengestellt.

Durch Copolymerisation von  $D_3D^{\text{pob-BA}}$  mit  $D_4$  erhält man nach 38 h ein glasartiges Polymer; die selektorspezifische Ausbeute  $S$  beträgt 49% [36]. Ersetzt man  $D_4$  durch das reaktivere Comonomer  $D_3$ , wird die Reaktionszeit zwar verkürzt, aber gleichzeitig sinken Polymerausbeute und Selektor-Einbaurrate ( $S=28\%$ ). Wird  $D_4$  durch  $D_3^{\text{Et,Et}}$  ersetzt, verringert sich  $S$  bei gleicher Polymerisationsdauer ebenfalls auf 28%, und das vorliegende Polysiloxan enthält 65% Ethyl-Gruppen. Die Einführung der Diethylsiloxy-Sequenzen erniedrigt die Glasübergangstemperatur [79] der Amidphase und verbessert ihre Trennleistung unterhalb  $80^\circ\text{C}$  (siehe 5.3).

**Tabelle 2**

BORNAMID-Phasen aus (1:3)- und BONDEX-Phasen aus (1:10)-Copolymerisationen selektorsubstituierter Cyclotrisiloxane bzw. -tetrasiloxane mit den Comonomeren  $D_4$ ,  $D_3$  und  $D_3^{\text{Et,Et}}$  (Initiator KDMS).

Comonomere	Zeit <sup>1)</sup>	Y <sup>2)</sup>	Ethyl <sup>3)</sup>	Chiral <sup>4)</sup>	R <sup>2)</sup>	S <sup>2)</sup>
<i>BORNAMID aus 1:3-Comonomerverhältnis</i>						
$D_3D^{\text{pob-BA}} / D_4$	38 h	80%	–	1.9	0.61	49%
$D_3D^{\text{pob-BA}} / D_3$	14 h	49%	–	2.2	0.58	28%
$D_3D^{\text{pob-BA}} / D_3^{\text{Et,Et}}$	40 h	51%	65.7	2.1	0.55	28%
$D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}} / D_3$	2 h	60%	17.5	3.3	0.79	47%
$D_2D^{\text{ispob-BA}} / D_3$	2 h	32%	–	1.8	0.50	16%
<i>BONDEX aus 1:10-Comonomerverhältnis</i>						
$D_3D^{\text{p-}\beta\text{-CD}} / D_3^{\text{Et,Et}}$	10½ d	53%	76.5	0.35	0.24	13%
$D_3D^{\text{un-}\beta\text{-CD}} / D_3^{\text{Et,Et}}$	10½ d	38%	73.9	0.17	0.12	5%
$D_2D^{\text{isi-}\beta\text{-CD}} / D_3^{\text{Et,Et}}$	38 h	11%	71.9	0.28	0.20	2%
$D_2D^{\text{isi-}\beta\text{-CD}} / D_3$	38 h	37%	–	0.37	0.26	10%
$D_2D^{\text{isun-}\beta\text{-CD}} / D_3$	22 h	23%	–	0.21	0.15	3%
$D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}} / D_3^{\text{Et,Et}}$	70 h	24%	86.8	0.54	0.36	9%
$D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}} / D_3$	18 h	64%	5.74	0.42	0.28	18%

<sup>1)</sup> bis zum Abbruch (hochviskose Reaktionslösung)

<sup>2)</sup> Y = Polymerausbeute, R = Selektor-Einbaurrate, S = Y · R (selektorspezifische Ausbeute)

<sup>3)</sup> Molprozent Ethyl-Gruppen im Polymer

<sup>4)</sup> Molprozent Selektor-Seitenketten (mit Valinbornylamid- bzw. Permethy- $\beta$ -cyclodextrin-Rest) im Polymer

Zusatz von 18-Krone-6 zur Reaktionslösung von  $D_3D^{\text{pob-BA}}$  und  $D_3^{\text{Et,Et}}$  beschleunigt entgegen den Untersuchungen von Wright [80] die Polymerisation nicht. Offenbar wird das Gegenion des Siloxanolat-Initiators (Kalium-DMS) in unserem Polymerisationsmedium durch das Solvens Dimethoxyethan bereits sehr wirkungsvoll komplexiert.

Bei der Copolymerisation substituierter Cyclotrisiloxane liegt bereits nach 2 h hochmolekulares Polysiloxan vor. Für die Comonomer-Kombination  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}}/D_3$  beträgt die selektorspezifische Ausbeute 47%. Die Phase ist thermisch sehr stabil und besitzt eine hohe Inertie. Einen deutlich kleineren S-Wert (16%) erhält man für die 1:3-Copolymerisation von  $D_2D^{\text{ispob-BA}}$  und  $D_3$ . Vermutlich werden die Disiloxen-Einheiten der chiralen Seitenkette teilweise vom basischen Initiator angegriffen und durch Übertragungsreaktionen so der mittlere Polymerisationsgrad erniedrigt [73].

Die Selektor-Einbauraten sind bei BONDEX-Phasen (0.12-0.36) niedriger als bei BORNAMID-Phasen (0.50-0.79). Die wesentlich geringere Reaktivität der mit Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin substituierten Cyclosiloxane ist hierfür aber nur ein Grund. Wir haben beobachtet, daß die wachsende Polymerkette bei der Depolymerisation überwiegend die mit Cyclodextrin substituierten Siloxy-Einheiten auslagert. Hingegen besitzen beispielsweise die vom Selektor-Cyclus ins Polymer eingebrachten Ethyl-Gruppen eine Einbaurate von annähernd 1 (siehe auch 3.4.6).

BONDEX-Phasen erhält man durch Copolymerisation der Monomereinheiten  $D_3D^{\text{p-}\beta\text{-CD}}$ ,  $D_3D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$ ,  $D_2D^{\text{isi-}\beta\text{-CD}}$ ,  $D_2D^{\text{isun-}\beta\text{-CD}}$  oder  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$  mit den Comonomeren  $D_3$  oder  $D_3^{\text{Et,Et}}$ . Die chirale Trennleistung solcher Phasen ist ansprechend bis gut, sofern der Molanteil der Selektor-Seitenketten im Polymer mindestens 0.2% beträgt. In Tabelle 2 sind Reaktionszeiten, Seitenkettenanteile ( $^1\text{H-NMR}$ ) und S-Werte für unterschiedliche Selektormonomer-Comonomer-Kombinationen im Verhältnis 1:10 aufgeführt.

Copolymerisationen mit selektorsubstituierten Cyclotetrasiloxanen und  $D_3^{\text{Et,Et}}$  benötigen extrem lange Reaktionszeiten (10 d). Die Polymerausbeuten und Selektor-Einbauraten liegen bei Cyclen mit Trimethylen-Spacer niedriger als bei solchen mit Undecamethylen-Spacer. Beide

Phasen sind jedoch problemlos bis 200° C belastbar und zeigen eine bessere chirale Trennleistung als Lösungen von Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin in Polysiloxan.

Cyclotrisiloxane mit Cyclodextrin-Resten sind um ein Vielfaches reaktiver und lassen sich daher wesentlich schneller copolymerisieren. Die Kombination  $D_2D^{\text{isi-}\beta\text{-CD}}/D_3^{\text{Et,Et}}$  versagt allerdings und liefert einen S-Wert von nur 2%. Wird das Comonomer  $D_3^{\text{Et,Et}}$  durch  $D_3$  ersetzt, steigt der S-Wert sprunghaft auf 10%. Mit  $D_2D^{\text{isun-}\beta\text{-CD}}/D_3$  (Undecamethylen-statt Isobutylen-Spacersequenz) nehmen Einbauraten und Polymerausbeute wieder drastisch ab.

Die beste selektorspezifische Ausbeute (18%) läßt sich mit dem Paar  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}/D_3$  erzielen. Die so erhaltene Phase zeichnet sich durch hervorragendes chirales Trennvermögen aus und ist bis 250° C belastbar; hier vereinigen sich also gute Zugänglichkeit mit exzellenten GC-Eigenschaften. Ersetzt man das Comonomer  $D_3$  durch  $D_3^{\text{Et,Et}}$ , steigt zwar der Molanteil der Selektor-Seitenketten von 0.42 auf 0.54% an, gleichzeitig sinkt aber die Polymerausbeute auf 24%.

Der Einbau von Ethyl-Gruppen in das Polysiloxan wirkt sich günstig auf die Inertie einer chiralen Phase aus. Dies trifft verstärkt für BORNAMID-Phasen zu. BORNAMID-Phasen mit sehr hohem Ethyl-Gehalt (> 60%) besitzen allerdings erhöhte Oberflächenspannung [81] und haften daher sehr schlecht auf der Kapillaroberfläche. Bei allen BONDEX-Phasen und bei BORNAMID-Phasen mit geringerem Ethyl-Gehalt treten keine Benetzungsprobleme auf; ein negativer Einfluß der Ethyl-Gruppen auf die thermische Stabilität ist bei diesen Polysiloxanen entgegen den Befunden von Metkin und Mitarbeitern [82] nicht erkennbar (siehe auch 5.8).  $D_4^{\text{Et,Et}}$  besitzt gegenüber  $D_3^{\text{Et,Et}}$  eine deutlich geringere Reaktivität und wird daher nicht als Comonomer verwendet.

### 3.4.4 Steuerung des Selektorgehalts für BORNAMID- und BONDEX-Phasen durch Variation der Monomerverhältnisse (Einfluß der Initiatorwahl)

Variiert man für eine bestimmte Kombination von Comonomeren das Comonomerverhältnis, entstehen baugleiche Phasen mit unterschiedlichem Gehalt an chiralen Selektor-Seitenketten. Die Selektor-Einbau-raten und die Polymerausbeuten können hierbei leicht schwanken.

**Tabelle 3**

BORNAMID-Phasen durch Copolymerisation von mit Valinbornylamid-Res-ten substituierten Cyclotrisiloxanen und  $D_3$  in verschiedenen Molverhältnissen (Initiator KDMS).

Verhältnis <sup>1)</sup>	Zeit <sup>2)</sup>	Y <sup>3)</sup>	Ethyl <sup>4)</sup>	Amid <sup>5)</sup>	R <sup>3)</sup>	S <sup>3)</sup>
$D_2^{Et,Et}D^{pob-BA}/D_3$						
1:1	2 h	57%	39.9	6.4	0.77	44%
1:2	2 h	61%	22.5	3.5	0.63	38%
1:3	2 h	60%	17.5	3.3	0.79	47%
1:5	2 h	66%	11.6	2.1	0.75	50%
1:5 <sup>6)</sup>	3 h	72%	96.3	1.5	0.54	39%
$D_2D^{ispob-BA}/D_3$						
1:2	2 h	37%	–	3.0	0.67	25%
1:3	2 h	32%	–	1.8	0.50	16%
1:5	2 h	31%	–	1.2	0.48	15%

<sup>1)</sup> Molverhältnis der beiden Monomere in der Reaktionslösung

<sup>2)</sup> bis zum Abbruch (stark viskose Reaktionslösung)

<sup>3)</sup> Y = Polymerausbeute, R = Selektor-Einbaurate, S = Y · R (selektorspezi-fische Ausbeute)

<sup>4)</sup> Molprozent Ethyl-Gruppen im Polymer

<sup>5)</sup> Molprozent Valinbornylamid-Seitenketten im Polymer

<sup>6)</sup> Comonomer  $D_3^{Et,Et}$



Trägt man den Molanteil der Selektor-Seitenketten im Polymer gegen den Molanteil in der entsprechenden Monomermischung auf, erhält man eine Eichkurve, aus der für jedes beliebige Comonomerverhältnis der Selektorgehalt der zugehörigen chiralen Polysiloxanphase entnommen werden kann.

**Tabelle 4**

BONDEX-Phasen durch Copolymerisation von  $D_2^{\text{Et,Et}}$   $D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$  und  $D_3$  in verschiedenen Molverhältnissen mit KDMS bzw. KDES als Initiator.

Verhältnis <sup>1)</sup>	Zeit <sup>2)</sup>	Y <sup>3)</sup>	Ethyl <sup>4)</sup>	$\beta$ -CD <sup>5)</sup>	R <sup>3)</sup>	S <sup>3)</sup>
<i>Initiator Kaliumdimethylsiloxanolat</i>						
1 : 10	18 h	64%	5.7	0.42	0.28	18%
1 : 15	22 h	46%	4.0	0.32	0.31	14%
1 : 20	22 h	49%	3.1	0.21	0.27	13%
1 : 30	22 h	55%	2.1	0.17	0.31	17%
1 : 10 <sup>6)</sup>	70 h	24%	86.8	0.54	0.36	9%
<i>Initiator Kaliumdiethylsiloxanolat</i>						
1 : 10	16 h	52%	10.5	0.55	0.36	19%
1 : 13	3 h	64%	7.5	0.47	0.40	26%
1 : 15	22 h	54%	8.1	0.36	0.35	19%
1 : 30	2 h	58%	3.7	0.21	0.39	23%
1 : 10 <sup>6)</sup>	42 h	31%	98.1	0.73	0.48	15%

<sup>1)</sup> Molverhältnis der Monomere  $D_2^{\text{Et,Et}}$   $D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$  /  $D_3$  in der Reaktionslösung

<sup>2)</sup> bis zum Abbruch (stark viskose Reaktionslösung)

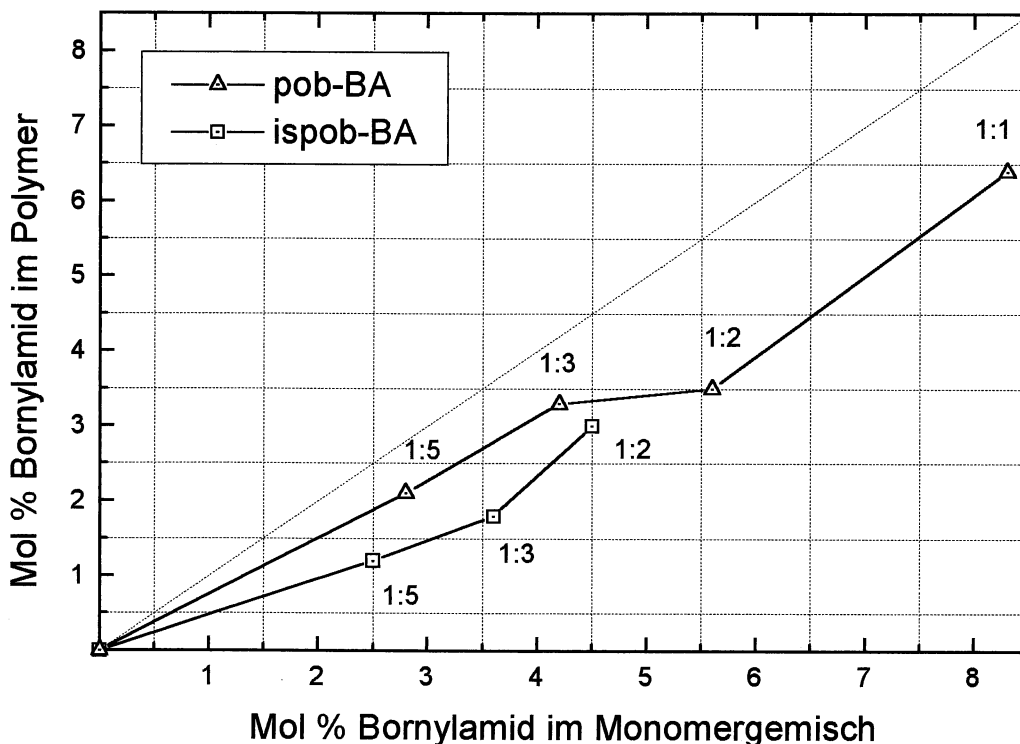
<sup>3)</sup> Y = Polymerausbeute, R = Selektor-Einbaurrate, S = Y · R (selektorspezifische Ausbeute)

<sup>4)</sup> Molprozent Ethyl-Gruppen im Polymer

<sup>5)</sup> Molprozent Permethy- $\beta$ -cyclodextrin-Seitenketten im Polymer

<sup>6)</sup> Comonomer  $D_3^{\text{Et,Et}}$

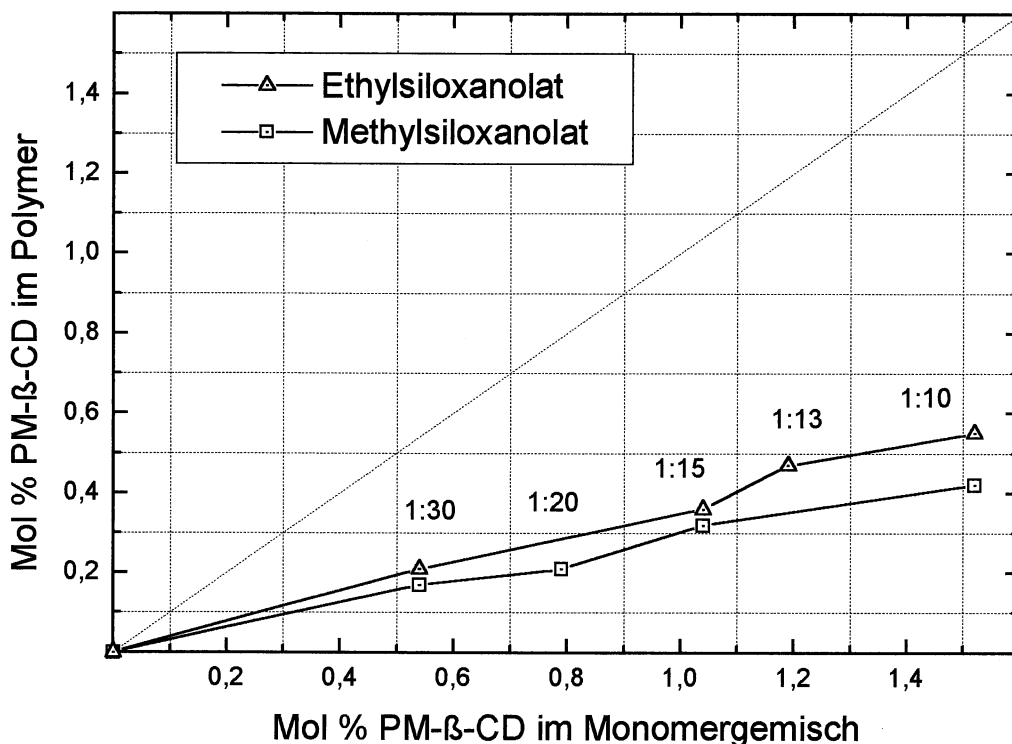
BORNAMID-Phasen: Für die Kombination  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}}/D_3$  wird das Verhältnis der beiden Comonomeren von 1:1 bis 1:5 variiert; der Valinbornylamid-Seitenkettenanteil im gebildeten Polymer wird mit  $^1\text{H-NMR}$  ermittelt. Für das Paar  $D_2D^{\text{ispob-BA}}/D_3$  wird das Verhältnis von 1:2 bis 1:5 variiert. Die jeweiligen selektorspezifischen Ausbeuten  $S$  sind Tabelle 3 zu entnehmen. Mit dem Selektormonomer  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}}$  erhält man durchweg höhere Polymerausbeuten  $Y$ . Bei der Ermittlung der Selektor-Einbauraten  $R$  für  $D_2D^{\text{ispob-BA}}$  müssen auch die Disiloxyl-Sequenzen der Selektor-Seitenketten berücksichtigt werden. Durch Vergleich der beiden Eichkurven (Abbildung 4) wird deutlich, daß mit  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}}$  im erfaßten Bereich stets eine höhere Valinbornylamid-Einbaurate  $R$  erzielt wird (Anmerkung: Der 1:2-Wert wurde überprüft und bestätigt).



**Abbildung 4**

Wiederfindung des chiralen (Valin-)Bornylamid-Selektors in der Polymerkette bei Copolymerisationen von  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}}$  bzw.  $D_2D^{\text{ispob-BA}}$  und  $D_3$ .

BONDEX-Phasen: Für die Kombination  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}/D_3$  wird das Verhältnis der beiden Comonomeren zwischen 1 : 10 und 1 : 30 variiert; der Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin-Seitenkettenanteil im gebildeten Polymer wird mit  $^1\text{H-NMR}$  ermittelt. Sowohl für KDMS wie für KDES als Initiator werden die Einflüsse auf die Selektor-Einbaurrate untersucht. Wie Tabelle 4 zeigt, beträgt die Polymerausbeute 50 - 60%; die selektorspezifische Ausbeute  $S$  ist mit dem KDES-Initiator durchgehend etwas größer, was sich bereits in der erhöhten Cyclodextrin-Einbaurrate  $R$  widerspiegelt. Dies wird auch beim Vergleich der beiden Eichkurven deutlich (Abbildung 5). Da KDES bei der Synthese von BORNAMID-Phasen hingegen eine Abnahme von  $R$  bewirkt, müssen cyclodextrin-spezifische Wechselwirkungen für die Zunahme der Initiatorreaktivität bei der BONDEX-Synthese verantwortlich sein. Ersetzt man bei der 1 : 10-Copolymerisation das Comonomer  $D_3$  durch  $D_3^{\text{Et,Et}}$ , ist die Selektor-Einbaurrate  $R$  für beide Initiatorsysteme überraschenderweise höher, während die Polymerausbeute drastisch abnimmt.



**Abbildung 5**

Wiederfindung des chiralen Cyclodextrin-Selektors in der Polymerkette bei Copolymerisationen von  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$  und  $D_3$  mit KDMS (Methylsiloxanolat) bzw. KDES (Ethylsiloxanolat) als Initiator.

### 3.4.5 Chirale Polysiloxanmischphasen mit Valinbornylamid und Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin in der Seitenkette (AMIDEX)

Durch Terpolymerisation von  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$ ,  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}}$  und  $D_3$  erhält man Polysiloxanphasen, die sowohl Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin- wie auch Valinbornylamid-Reste als chirale Seitenketten besitzen. Mit den Eichkurven (Abb. 4 und 5) werden die Edukt-Molverhältnisse ermittelt, die für einen definierten Selektorgehalt erforderlich sind. Für Valinbornylamid stimmen die experimentell ermittelten mit den voraus berechneten Einbauraten überein; für Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin liegen die Einbauraten jeweils 20 - 30% höher (Tabelle 5). Polymerisiert man die Cyclosiloxane im Verhältnis 2 : 17 : 83, erhält man eine Phase mit 2.1% Amid- und 0.14% Cyclodextrin-Gehalt (AMIDEX-A). Sie ist in ihren Trenneigenschaften und ihrer allgemeinen chromatographischen Charakteristik

**Tabelle 5**

AMIDEX-Phasen durch Terpolymerisation der Cyclotrisiloxane  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$ ,  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}}$  und  $D_3$  in verschiedenen Verhältnissen (Initiator KDMS).

Verhätt. <sup>1)</sup>	Zeit <sup>2)</sup>	Y <sup>3)</sup>	Ethyl <sup>4)</sup>	Amid <sup>5)</sup>	R <sub>BA</sub> <sup>3)</sup>	$\beta$ -CD <sup>6)</sup>	R <sub>CD</sub> <sup>3)</sup>	S <sup>3)</sup>
2 : 17 : 83	9½ h	61%	13.4	2.1	0.76	0.14	0.42	19%
2 : 7 : 33	14 h	53%	14.3	2.1	0.75	0.25	0.32	13%
1 : 1 : 9	11 h	54%	13.3	1.2	0.78	0.50	0.33	14%
2 : 7 : 33 <sup>7)</sup>	14 h	44%	2.9	0.5	0.21	0.18	0.24	2%
1 : 2 : 8 <sup>8)</sup>	10 d	14%	48.5	0.9	0.32	0.11	0.08	0.4%

1) Molverhältnis  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}} / D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}} / D_3$  in der Reaktionslösung

2) bis zum Abbruch (stark viskose Reaktionslösung)

3) Y = Polymerausbeute, R<sub>BA</sub> = Bornylamid-Einbaurate, R<sub>CD</sub> = Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin-Einbaurate, S = Y · R<sub>BA</sub> · R<sub>CD</sub> (selektorspezifische Ausbeute)

4) Molprozent Ethyl-Gruppen im Polymer

5) Molprozent Bornylamid-Seitenketten im Polymer

6) Molprozent Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin-Seitenketten im Polymer

7) Bornylamid-Monomer  $D_3D^{\text{pob-BA}}$

8) Molverhältnis  $D_3D^{\text{p-}\beta\text{-CD}} / D_3D^{\text{pob-BA}} / D_3^{\text{Et,Et}}$

einer reinen Amid-Phase sehr ähnlich. Terpolymerisation im Verhältnis 1:1:9 liefert AMIDEX-C (0.50% PM- $\beta$ -CD, 1.2% Amid) mit überwiegendem Cyclodextrin-Charakter. Ein Eduktverhältnis 2:7:33 liefert die Phase AMIDEX-B, deren Trennverhalten zwischen dem der beiden reinen Phasentypen liegt.

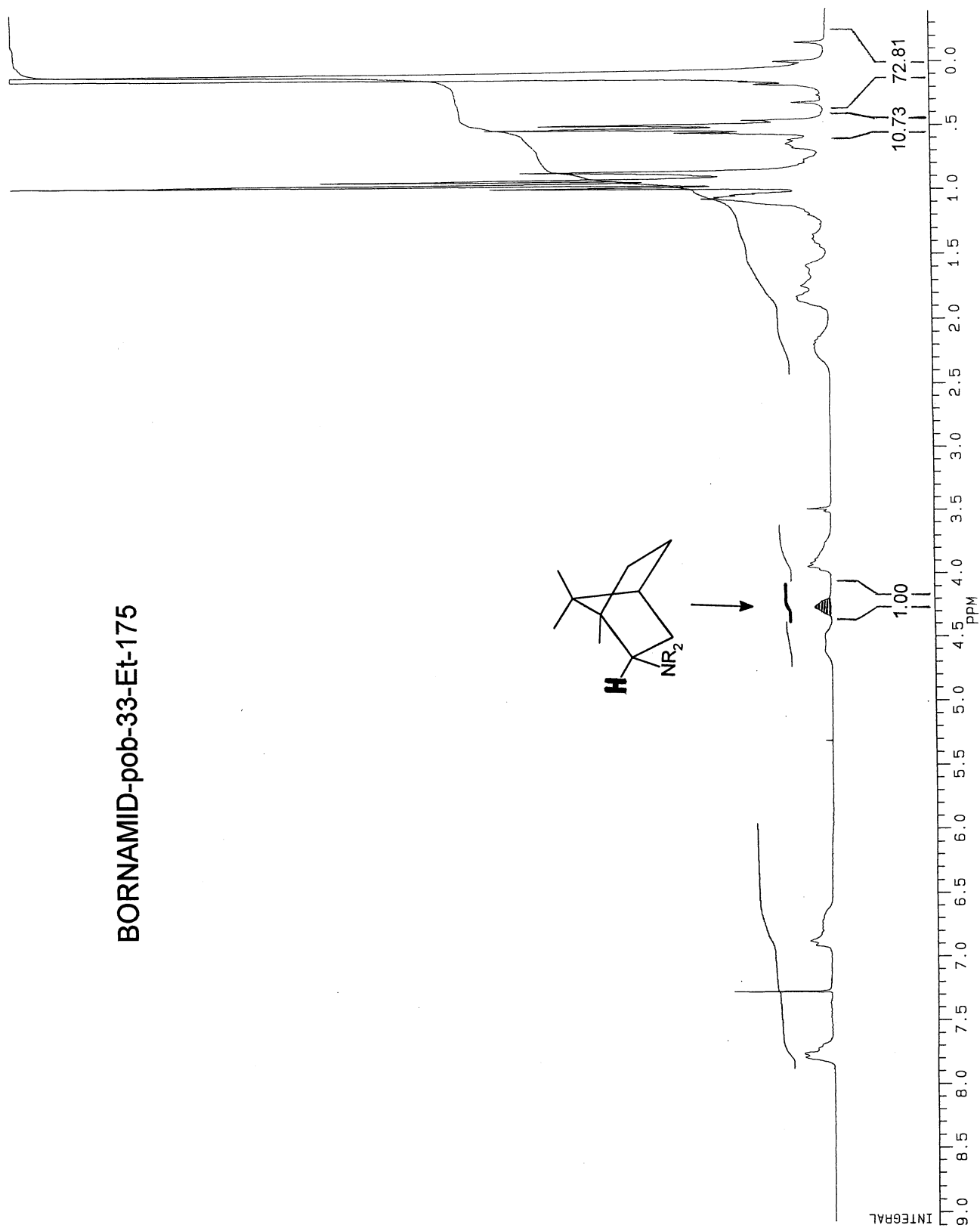
Ersetzt man den Edukt-Cyclus  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}}$  durch  $D_3D^{\text{pob-BA}}$ , sinkt die selektorspezifische Ausbeute  $S$  bei der 2:7:33-Terpolymerisation von 13 auf 2%; das Cyclotetrasiloxan ist also bei dieser Umsetzung nicht reaktiv genug. Genausowenig läßt sich für die Kombination  $D_3D^{\text{p-}\beta\text{-CD}}/D_3D^{\text{pob-BA}}/D_3^{\text{Et,Et}}$  (1:2:8) die Terpolymerisation gezielt steuern. Die erhaltene Mischphase besitzt zwar bessere Trenneigenschaften als eine reine Amid-Phase, ihr  $S$ -Wert liegt mit 0.4% jedoch auf einem kaum mehr zu vertretenden niedrigen Niveau.

#### 3.4.6 Ermittlung des Selektorgehalts und Abschätzung der mittleren Molmasse aus $^1\text{H-NMR}$ -Daten

**Ermittlung des Selektorgehalts:** Der Anteil der chiralen Selektor-Seitenketten an der Gesamtzahl aller Seitengruppen einer Polysiloxanphase läßt sich anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermitteln. Voraussetzung hierfür ist, daß jeweils zumindest eines der Signale der unterschiedlichen Substituenten (Methyl-/Ethyl-Gruppen, Valinbornylamid-/Permethyln- $\beta$ -cyclodextrin-Reste) eindeutig differenziert und somit durch das Integral exakt erfassbar ist.

Das breite Singulett der Si- $\text{CH}_3$ -Gruppe liegt frei bei etwa 0.1 ppm und läßt sich problemlos integrieren. Für die Si- $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe zeigt das  $^1\text{H-NMR}$  ein Quartett bei 0.51 ppm für die Methylen- und ein Triplett bei 0.92 ppm für die Methyl-Einheit. Welches dieser beiden Signale zur Ermittlung des Ethyl-Seitenkettenanteils herangezogen wird, hängt vom jeweiligen Phasentyp ab. Bei BORNAMID-Phasen wird das Ethyl-Triplett von Bornyl-Signalen überlagert (0.7 - 1.7 ppm). Deshalb muß der Ethyl-Gehalt über das Quartett-Integral ermittelt werden; die Si- $\text{CH}_2$ -Protonen des Trimethylenoxybenzoyl-Spacers sind geringfügig differenziert (0.63 ppm). Bei den BONDEX-Phasen besitzen die Si- $\text{CH}_2$ -Protonen des aliphatischen Spacers die gleiche chemische Verschiebung

## BORNAMID-pob-33-Et-175



wie die Methylen-Einheiten der Ethyl-Gruppen, so daß zur numerischen Gehaltsbestimmung das Triplett-Integral herangezogen werden muß. Bei AMIDEX-Phasen sind beide Ethyl-Signale überlagert. Man wählt das Quartett-Signal und erhält den korrekten Ethyl-Gehalt, indem man davon den Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin-Seitenkettenanteil (und damit die überlagernde Methylen-Einheit des aliphatischen Spacers) abzieht.

Der Valinbornylamid-Anteil im Polysiloxan wird über das Bornyl-Signal des zur Amino-Gruppe geminalen Ring-Protons (2-H, 4.25 ppm) ermittelt. Der Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin-Gehalt läßt sich aus dem Integral der sieben Glucose-Protonen am jeweiligen anomeren C bestimmen (1-H, 5.12 ppm). Diese Signale erscheinen bei allen Phasentypen von den übrigen Resonanzen eindeutig abgesetzt.

Für die Phasentypen BORNAMID (Abbildung 6), BONDEX (Abbildung 7) und AMIDEX (Abbildung 8) wird die Vorgehensweise zur Ermittlung der Seitenkettenanteile aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Integralen jeweils für eine Zusammensetzung in den Tabellen 6 - 8 beispielhaft vorgestellt. Der Anteil von chiralen Seitenketten bzw. Ethyl-Resten findet sich in Mol % in der jeweiligen Typen-Kennzeichnung der Phase wieder.

**Tabelle 6**

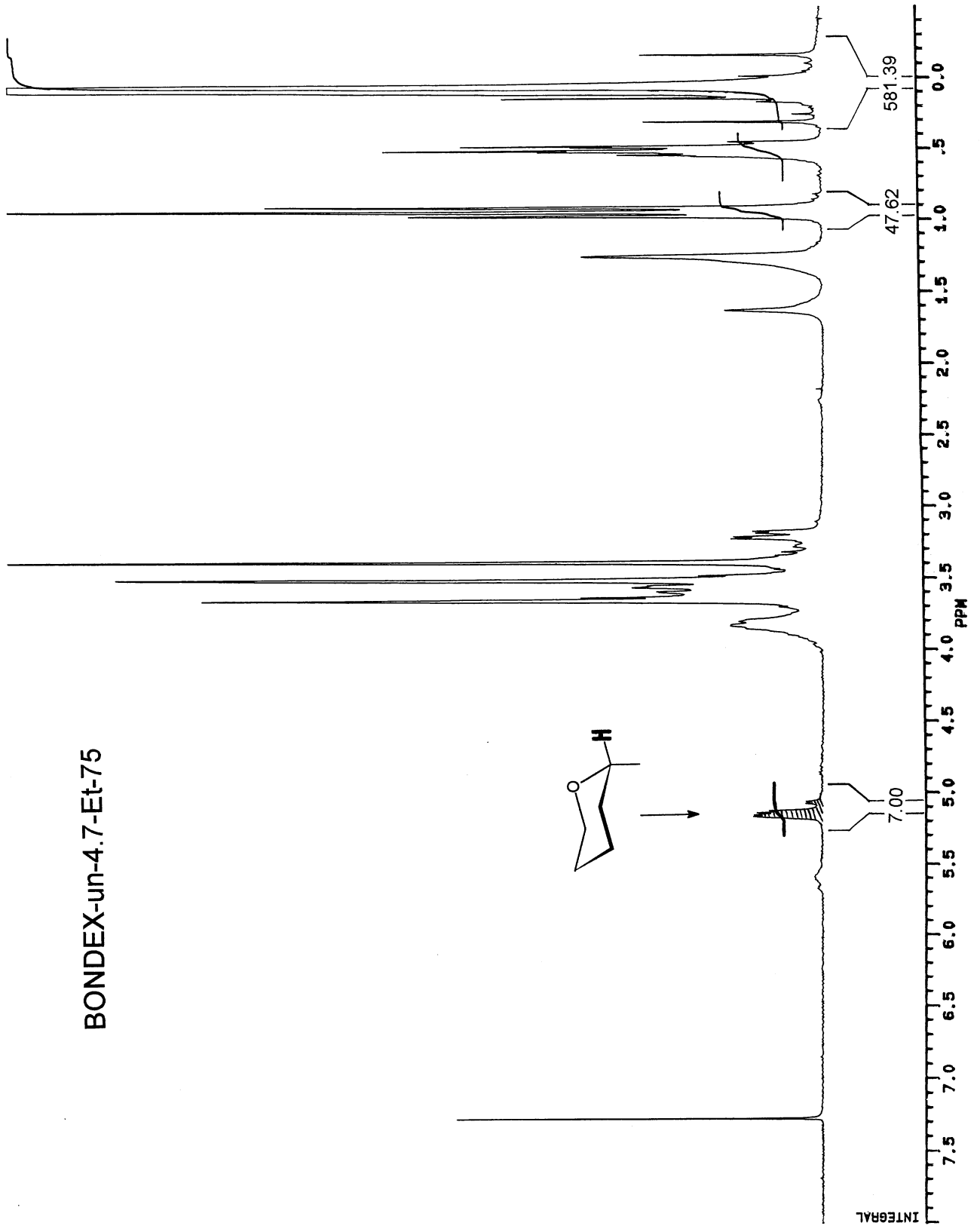
Ermittlung des Selektoranteils in BORNAMID-pob-33-Et-175.

Signal	Integral	Seitenketten	Mol %
2-H (Bornyl)	1.00	1.00	33
Si-CH <sub>2</sub> (Ethyl)	10.73	5.37	175
Si-CH <sub>3</sub>	72.81	24.27	792
		$\Sigma$ 30.64	1000

**Abbildung 6**

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von BORNAMID-pob-33-Et-175 (50 mg/ml in  $\text{CDCl}_3$ ).

BONDEX-un-4.7-Et-75



INTEGRAL



**Tabelle 7**

Ermittlung des Selektoranteils in BONDEX-un-4.7-Et-75.

Signal	Integral	Seitenketten	Mol % <sub>o</sub>
1-H (PM-β-CD)	7.00	1.00	4.7
Si-Ethyl (CH <sub>3</sub> )	47.62	15.87	75.3
Si-CH <sub>3</sub>	581.39	193.80	920.0
		Σ 210.67	1000.0

**Tabelle 8**

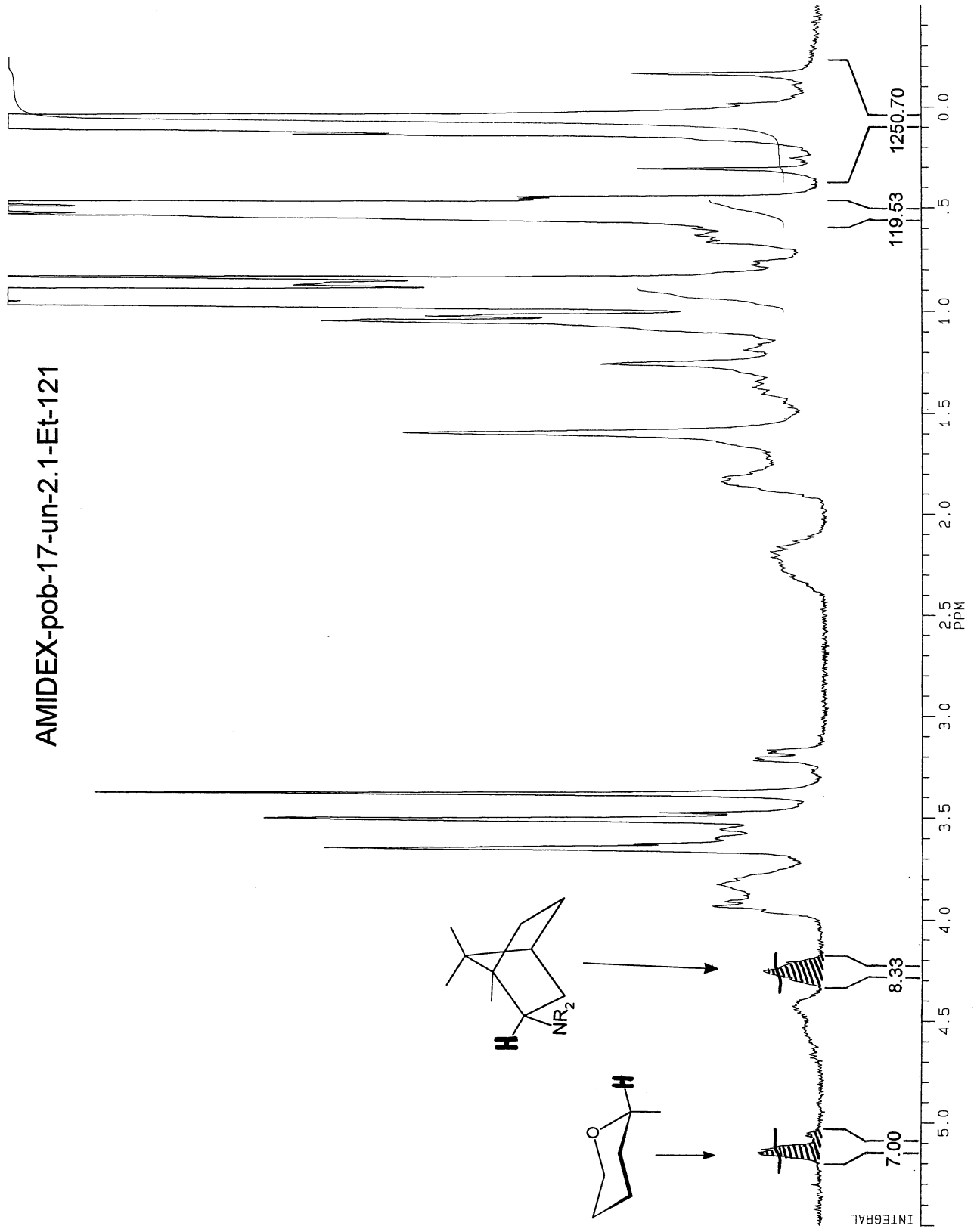
Ermittlung des Selektoranteils in AMIDEX-pob-17-un-2.1-Et-121.

Signal	Integral	Seitenketten	Mol % <sub>o</sub>
1-H (PM-β-CD)	7.00	1.00	2.1
2-H (Bornyl)	8.33	8.33	17.2
Si-CH <sub>2</sub> (Ethyl)	119.53	58.77 (-1)	121.1
Si-CH <sub>3</sub>	1250.70	416.90	859.6
		Σ 485.00	1000.0

**Abschätzung der mittleren Molmasse:** Mittlere Molmasse ( $\bar{M}$ ) und Molmassenverteilung von Polysiloxanen werden überwiegend durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Um befriedigende Ergebnisse zu erhalten, müssen bei dieser Methode allerdings zahlreiche Randbedingungen beachtet werden [83]. Häufig wird auch die Endgruppenmethode angewendet: Besitzt ein Polymer analytisch bestimmbare reaktive (End-)Gruppen, liefert die Titration den Absolutwert

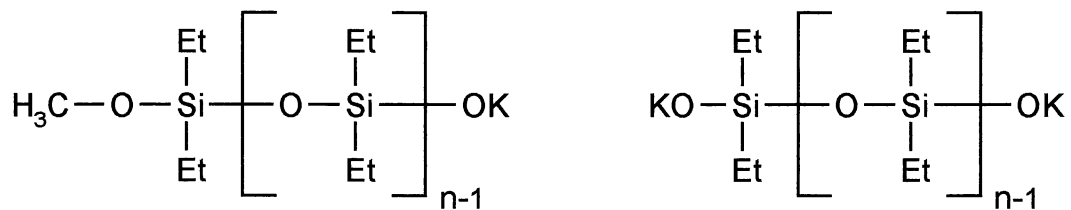
**Abbildung 7**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von BONDEX-un-4.7-Et-75 (90 mg/ml in CDCl<sub>3</sub>).

## AMIDEX-pob-17-un-2.1-Et-121



für  $\bar{M}$ ; eine vorherige Eichung entfällt. Allerdings muß die Konstitution des Polymers bekannt sein. Mit der schnelleren und genaueren FT-NMR-Spektroskopie können auch chemisch nicht-reaktive Gruppen bestimmt werden. Hierbei werden zumeist die wesentlich einfacheren  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Spektren ausgewertet [84,85,86]. Die Molmasse des Polysiloxans darf dabei nicht zu hoch sein, damit die Signalintensität für die Endgruppe noch innerhalb des dynamischen Bereichs der NMR-Spektroskopie liegt.  $^1\text{H}$ -NMR wird seltener eingesetzt, weil die Signale gleicher Substituenten an mono-, di- und trifunktionellen Siloxy-Einheiten kaum differenziert erscheinen.

Für die durch Copolymerisation von  $\text{D}_2^{\text{Et,Et}}\text{D}^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$  und  $\text{D}_3$  synthetisierten BONDEX-Phasen läßt sich  $\bar{M}$  aus  $^1\text{H}$ -NMR-Daten abschätzen. Aus dem Seitenkettenverhältnis (s. o.) kann die relative Zusammensetzung des Polysiloxangerüsts abgeleitet werden. Mit Kaliumdiethylsiloxanolat (KDES) als Initiator kann nach Bestimmung der durch den Initiator ins Polymer eingebrachten Diethylsiloxy-Einheiten die mittlere Molmasse berechnet werden.



**Abbildung 9**

KDES-Initiatormolekül als Mono-Ion (links) oder Di-Ion (rechts); Et = Ethyl.

Diese durch Umsetzung von Kaliummetholat mit Hexamethylcyclotrisiloxan dargestellte Initiatorlösung enthält nach unseren Befunden mono- und di-ionische Initiator-moleküle (Abbildung 9). Nach Absättigung der Siloxanolat-Anionen mit Chlortrimethylsilan wird mit  $^1\text{H}$ -NMR das Verhältnis Mono-Ion/Di-Ion als 1:1.18 und der mittlere Diethylsiloxy-Gehalt pro Initiator-molekül zu  $n = 11.6$  bestimmt (siehe 7.5 b).

**Abbildung 8**

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von AMIDEX-pob-17-un-2.1-Et-121 (30 mg/ml in  $\text{CDCl}_3$ ).

**Tabelle 9**

Mittlere Molmasse für BONDEX-un-4.7-Et-75 (1 : 13-Copolymerisation).

Siloxy-Einheit	Molmasse	Mol % <sup>1)</sup>	Normierung <sup>2)</sup>	Σ Masse
Et-SiO-Et (Init.)	102.21	27.9	11.6	1 185.6
Me-SiO-un-β-CD	1627.9	9.5	3.9	6 348.8
Me-SiO-Me	74.15	914.8	380.3	28 199.2
Et-SiO-Et (Cycl.)	102.21	47.8	19.9	2 034.0
Endgruppen				46.1
		<u>1000.0</u>	$\bar{M}_z$	<u>37 813.7</u>

<sup>1)</sup> Berechnet aus <sup>1</sup>H-NMR-Daten    <sup>2)</sup> 11.6 Diethylsiloxy-Einheiten aus Initiator

**Tabelle 10**

Mittlere Molmasse für BONDEX-un-2.1-Et-37 (1 : 30-Copolymerisation).

Siloxy-Einheit	Molmasse	Mol % <sup>1)</sup>	Normierung <sup>2)</sup>	Σ Masse
Et-SiO-Et (Init.)	102.21	15.0	11.6	1 185.6
Me-SiO-un-β-CD	1627.9	4.2	3.2	5 209.3
Me-SiO-Me	74.15	959.2	741.8	55 004.5
Et-SiO-Et (Cycl.)	102.21	21.6	16.7	1 706.9
Endgruppen				46.1
		<u>1000.0</u>	$\bar{M}_z$	<u>63 152.4</u>

<sup>1)</sup> Berechnet aus <sup>1</sup>H-NMR-Daten    <sup>2)</sup> 11.6 Diethylsiloxy-Einheiten aus Initiator

Man muß berücksichtigen, daß nicht nur KDES, sondern auch das selektorsubstituierte Cyclosiloxan  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$  Ethyl-Gruppen ins Polysiloxan einbringt. Verwendet man bei einem vorgegebenen Comonomerverhältnis nicht KDES, sondern KDMS (Kaliumdimethylsiloxanolat) als Initiator, zeigt der  $^1\text{H}$ -spektroskopische Befund, daß die vom Cyclosiloxan gelieferten Diethylsiloxy-Einheiten nahezu vollständig in die Polymerkette eingebaut sind (95 - 97%). Man darf daher von 100% Einbaurrate ausgehen und für die Polymerisation mit KDES die vom Initiator stammenden zusätzlichen Ethyl-Gruppen einfach durch Differenzbildung berechnen.

Wie die mittlere Molmasse nach dieser Methode bestimmt wird, wird für die chiralen Phasen BONDEX-un-4.7-Et-75 und BONDEX-un-2.1-Et-37 an zwei Beispielen in Tabelle 9 und 10 verdeutlicht. Man erhält ein Zahlenmittel  $\bar{M}_z$ . Folgende Fehlerquellen müssen dabei berücksichtigt werden: aus  $^1\text{H}$ -NMR-Integralen berechnete Seitenkettenanteile (relativer Fehler 5%); mittlerer Ethyl-Gehalt pro Initiatormolekül (Durchschnittswert aus zwei Bestimmungen; 10%); Annahme eines vollständigen Einbaus der vom Cyclosiloxan gelieferten Ethyl-Gruppen in das Polymer (5%). Für den maximalen relativen Fehler bei der Molmassenbestimmung erhält man demnach 20%. Gerundet ergeben sich damit für die beiden BONDEX-Phasen folgende mittleren Molmassen (in Dalton):

$$\begin{aligned} \text{BONDEX-un-4.7-Et-75: } \bar{M}_z &= 37\,800 \pm 7\,600, \\ \text{BONDEX-un-2.1-Et-37: } \bar{M}_z &= 63\,200 \pm 12\,600. \end{aligned}$$

Die große Differenz zwischen den beiden Werten überrascht nicht, wenn man berücksichtigt, daß bei der Synthese von BONDEX-un-2.1-Et-37 eine um 50% niedrigere Initiatorkonzentration eingesetzt wurde als bei der Synthese von BONDEX-un-4.7-Et-75 (siehe 7.5 d), denn der mittlere Polymerisationsgrad und die Initiatorkonzentration stehen in einem reziproken Verhältnis.

## 4. Chirale Erkennung in der Gaschromatographie

Die chirale Erkennung, d.h. die Differenzierung von optischen Antipoden beruht in der Gaschromatographie auf der Ausbildung energetisch unterschiedlicher diastereomerer Assoziate zwischen den beiden enantiomeren Analyten und dem chiralen Selektor in der stationären Phase. Während die thermodynamische Stabilität der Assoziate durch die freie Enthalpiedifferenz  $\Delta G_R$  bzw.  $\Delta G_S$  beschrieben wird, ist für die Enantioselektivität allein der Unterschied der freien Enthalpiedifferenzen  $\Delta(\Delta G)_{R,S}$  maßgebend. Daher können prinzipiell starke oder schwache Selektor-Selektand-Wechselwirkungen zu einer chiralen Erkennung führen. Der jeweilige Beitrag von Enthalpie und Entropie sowie die Temperaturabhängigkeit ergeben sich aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung:

$$\Delta(\Delta G)_{R,S} = \Delta(\Delta H)_{R,S} - T \cdot \Delta(\Delta S)_{R,S}$$

So wird beispielsweise an einer Amid-Phase die Umkehrung der Elutionsreihenfolge von Enantiomeren oberhalb einer „isoenantioselektiven“ Temperatur beobachtet [87]. Aus dem bei isothermer Messung ermittelten Trennfaktor  $\alpha$  (siehe 5.2) läßt sich  $\Delta(\Delta G^\circ)_{R,S}$  berechnen:

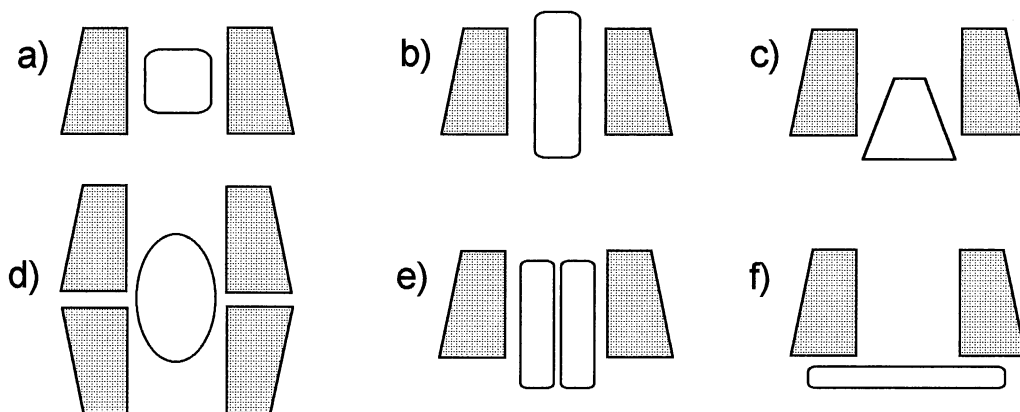
$$\Delta(\Delta G^\circ)_{R,S} = -R \cdot T \cdot \ln \alpha$$

Wegen der hohen Effizienz der hochauflösenden Kapillargaschromatographie ergibt sich oftmals bereits mit einem minimalen Unterschied in der freien Enthalpie von 100 J/mol Basislinientrennung.

Gil-Av führte die Selektor-Selektand-Wechselwirkung an Amid-Phasen zuerst ausschließlich auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Carbonyl- und Amino-Gruppen zurück [6] und formulierte fünf- und siebengliedrige Komplexe [88]. Inzwischen besteht allerdings kein Zweifel mehr daran, daß bei der chiralen Erkennung auch Dipol-Dipol- und sterische Wechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen. Wie in der HPLC müssen bei aromatischen Selektor-Selektand-Systemen zusätzlich  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Die von Pirkle für die Flüssigkeitschromatographie neu formulierte Drei-Punkte-Regel [89] läßt sich auch auf die Gaschromatographie übertragen: *Für chirale*

Erkennung sind mindestens drei gleichzeitige Wechselwirkungen zwischen der chiralen stationären Phase und wenigstens einem der Enantiomere erforderlich, wobei zumindest eine dieser Wechselwirkungen von der Stereochemie abhängig sein muß. Wenn im jeweiligen Assoziat das eine Enantiomer durch das andere ausgetauscht wird, muß mindestens eine der geforderten Wechselwirkungsenergien sich betragsmäßig ändern bzw. wegfallen.

Das chirale Trennverhalten an Cyclodextrin-Phasen ist wesentlich komplexer als zunächst angenommen; im einzelnen sind die betreffenden Mechanismen nicht endgültig geklärt, insbesondere nicht der jeweilige Beitrag der unterschiedlichen Assoziat-Bildungen. Die Fähigkeit unterivatisierter Cyclodextrine, in wäßriger Lösung Anlagerungs- und Einschlußverbindungen (Addukte) zu bilden, ist seit langem bekannt; sie ist durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen eindeutig bewiesen [90]. Je nach Größe und Form des Gastmoleküls besitzen die Addukte unterschiedliche Gestalt (Abbildung 10). Einschlußverbindungen sind in der Regel um so stabiler, je besser der Cyclodextrin-Hohlraum vom hydrophoben Molekülteil des Gastes ausgefüllt wird.



### Abbildung 10

Gestalt von Cyclodextrin-Addukten: a) vollständiger, b) axialer, c) partieller Einschluß, d) 2:1-, e) 1:2-Einschlußverbindung, f) deckelartige Anlagerungsverbindung (nach G. Wenz [39]).

Bei der gaschromatographischen Enantiomerentrennung an Cyclodextrin-Derivaten ist kein so eindeutiger Zusammenhang zwischen Molekülgröße und Enantioselektivität erkennbar. Oftmals lassen sich

höhere Homologe einer racemischen Meßreihe nur an  $\alpha$ -Cyclodextrin-Phasen trennen, während  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrin trotz des größeren Käfigs keine Selektivität zeigen [91]. Da andererseits auch Enantiomere getrennt werden, die aufgrund ihrer Größe überhaupt nicht in den Cyclodextrin-Torus eindringen können, sind Einschlußverbindungen als alleinige Ursache für eine Trennung fraglich. Daß Enantiomere chiraler Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Heptamethylnonan [28] oder 3,4-Dimethylhexan (diese Arbeit, siehe 5.7) getrennt werden, legt einen Inclusionsmechanismus nahe. Gesättigte Kohlenwasserstoffe können nur van-der-Waals-Wechselwirkungen ausbilden, so daß ein sehr enger Kontakt zwischen Selektor und Selektand erforderlich ist, um ein hinreichend großes  $\Delta(\Delta G)_{R,S}$  zu erzielen (Lennard-Jones-Potential). Dies ist außer für eine Einschlußverbindung nur schwer vorstellbar. Bei der Chromatographie an perpentilyierter Amylose bleibt im Vergleich zu Cyclodextrin-Phasen nur eine geringe Restselektivität erhalten [92]. Die macrocyclische Struktur der Cyclodextrine ist also für die chirale Erkennung unentbehrlich.

Es spricht einiges dafür, daß bei der Bildung der für die Enantiomeren-differenzierung verantwortlichen Assoziate ein hydrophober Teil des Selektormoleküls in den Cyclodextrin-Torus eindringt, während polare Molekülgruppen mit der chiralen Peripherie des Cyclodextrins, beispielsweise durch Dipol-Dipol-Kräfte oder Wasserstoffbrücken, in Wechselwirkung treten [93,94]. Natur und Größe dieser Wechselwirkungen werden, ebenso wie die Dimension des Torus, stark durch die Art der Cyclodextrin-Substituenten beeinflusst.

Um genauere Aufschlüsse über den Trennmechanismus zu erhalten, wurden einige aufwendige Molecular-Modelling-Studien durchgeführt. Schomburg und Mitarbeiter [95] haben so experimentell ermittelte Trennfaktoren mit Hilfe der für die diastereomeren Selektor-Selektand-Komplexe berechneten Energieunterschiede interpretiert. Dabei zeigte sich, daß eine chirale Erkennung allein durch Wechselwirkungen an der äußeren Oberfläche des Cyclodextrins unwahrscheinlich ist. Dieser Befund steht im Einklang mit der oben formulierten Annahme eines partiellen Einschlusses.



Vorhersagen bezüglich der Enantioselektivität einer Cyclodextrin-Phase gegenüber einer optisch aktiven Testkomponente sind kaum möglich. Vielen Meßreihen zeigen, daß kleine strukturelle Molekülunterschiede wie die Position oder die Länge eines Substituenten häufig eine extreme Veränderung in der chiralen Auftrennung bewirken.

## 5. Systematische Vergleiche zum Trennverhalten von BORNAMID-, BONDEX- und AMIDEX-Phasen

### 5.1 GROB-Test zur Charakterisierung der allgemeinen chromatographischen Eigenschaften

Der GROB-Test [96] ist ein inzwischen auch kommerziell verfügbarer Standard-Qualitätstest für Kapillarsäulen, der einen Temperaturbereich bis 200° C abdeckt. Das Chromatogramm eines GROB-Tests liefert Aussagen über Phaseneigenschaften wie Polarität, Acidität - Basizität, Inertie, Filmdicke und achirale Trennleistung. Die Testmischung I enthält zwölf Verbindungen, die in Hexan/Dichlormethan gelöst sind. Hinter den Substanzbezeichnungen sind in Klammer die im folgenden in den Chromatogrammen verwendeten Abkürzungen angegeben:

D(-)-2,3-Butandiol (D)	2,6-Dimethylphenol (DMP)
n-Decan (C <sub>10</sub> )	rac. 2-Ethylhexansäure (S)
n-Undecan (C <sub>11</sub> )	Dicyclohexylamin (am)
Nonanal (al)	Methyldecanoat (E <sub>10</sub> )
Octanol (ol)	Methylundecanoat (E <sub>11</sub> )
2,6-Dimethylanilin (DMA)	Methylaurat (E <sub>12</sub> )

Die Polarität einer Phase läßt sich aus den unterschiedlichen relativen Retentionszeiten von polaren und unpolaren Verbindungen bestimmen. Die Peakhöhen von Amin und Säure oder das Verhältnis der Peakhöhen von Dimethylanilin und Dimethylphenol geben Aufschluß über den basischen oder sauren Charakter. Mangelhafte Inertie äußert sich im Auftreten einer Peakverformung (Verbreiterung, Tailing) oder in einer reduzierten Peakfläche einer oder mehrerer Testkomponenten. Die Filmdicke läßt sich nach vorhergehender Kalibrierung aus der Retentionszeit des E<sub>12</sub>-Peaks ermitteln.

Eine anschauliche Größe für die Bewertung der Trennleistung einer Kapillare ist die Trennzahl TZ [97]. Sie gibt an, wieviele basisliniengetrennte Peaks zwischen zwei benachbarten Homologen (Alkane, Ester) gleicher Halbwertsbreite noch Platz haben. Die Trennzahl ist nur für den jeweiligen Temperaturbereich, bei dem sie bestimmt wurde,

gültig. Der mathematische Zusammenhang zwischen R und TZ lautet:  
 $R = 1.177 (TZ + 1)$ .

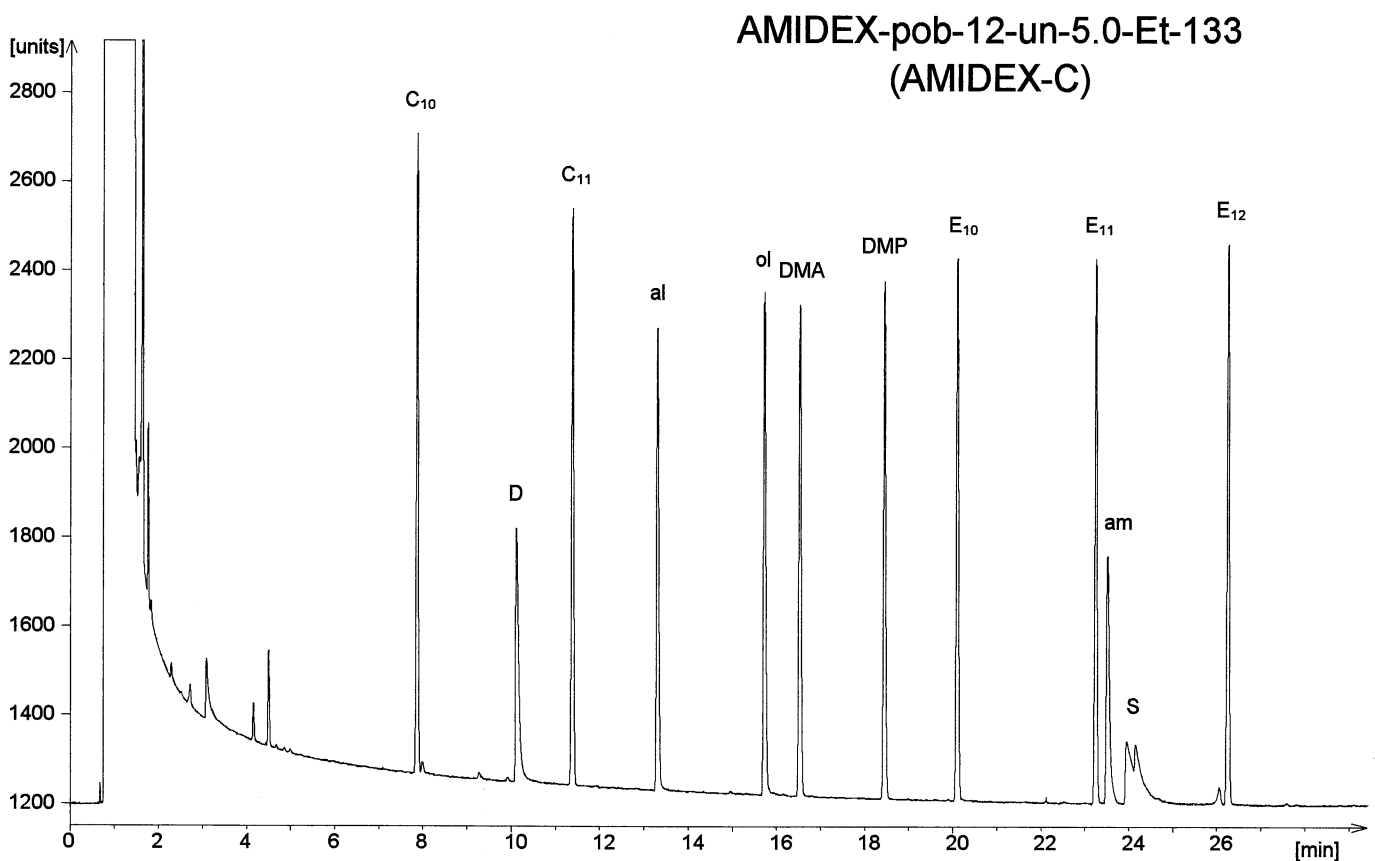
$$TZ = \frac{t_{R(B)} - t_{R(A)}}{w_{h(B)} + w_{h(A)}} - 1$$

$$R = \frac{2 (t_{R(B)} - t_{R(A)})}{w_{b(B)} + w_{b(A)}}$$

$t_{R(A)} / t_{R(B)}$  ..... Retentionszeit der Verbindungen A, B

$w_{h(A)} / w_{h(B)}$  ..... Halbwertsbreite von A, B

$w_{b(A)} / w_{b(B)}$  ..... Basislinienbreite von A, B



### Abbildung 11

GROB-Test I an AMIDEX-pob-12-un-5.0-Et-133 (AMIDEX-C).

20 m x 0.3 mm Glaskapillare, 0.2  $\mu$ m Filmdicke, 0.4 bar H<sub>2</sub> Vordruck.

Temperaturprogramm: 40° – 1 min, 40° —(4°/min)—> 154° C.

In Tabelle 11 sind Trennzahlen für Alkane und Ester an im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellten BORNAMID-, BONDEX- und AMIDEX-Phasen zusammengestellt. Die Größenordnung der Trennzahlen belegt, daß die chiralen Phasen auch gutes Trennverhalten gegenüber nicht-chiralen Testkomponenten besitzen. Ein Zusammenhang zwischen TZ und der Selektorkonzentration ist nicht ersichtlich. Auffallend ist jedoch, daß unabhängig vom Phasentyp eine Erhöhung des Ethyl-Gehalts im Polysiloxan zu einer Verschlechterung der Alkan-Trennung führt, während die Ester-Trennung kaum beeinflußt wird.

**Tabelle 11**

Trennzahlen (TZ) für Alkane und Ester im GROB-Test I an verschiedenen BORNAMID-, BONDEX- und AMIDEX-Phasen.

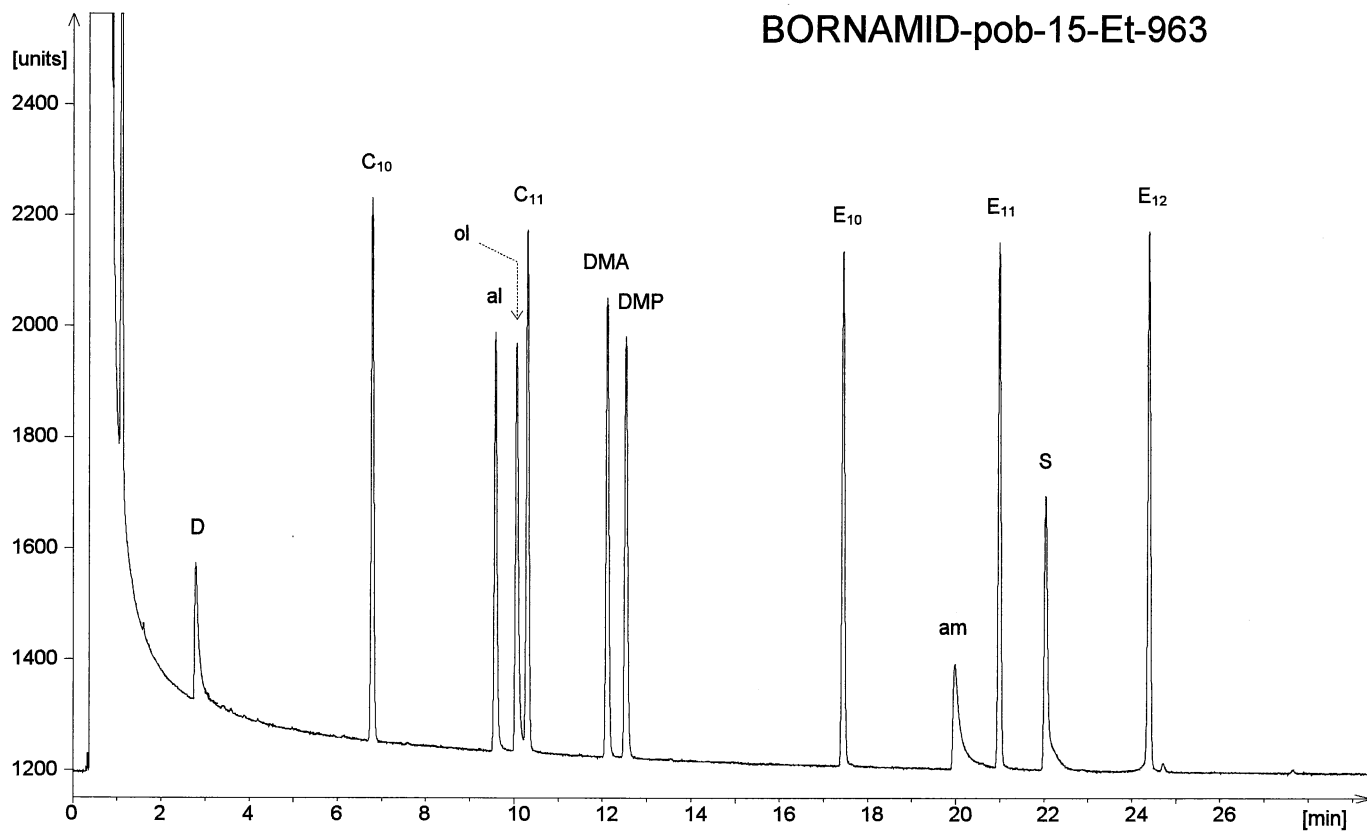
Phase	TZ (C <sub>10</sub> /C <sub>11</sub> )	TZ (E <sub>10</sub> /E <sub>11</sub> /E <sub>12</sub> )
BORNAMID-pob-15-Et-963	27.8	26.9
BORNAMID-pob-21-Et-657	33.8	26.6
BORNAMID-pob-21-Et-116	40.4	30.8
BONDEX-un-2.1-Et-37	34.0	26.5
BONDEX-un-3.6-Et-81	34.3	26.2
BONDEX-un-4.2-Et-57	39.5	30.0
BONDEX-un-5.5-Et-105	36.7	27.8
BONDEX-un-7.3-Et-980	30.9	26.5
AMIDEX-pob-21-un-1.4-Et-134	35.4	28.2
AMIDEX-pob-21-un-2.5-Et-152	35.9	29.1
AMIDEX-pob-12-un-5.0-Et-133	36.4	28.8

**Abbildung 12**

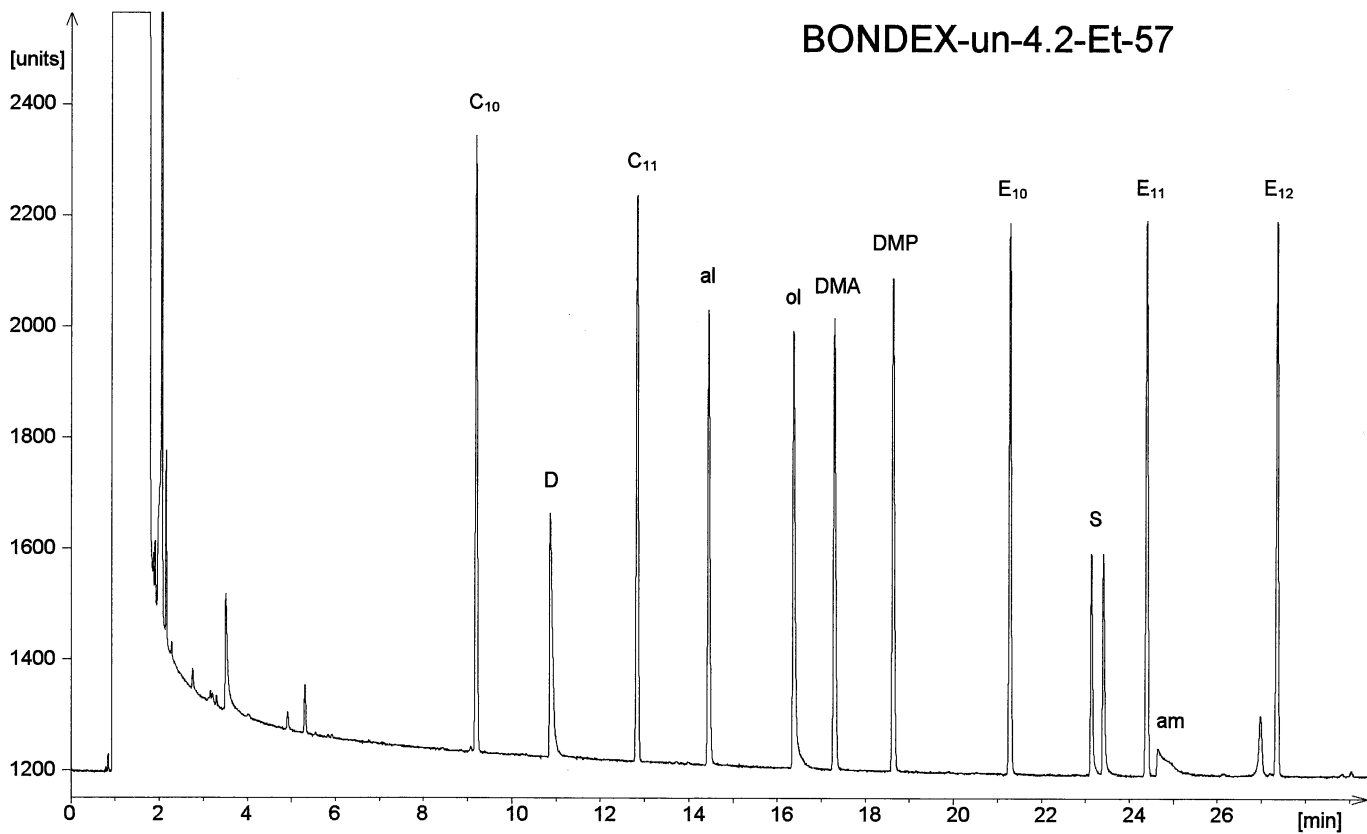
GROB-Test I an BORNAMID-pob-15-Et-963 (oben) und BONDEX-un-4.2-Et-57 (unten).

20 m x 0.3 mm Glaskapillaren, 0.2 µm Filmdicke, 0.4 bar H<sub>2</sub> Vordruck.  
Temperaturprogramm: 40° – 1 min, 40° —(4°/min)—→ 154° C.

## BORNAMID-pob-15-Et-963



## BONDEX-un-4.2-Et-57



Als kritische Komponenten erweisen sich im GROB-Test Säure und Amin, die an der BORNAMID-Phase (Abb. 12) starkes Tailing besitzen. AMIDEX-C (Abb. 11) zeigt sich zwar gegenüber dem Amin inert, die angetrennte racemische Säure erscheint aber stark verbreitert. Umgekehrte Verhältnisse liegen bei BONDEX-un-4.2-Et-57 vor (Abb. 12). Hier sind die scharfen Säure-Peaks basislinien-getrennt, das Amin-Signal hingegen deformiert und in seiner Fläche erheblich reduziert.

## 5.2 Chiraltest I und II

Das enantioselektive Trennverhalten einer chiralen GC-Phase läßt sich nur mit einer Testmischung, die Racemate unterschiedlicher Substanzklassen enthält, in kurzer Zeit objektiv und kritisch bewerten. Bei der Auswahl der Testkomponenten muß allerdings der Phasentyp und seine Trenncharakteristik berücksichtigt werden. Der auf Amid-Phasen zugeschnittene Chiraltest I [27] enthält eine Reihe problematischer racemischer Substanzen, die im Bereich von 80 bis 200° C eluieren. Chiraltest II ist an die speziellen Trenneigenschaften der Cyclodextrin-Phasen angepaßt und deckt den Bereich von 60 bis 200° C ab. Die Zusammensetzung dieser beiden Testmischungen (Lösungen in Dichlormethan) ist in Tabelle 12 aufgeführt.

Die chirale Auflösung  $cR$  (chiral resolution) [27] für ein Enantiomerenpaar leitet sich direkt aus der Definition für die achirale Trennzahl  $TZ$  ab. Hierbei gilt:  $cR = -1 \Rightarrow$  keine Trennung;  $cR = 0 \Rightarrow$  fast Basislinientrennung;  $cR > 0.2 \Rightarrow$  Basislinientrennung. Andere Parameter zur Beschreibung der chiralen Trennleistung sind der in der Literatur häufig angegebene Trennfaktor  $\alpha$  [98], in den allerdings die Peakform nicht eingeht, oder die Auflösung  $R$  (analog 5.1).

$$cR = \frac{t_{R(B)} - t_{R(A)}}{W_{h(B)} + W_{h(A)}} - 1 \qquad \alpha = \frac{t_{R(B)} - t_M}{t_{R(A)} - t_M}$$

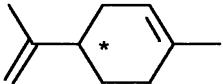
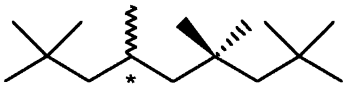
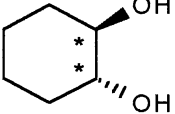
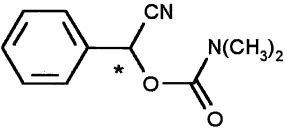
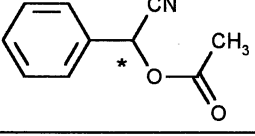
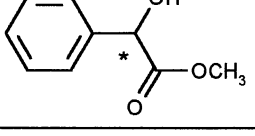
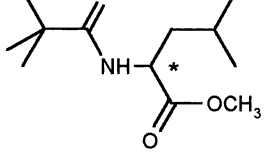
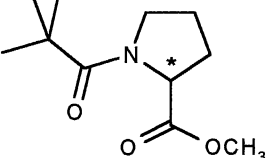
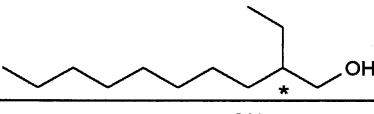
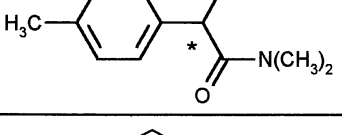
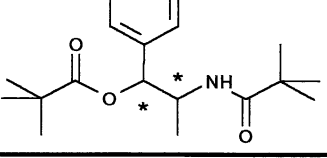
$t_{R(A)} / t_{R(B)}$  ..... Retentionszeit der Enantiomere A, B

$t_M$  ..... Totzeit für Methan

$W_{h(A)} / W_{h(B)}$  ..... Halbwertsbreite von A, B

**Tabelle 12**

Zusammensetzung der Testlösungen Chiraltest I (CT I) und Chiraltest II (CT II). Alle Verbindungen liegen als Racemat vor.

Name	Struktur	Symbol	CT I	CT II
Limonen		Lim		x
2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan		HMN		x
trans-Cyclohexandiol		CHD	x	x
O-(N,N-Dimethylcarbamoyl)benzaldehydcyanhydrin		BC	x	
O-Acetylbenzaldehydcyanhydrin		BC		x
Mandelsäuremethylester		ME	x	x
N-Pivaloylleucinmethylester		Leu	x	
N-Pivaloylprolinmethylester		Pro	x	x
2-Ethyl-1-decanol		ED		x
p-Methylmandelsäuredimethylamid		MA	x	x
N,O-Dipivaloylnorephedrin (vier Diastereomere)		NE	x	x

**Tabelle 13**

Chirale Auflösung (cR) für die Racemate im Chiraltest I an verschiedenen BORNAMID- und AMIDEX-Phasen.

Phase	CHD	ME	BC (DMC)	Leu	Pro	MA	NE (1)	NE (2)
BORNAMID-ispob-17-Et-597	-1	0.52	8.08	3.32	0.52	-1	0.95	0.82
BORNAMID-pob-21-Et-116	-1	0.78	10.08	5.82	1.07	-1	0.86	2.31
BORNAMID-pob-33-Et-175	-0.13	-0.03	10.53	5.99	1.20	-1	0.89	2.60
BORNAMID-pob-15-Et-963	-0.56	0.57	8.33	3.68	0.77	-1	1.71	1.39
AMIDEX-pob-21-un-1.4-Et-134	0.89	0.24	10.09	5.14	0.55	0.06	1.87	1.99
AMIDEX-pob-21-un-2.5-Et-152	1.35	0.69	8.47	4.55	0.25	0.36	1.32	1.37
AMIDEX-pob-12-un-5.0-Et-133	2.03	1.25	5.40	2.33	-1	1.23	1.08	1.46



**Tabelle 14**

Chirale Auflösung (cR) für die Racemate im Chiraltest II an verschiedenen BONDEX- und AMIDEX-Phasen.

Phase	Lim	HMN	BC (Ac)	CHD	ME	ED	Pro	MA	NE (1)	NE (2)
BONDEX-un-2.1-Et-37	-0.20	0.68	12.91	1.34	1.77	-0.02	-0.50	2.17	-0.05	-1
BONDEX-un-3.6-Et-81	0.05	1.01	19.15	1.35	1.68	0.20	-0.43	2.00	-0.04	-1
BONDEX-un-4.2-Et-57	0.07	1.12	18.69	1.34	1.89	-0.08	-0.09	2.16	-0.26	-1
BONDEX-un-5.5-Et-105	0.09	1.44	19.21	1.31	1.64	0.18	-0.05	2.27	-1	0.04
BONDEX-un-7.3-Et-980	-0.06	0.47	20.02	1.47	2.46	0.21	-0.46	1.38	0.03	-1
BONDEX-isi-3.7-Et-0	0.01	0.53	14.97	1.14	1.31	-0.10	-0.66	1.46	-0.43	-1
BONDEX-p-3.5-Et-765	0.01	0.18	19.31	1.20	1.85	0.11	-1	1.32	-0.17	-1
AMIDEX-pob-21-un-1.4-Et-134	-0.57	-0.36	13.75	1.20	1.05	-0.20	0.52	0.19	1.88	1.94
AMIDEX-pob-21-un-2.5-Et-152	-0.12	0.42	16.38	1.52	1.44	-0.03	0.22	0.44	1.28	1.30
AMIDEX-pob-12-un-5.0-Et-133	0.26	1.46	19.47	2.06	1.90	0.32	-1	1.28	1.08	1.45

Für die Racemate aus Chiraltest I an verschiedenen BORNAMID- und AMIDEX-Phasen ermittelte cR-Werte sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Entsprechend sind in Tabelle 14 cR-Werte an BONDEX- und AMIDEX-Phasen für den Chiraltest II aufgeführt. Auf das enantio-selektive Trennverhalten der einzelnen Phasen wird bei der nachfolgenden Gegenüberstellung der Chromatogramme eingegangen. Alle Chiraltest-Proben werden on column injiziert.

### 5.3 Chiraltest I-Chromatogramme ausgewählter BORNAMID-Phasen

**BORNAMID-pob-33-Et-175 / BORNAMID-pob-21-Et-116** (Abbildung 13): Beide Phasen werden durch Copolymerisation von  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}}$  und  $D_3$  dargestellt; sie unterscheiden sich primär im Gehalt an chiralem Selektor. BORNAMID-pob-33-Et-175 besitzt einen höheren Amid-Gehalt und Erweichungspunkt als BORNAMID-pob-21-Et-116. Der Chiraltest I wird an dieser Phase daher bei 100° statt 80° C gestartet. Keine der Phasen zeigt bei 200° C merkliches Bluten. trans-Cyclohexandiol (CHD) erscheint nur an BORNAMID-pob-33-Et-175 aufgetrennt (65% Tal). Der höhere Selektorgehalt führt hier also zu einer verbesserten Enantioselektivität. CHD zeigt aber in beiden Chromatogrammen starkes Tailing. Für Mandelsäuremethylester (ME) wird an BORNAMID-pob-21-Et-116 ein besserer cR-Wert erzielt (annähernd Basislinientrennung). Offenbar ist die Ausbildung des zur chiralen Erkennung von ME führenden Assoziats bei hohem Amid-Gehalt beeinträchtigt. Für die Derivate von Benzaldehydcyanhydrin (BC), Leucin (Leu) und Prolin (Pro) erhält man an beiden Phasen jeweils vergleichbar gute Auftrennung, wobei vor allem die sehr hohen cR-Werte für BC bemerkenswert sind (10.08 bzw. 10.53). p-Methylmandelsäuredimethylamid (MA) wird

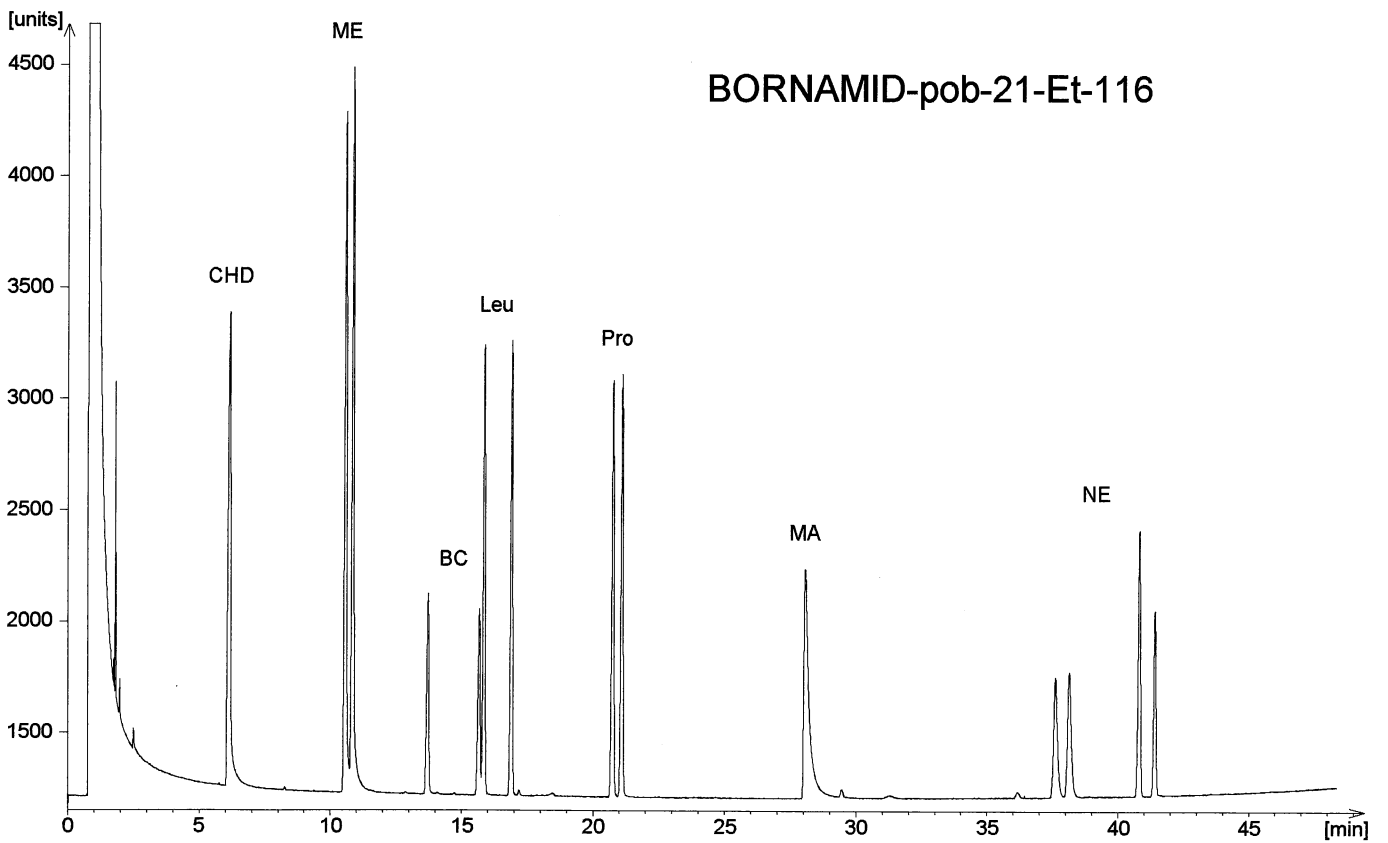
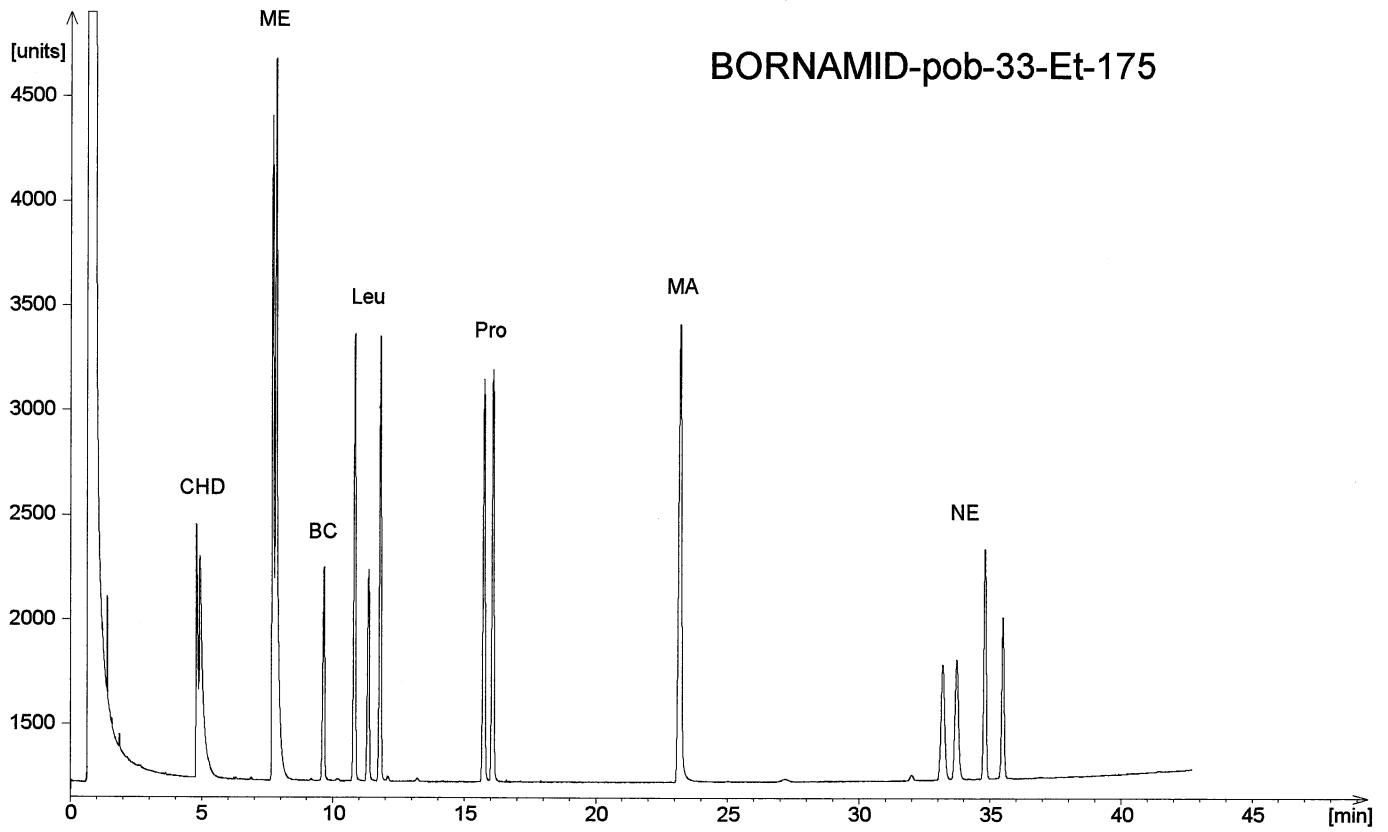
#### Abbildung 13

Chiraltest I an BORNAMID-pob-33-Et-175 (oben) und BORNAMID-pob-21-Et-116 (unten).

20 m x 0.3 mm Glaskapillaren, 0.2 µm Filmdicke, 0.4 bar  $H_2$  Vordruck.

Temperaturprogramm: 100° – 3 min, 100° —(2.5°/min)—> 200° C (oben)

80° – 1 min, 80° —(2.5°/min)—> 200° C (unten).



an keiner Phase aufgetrennt. Der höhere Selektorgehalt bewirkt aber eine stark verbesserte Peakform (minimales Tailing). Offenbar ist hier die Aktivität gegenüber MA deutlich reduziert. Alle vier chiralen Homologe des Norephedrin-Derivats (NE) sind in beiden Chromatogrammen sauber differenziert. Während mit geringerem Amid-Gehalt für die Diastereomere eine deutlich höhere Selektivität, d.h. eine bessere Trennung erzielt wird, ist der Einfluß der Selektorkonzentration auf die Enantiomerentrennung vernachlässigbar. Auffallend ist, daß das zuerst eluierende Enantiomerenpaar von NE an beiden Phasen mit breiteren Peaks erscheint und daher kleinere  $cR$ -Werte aufweist.

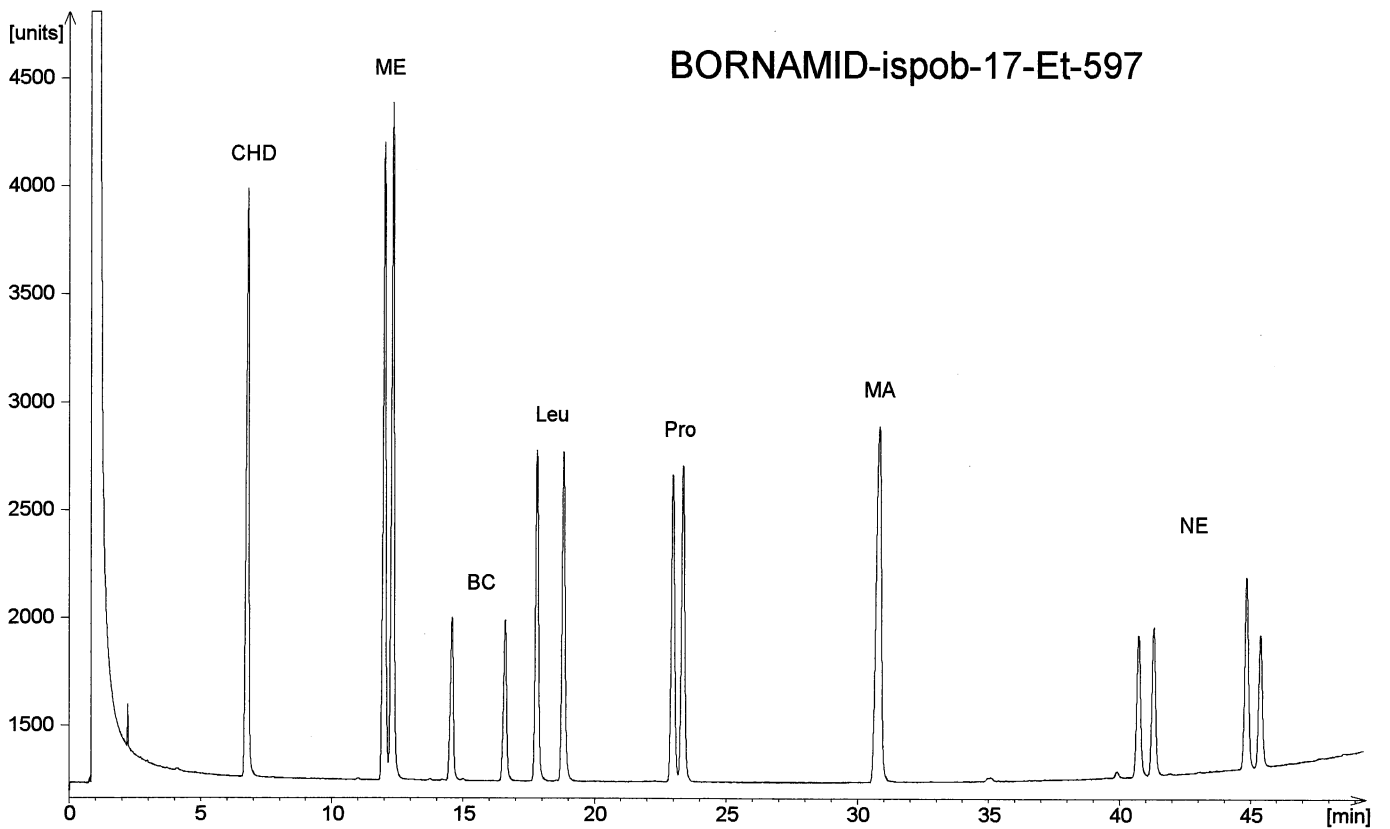
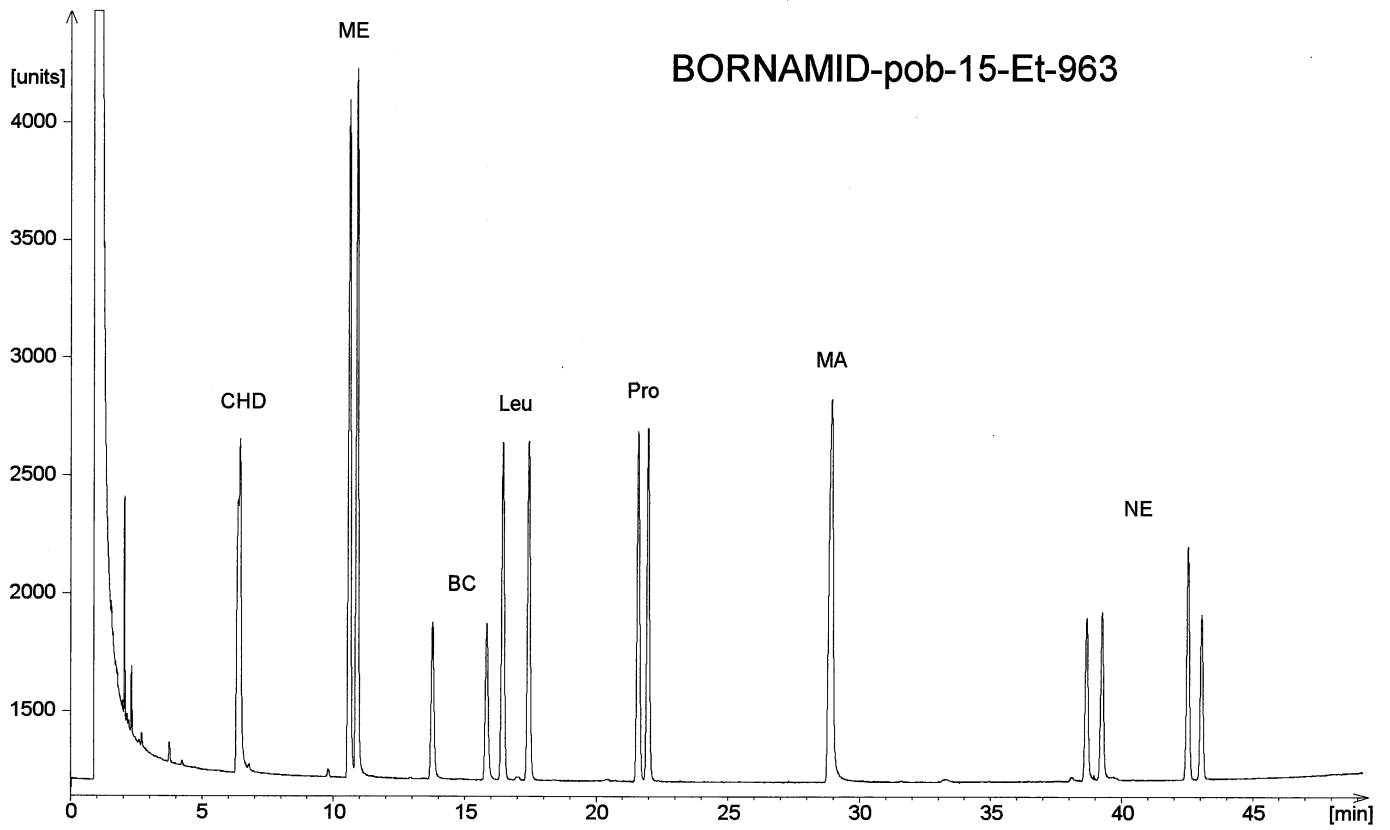
**BORNAMID-pob-15-Et-963 / BORNAMID-ispob-17-Et-597** (Abbildung 14): Beide Phasen werden durch Copolymerisation der jeweiligen Selektor-Monomere mit  $D_3^{Et,Et}$  dargestellt; sie besitzen daher hohe Molanteile von Ethyl-Seitenketten. Der Selektorgehalt ist annähernd identisch. In beiden Chromatogrammen erscheinen selbst die kritischen Chiraltest-Verbindungen wie Cyclohexandiol (CHD), Mandelsäuremethylester (ME) und p-Methylmandelsäuredimethylamid (MA) mit nahezu symmetrischer Peakform. Der geringe Selektorgehalt genügt allerdings nicht für eine Auftrennung von MA. Hingegen wird CHD an BORNAMID-pob-15-Et-963 angetrennt. ME sowie die Derivate von Benzaldehydcyanhydrin (BC), Leucin (Leu) und Prolin (Pro) weisen an beiden Phasen jeweils vergleichbare  $cR$ -Werte auf; allerdings sind die Trennungen schlechter als an den oben diskutierten BORNAMID-Phasen mit geringerem Ethyl-Anteil (Abbildung 13). Das Norephedrin-Derivat (NE) wird an BORNAMID-ispob-17-Et-597 schlechter getrennt. Möglicherweise ist dies auf das beginnende Säulenbluten zurückzuführen (geringer Polymerisationsgrad von BORNAMID-ispob-17-Et-597, siehe 3.4.3). Beide Phasen besitzen schlechte Hafteigenschaften auf der Kapillaroberfläche; hält man sie längere Zeit bei Temperaturen über 100° C, bilden sich in der Kapillare allmählich Tröpfchen aus und die Phase perlt ab (siehe 3.4.3).

#### **Abbildung 14**

Chiraltest I an BORNAMID-pob-15-Et-963 (oben) und BORNAMID-ispob-17-Et-597 (unten).

20 m x 0.3 mm Glaskapillaren, 0.2 µm Filmdicke, 0.4 bar  $H_2$  Vordruck.

Temperaturprogramm: 80° – 1 min, 80° —(2.5°/min)—→ 200° C.



## 5.4 Chiraltest II-Chromatogramme ausgewählter BONDEX-Phasen

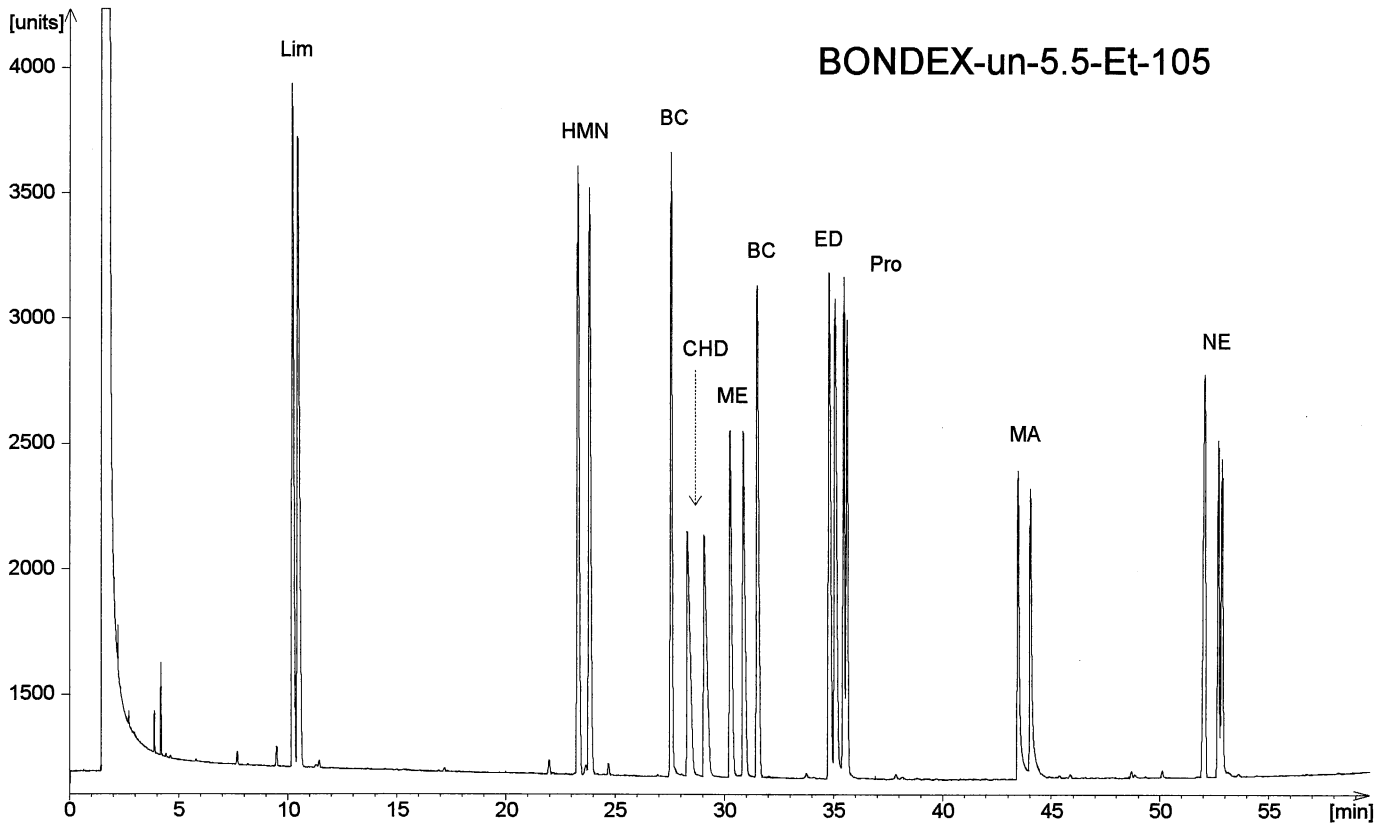
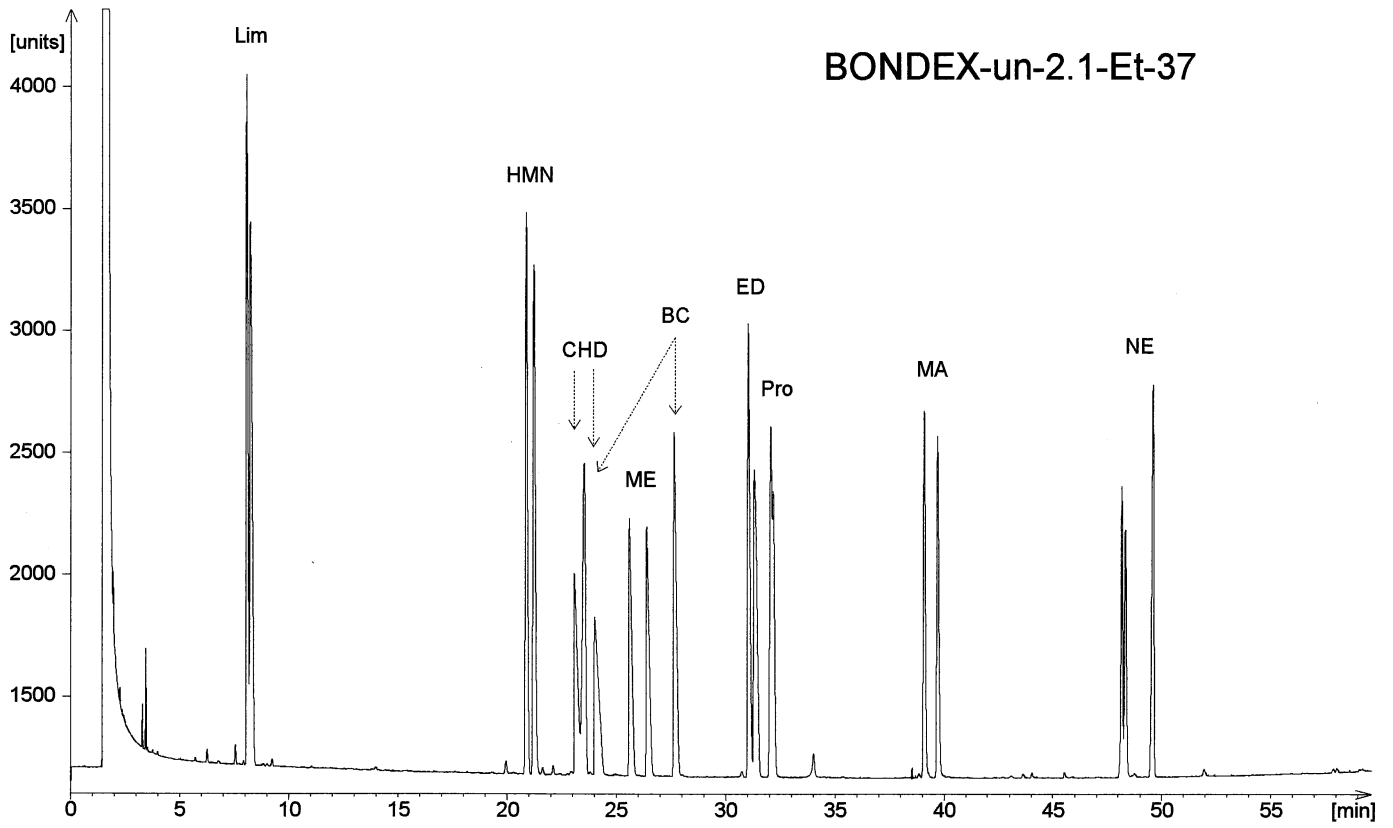
**BONDEX-un-2.1-Et-37 / BONDEX-un-5.5-Et-105** (Abbildung 15): Die Phasen werden durch Copolymerisation von  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$  und  $D_3$  dargestellt; sie unterscheiden sich sowohl im Selektor- (1:2.6) wie im Ethyl-Gehalt (1:2.8). Für keine der beiden BONDEX-Phasen ist im Chiraltest I bei 200° C Basisliniendrift zu beobachten. Fast alle Verbindungen erscheinen als symmetrische Peaks ohne Tailing; beide Säulen besitzen also eine hohe Inertie. Die Retentionszeiten an BONDEX-un-5.5-Et-105 liegen durchweg höher; Limonen (Lim), Heptamethylnonan (HMN) sowie die Derivate von Benzaldehydcyanhydrin (BC) und Prolin (Pro) werden jeweils deutlich besser getrennt als an BONDEX-un-2.1-Et-37. Hier schlägt sich der höhere Cyclodextrin-Gehalt nieder; es bilden sich insgesamt mehr Selektor-Selektand Komplexe aus, und  $\Delta(\Delta G)_{R,S}$  wird größer. Für Mandelsäuremethylester (ME), 2-Ethyl-1-decanol (ED) und p-Methylmandelsäuredimethylamid (MA) ist der Einfluß der Selektorkonzentration auf die Trennung verschwindend. Hier wird bereits mit niedrigem Cyclodextrin-Gehalt die höchstmögliche Enantioselektivität erzielt. Das Tailing der MA-Enantiomere an BONDEX-un-5.5-Et-105 führt zu keiner Verschlechterung des cR-Werts. CHD erscheint an BONDEX-un-2.1-Et-37 zwar mit größerer Halbwertsbreite, diesem wirkt jedoch der größere Peak-Abstand der beiden Enantiomere entgegen. Von den zwei Enantiomerenpaaren des Norephedrin-Derivats (NE) wird an jeder Phase nur eines aufgetrennt. Mit Hilfe der Peakflächen läßt sich sicherstellen, daß es zu einer Umkehrung der Elutionsreihenfolge der Diastereomere kommt und daher jeweils das gleiche Enantiomerenpaar aufgetrennt wird.

### Abbildung 15

Chiraltest II an BONDEX-un-2.1-Et-37 (oben) und BONDEX-un-5.5-Et-105 (unten).

20 m x 0.3 mm Glaskapillaren, 0.2 µm Filmdicke, 0.4 bar H<sub>2</sub> Vordruck.

Temperaturprogramm: 60° – 3 min, 60° —(2.5°/min)—> 200° C.



**BONDEX-un-7.3-Et-980 / BONDEX-isi-3.7-Et-0** (Abbildung 16): Während das Polysiloxan-Gerüst von BONDEX-un-7.3-Et-980 fast ausschließlich Ethyl-Gruppen enthält, sind die Selektor-Seitenketten in BONDEX-isi-3.7-Et-0 an einem Polydimethylsiloxan-Backbone fixiert. Die meisten Racemate aus dem Chiraltest II lassen sich an beiden Phasen vollständig auftrennen. Gegen Ende der Messung tritt jedoch Säulenbluten auf. Trotz des doppelt so hohen Cyclodextrin-Gehalts trennt BONDEX-un-7.3-Et-980 nur das Benzaldehydcyanhydrin-Derivat (BC) und Mandelsäuremethylester (ME) deutlich besser. *trans*-Cyclohexandiol (CHD), 2-Ethyl-1-decanol (ED) und das zuerst eluierende Enantiomerenpaar des Norephedrin-Derivats (NE) besitzen etwas höhere, Limonen (Lim) und Heptamethylnonan (HMN) fast unveränderte *cR*-Werte. BONDEX-isi-3.7-Et-0 weist gegenüber *p*-Methylmandelsäuredimethylamid (MA) eine höhere Inertie auf (geringeres Tailing, Peakfläche kaum reduziert). Dieser Effekt könnte aber auch auf eine nicht perfekte Desaktivierung der Kapillaroberfläche zurückzuführen sein. Beide Phasen sind nur bis maximal 200° C für einen Routine-Einsatz geeignet. Bei höheren Temperaturen nimmt das Bluten stark zu. Durch kontrollierte Quervernetzung (beispielsweise mit Trimethoxysilanen) direkt im Anschluß an die Polymerisation der Edukt-Monomere sollte sich die thermische Stabilität der beiden BONDEX-Phasen jedoch erhöhen lassen.

### **Abbildung 16**

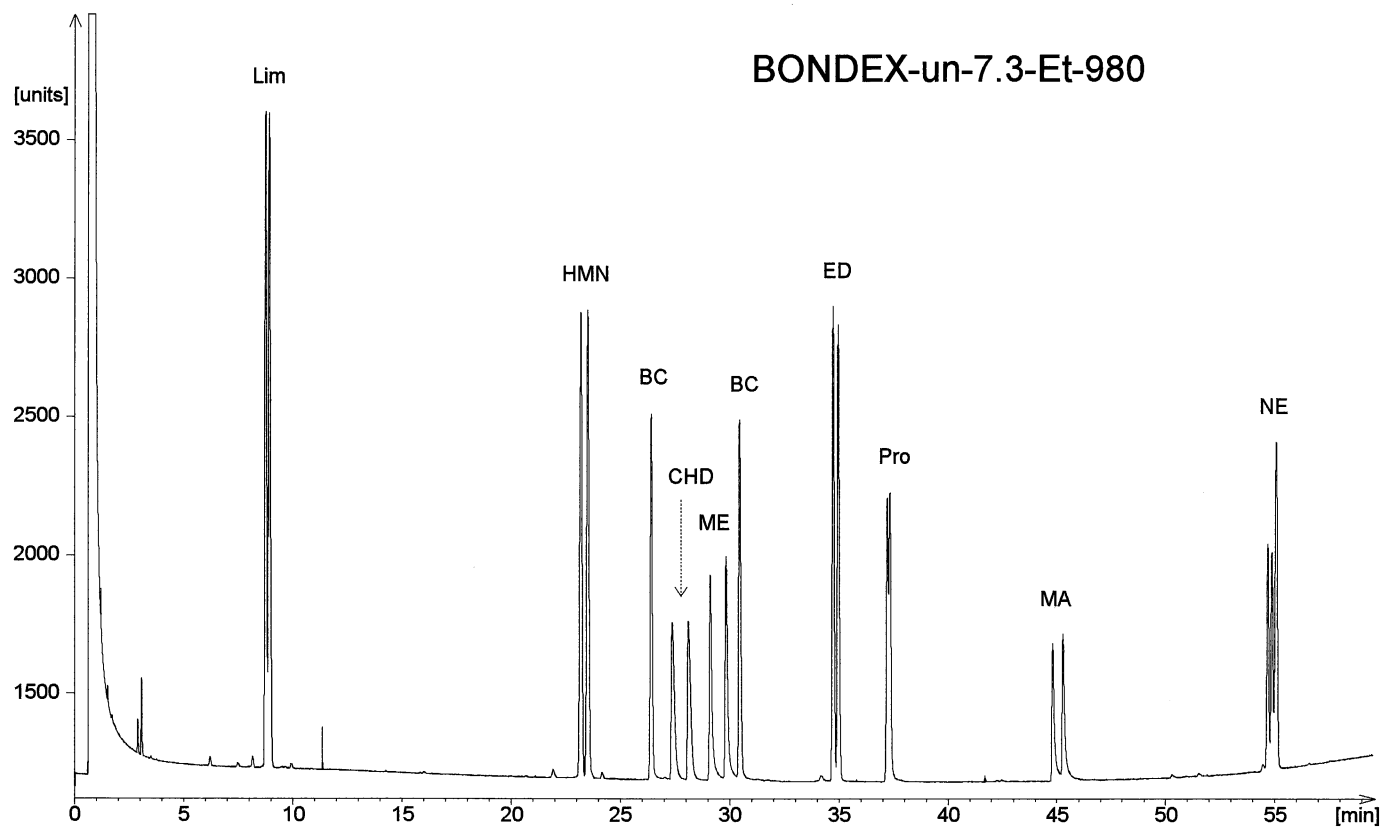
Chiraltest II an BONDEX-un-7.3-Et-980 (oben) und BONDEX-isi-3.7-Et-0 (unten).

20 m x 0.3 mm Glaskapillaren, 0.2 µm Filmdicke, 0.4 bar H<sub>2</sub> Vordruck.

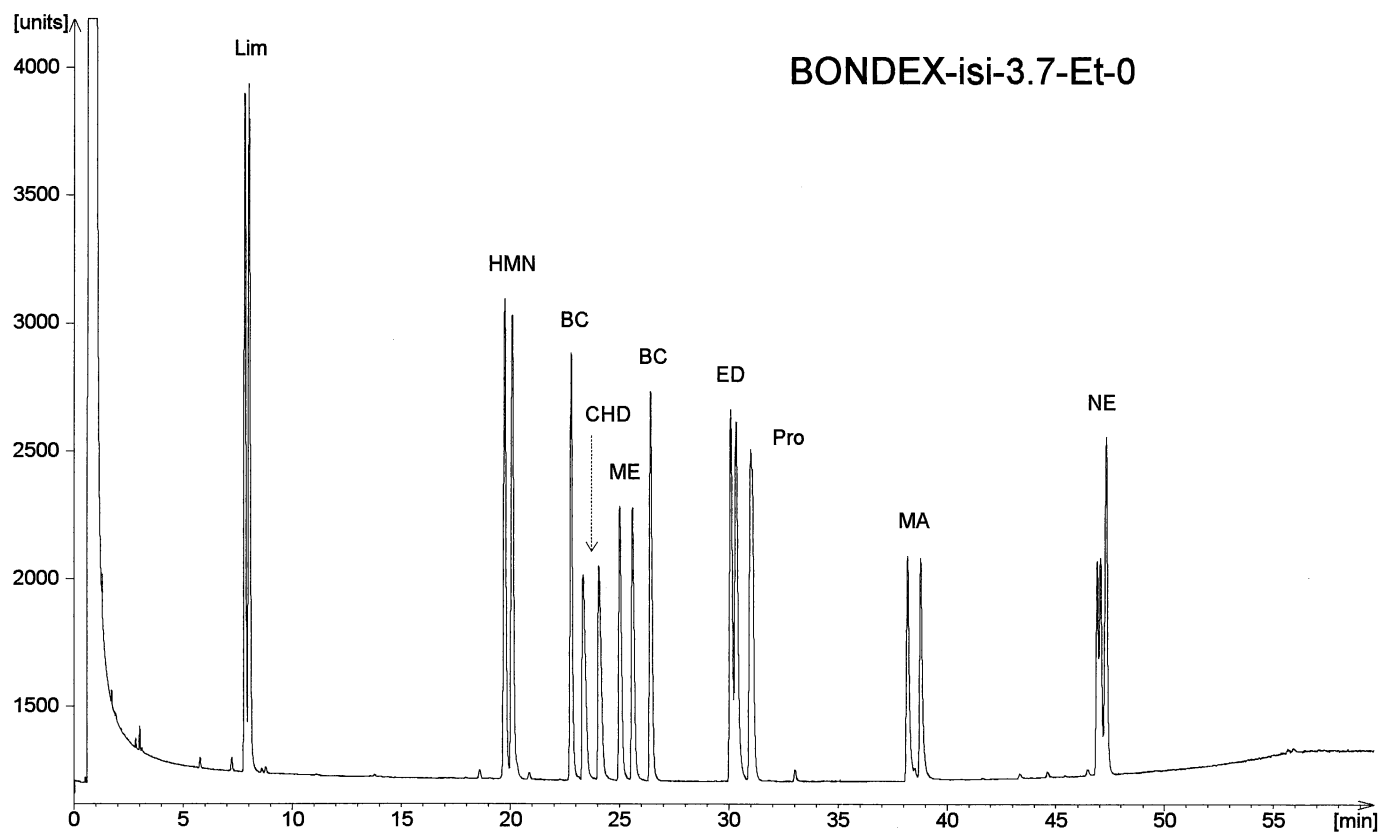
Temperaturprogramm: 60° – 3 min, 60° —(2.5°/min)—→ 200° C.



## BONDEX-un-7.3-Et-980



## BONDEX-isi-3.7-Et-0



## 5.5 Vergleich der Enantioselektivität von AMIDEX-, BORNAMID- und BONDEX-Phasen

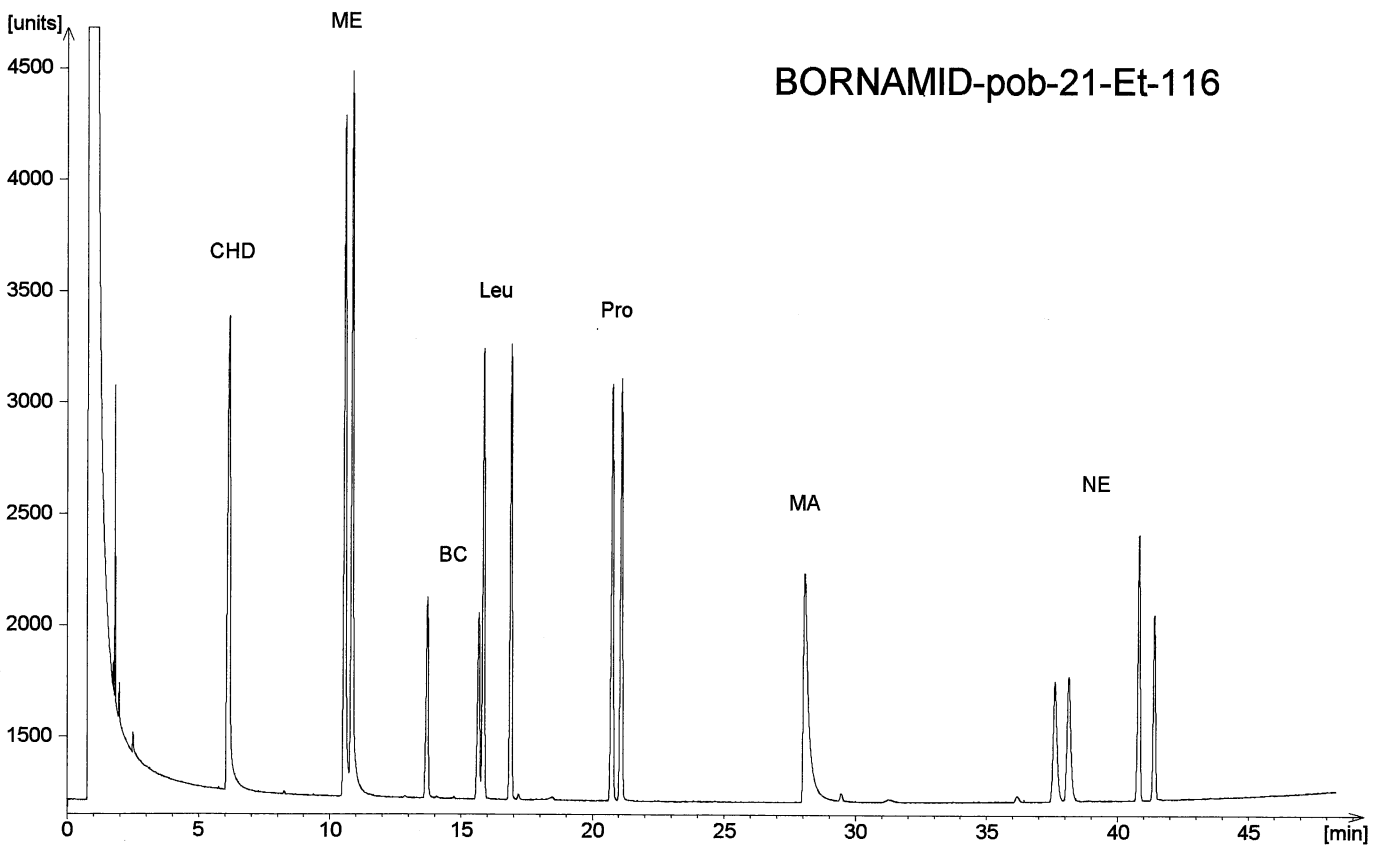
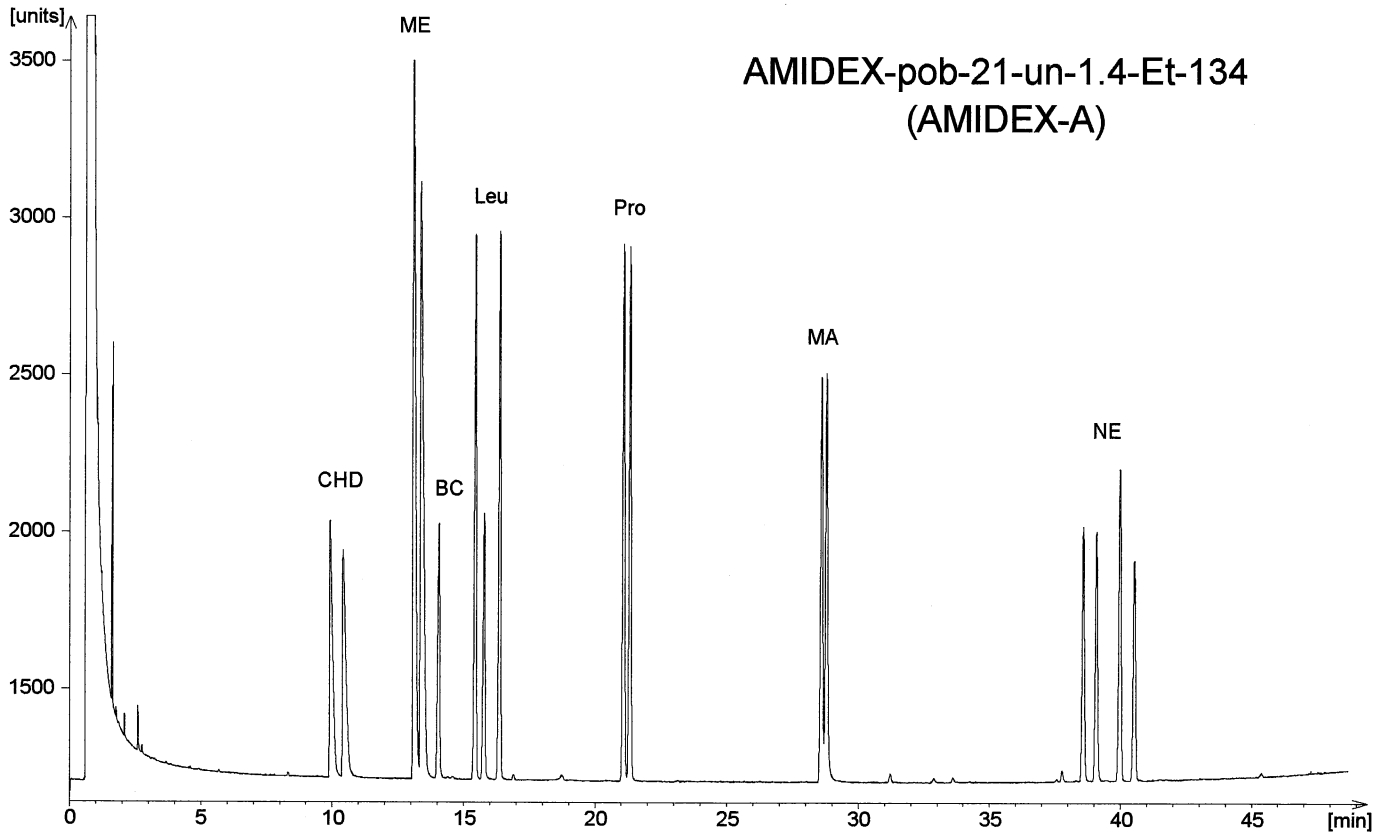
**AMIDEX-pob-21-un-1.4-Et-134 (AMIDEX-A) / BORNAMID-pob-21-Et-116** (Abbildung 17): In beiden Phasen sind gleiche Molanteile Amid-Selektor enthalten. AMIDEX-A besitzt zusätzlich noch einen geringen Cyclodextrin-Gehalt und trennt alle Racemate aus dem Chiraltest I auf. trans-Cyclohexandiol (CHD) und p-Methylmandelsäure-dimethylamid (MA) werden an BORNAMID-pob-21-Et-116 überhaupt nicht aufgetrennt und erscheinen, ebenso wie Mandelsäuremethylester (ME), mit Tailing. An AMIDEX-A sind die Peakformen dieser Racemate wesentlich symmetrischer. Auch das zuerst eluierende Enantiomerenpaar des Norephedrin-Derivats erscheint an dieser Phase mit deutlich geringerer Peakbreite und besitzt daher einen größeren cR-Wert als an BORNAMID-pob-21-Et-116. Das Benzaldehydcyanhydrin-Derivat (BC) wird an beiden Phasen gleich gut getrennt. Für ME sowie die Derivate von Prolin (Pro) und Leucin (Leu) ergeben sich an AMIDEX-A zwar kleinere cR-Werte, dennoch wird jeweils Basislinientrennung erzielt. Wie bei der BORNAMID-Phase tritt auch bei AMIDEX-A nach Erreichen der Endtemperatur kein merkliches Bluten auf; sie kann temperaturprogrammiert problemlos bis 240° C belastet werden, ohne ihre Enantioselektivität zu verlieren.

### Abbildung 17

Chiraltest I an AMIDEX-pob-21-un-1.4-Et-134 (AMIDEX-A) (oben) und BORNAMID-pob-21-Et-116 (unten).

20 m x 0.3 mm Glaskapillaren, 0.2 µm Filmdicke, 0.4 bar H<sub>2</sub> Vordruck.

Temperaturprogramm: 80° – 1 min, 80° —(2.5°/min)—> 200° C.



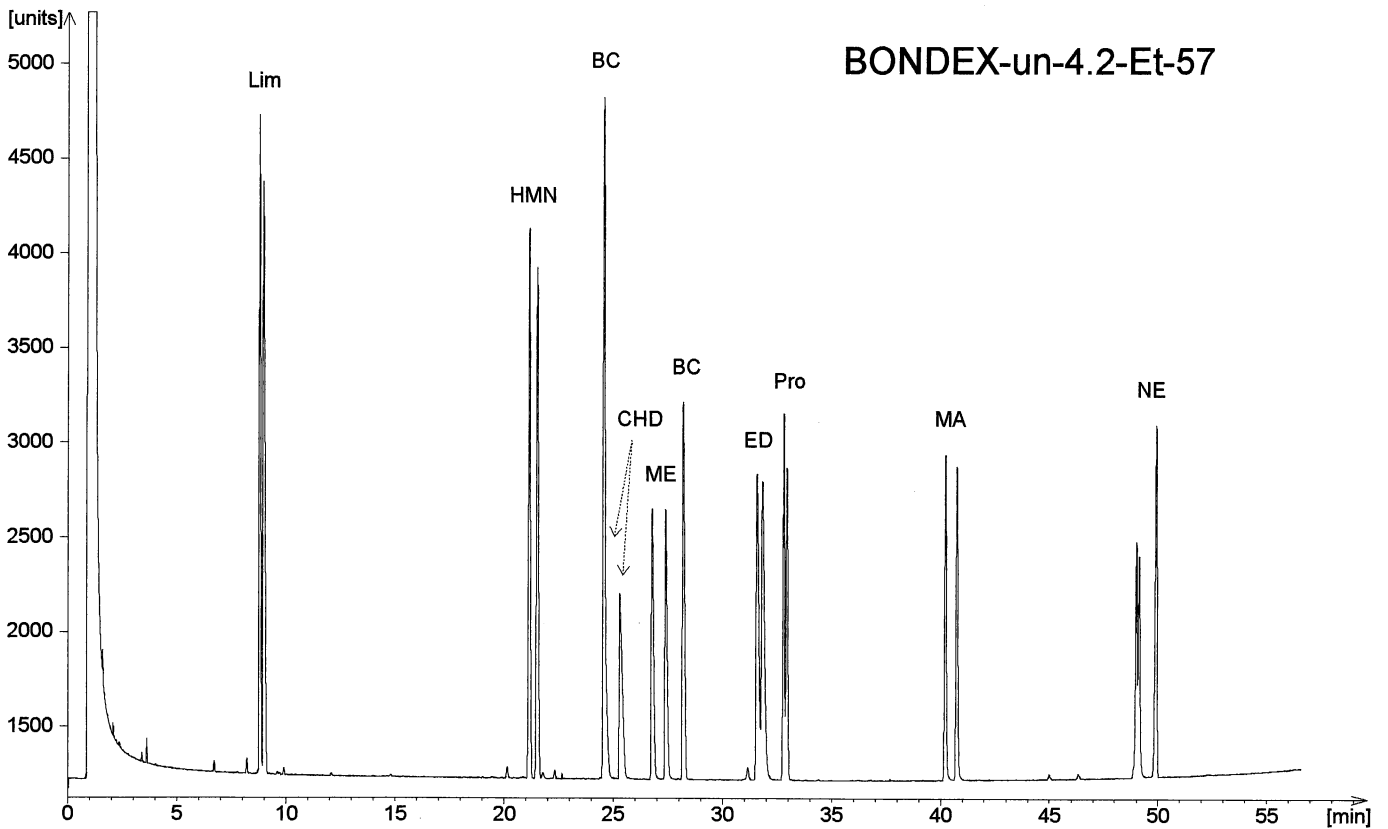
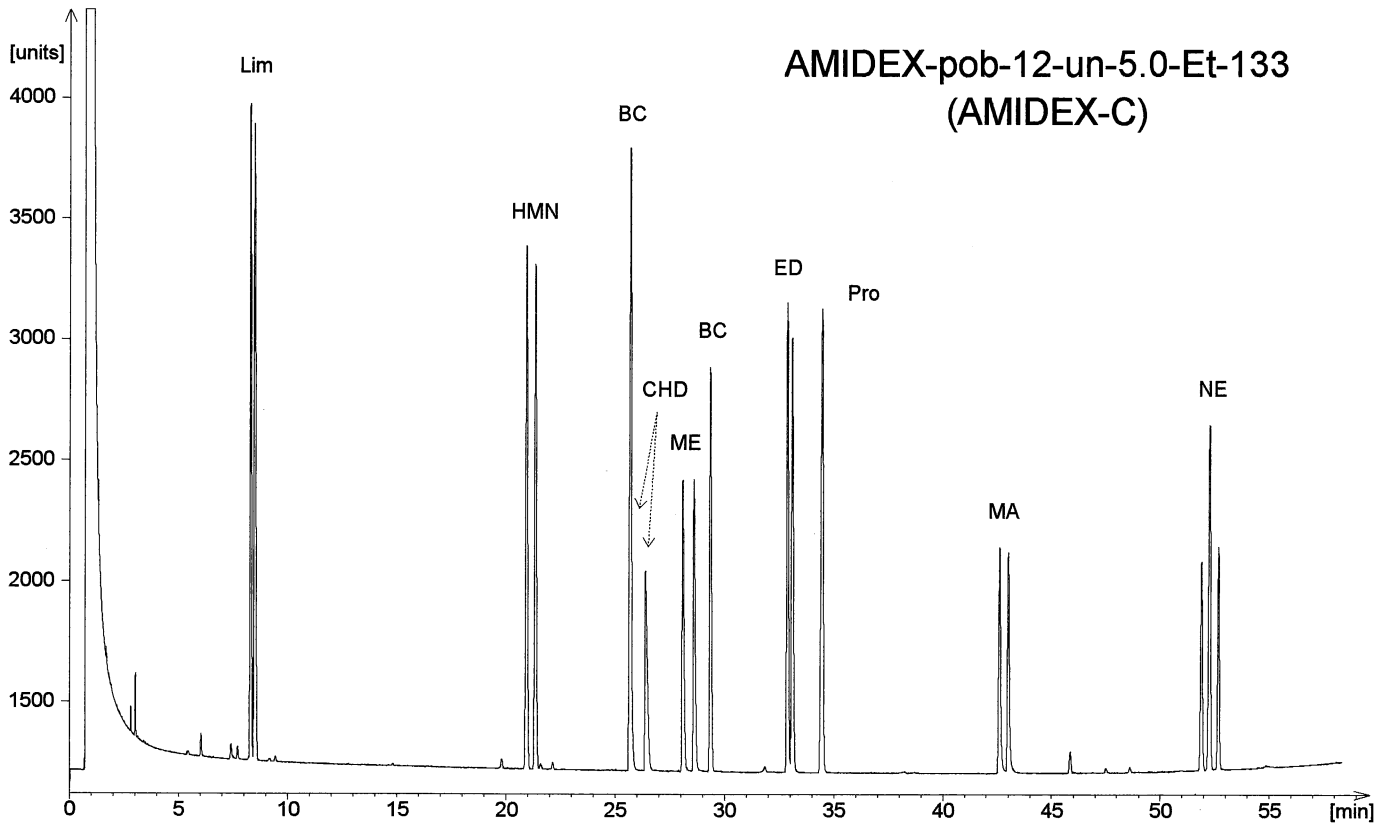
**AMIDEX-pob-12-un-5.0-Et-133 (AMIDEX-C) / BONDEX-un-4.2-Et-57** (Abbildung 18): Beide Phasen zeigen bis 200° C keinen nennenswerten Basisliniendrift. Für die Racemate im Chiraltest II besitzen beide Phasen eine vergleichbare Trenncharakteristik. An AMIDEX-A wird außer für das Prolin-Derivat (Pro) für alle Enantiomerenpaare Basislinientrennung erzielt. Auch beide Enantiomerenpaare des Norephedrin-Derivats werden getrennt; die zwei innen liegenden Diastereomere zeigen zufällige Koinzidenz. An BONDEX-un-4.2-Et-57 werden 2-Ethyl-1-decanol (ED) und Pro jeweils mit 85% und das zuerst eluierende NE-Enantiomerenpaar mit 60% Tal getrennt. Das zweite NE-Enantiomerenpaar wird überhaupt nicht getrennt. Für Limonen (Lim), Heptamethylnonan (HMN), das Benzaldehydcyanhydrin-Derivat (BC) und trans-Cyclohexandiol (CHD) erhält man an AMIDEX-A die größeren cR-Werte. Mandelsäuremethylester (ME) wird an beiden Phasen gleich gut, p-Methylmandelsäuredimethylamid an AMIDEX-A hingegen deutlich schlechter getrennt. Hier macht sich der Amid-Selektor negativ bemerkbar. Für Pro besitzen beide Selektortypen entgegengesetzte Enantioselektivität, d.h. eine umgekehrte Elutionsreihenfolge für die beiden Enantiomere. An AMIDEX-A sind beide Beträge zufällig gleich groß, und man erhält keine Auftrennung mehr.

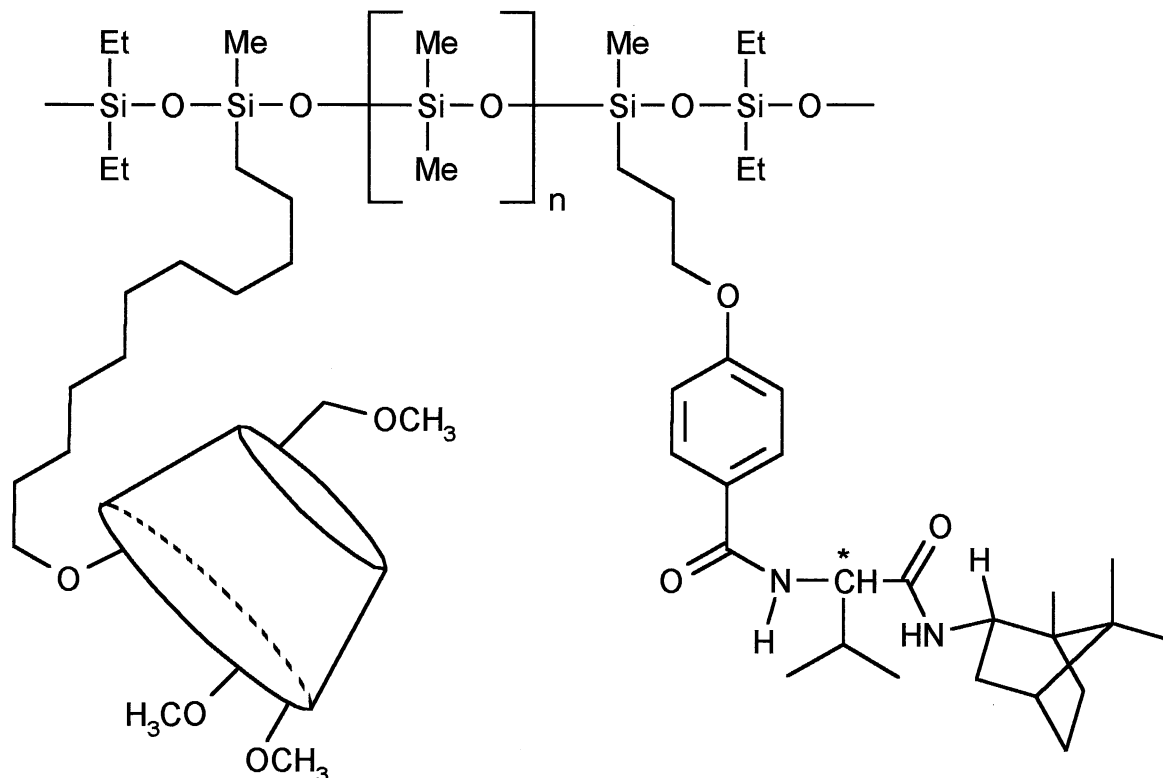
### **Abbildung 18**

Chiraltest II an AMIDEX-pob-12-un-5.0-Et-133 (AMIDEX-C) (oben) und BONDEX-un-4.2-Et-57 (unten).

20 m x 0.3 mm Glaskapillaren, 0.2 µm Filmdicke, 0.4 bar H<sub>2</sub> Vordruck.

Temperaturprogramm: 60° – 3 min, 60° —(2.5°/min)—> 200° C.



**Abbildung 19**

Schematischer Ausschnitt aus der Polysiloxankette einer AMIDEX-Phase mit den chiralen Selektoren Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin und Valinbornylamid.

**CT II an AMIDEX-A / CT I an AMIDEX-C** (Abbildung 20): Die beiden Chromatogramme belegen, daß AMIDEX-A durchaus auch cyclodextrin-spezifischen Trennproblemen wie Limonen (Lim), Heptamethylnonan (HMN) oder O-Acetylbenzaldehydcyanhydrin (BC), AMIDEX-C auch amid-typischen Trennproblemen wie das Leucin-Derivat (Leu) oder O-(N,N-Dimethylcarbamoyl)benzaldehydcyanhydrin (BC) gewachsen ist. AMIDEX-A und AMIDEX-B sind demnach vielseitiger einsetzbar als die jeweilige reine BORNAMID- bzw. BONDEX-Phase.

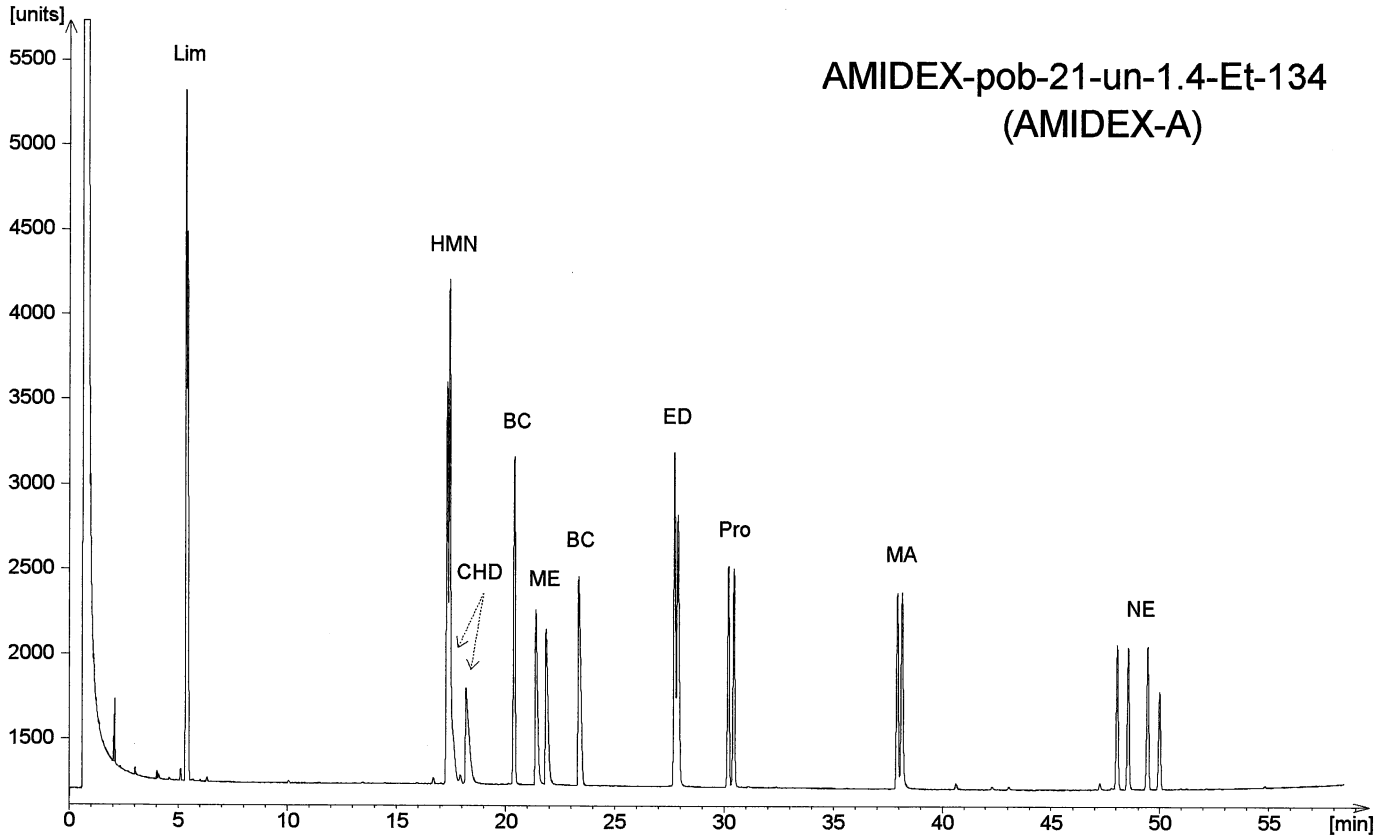
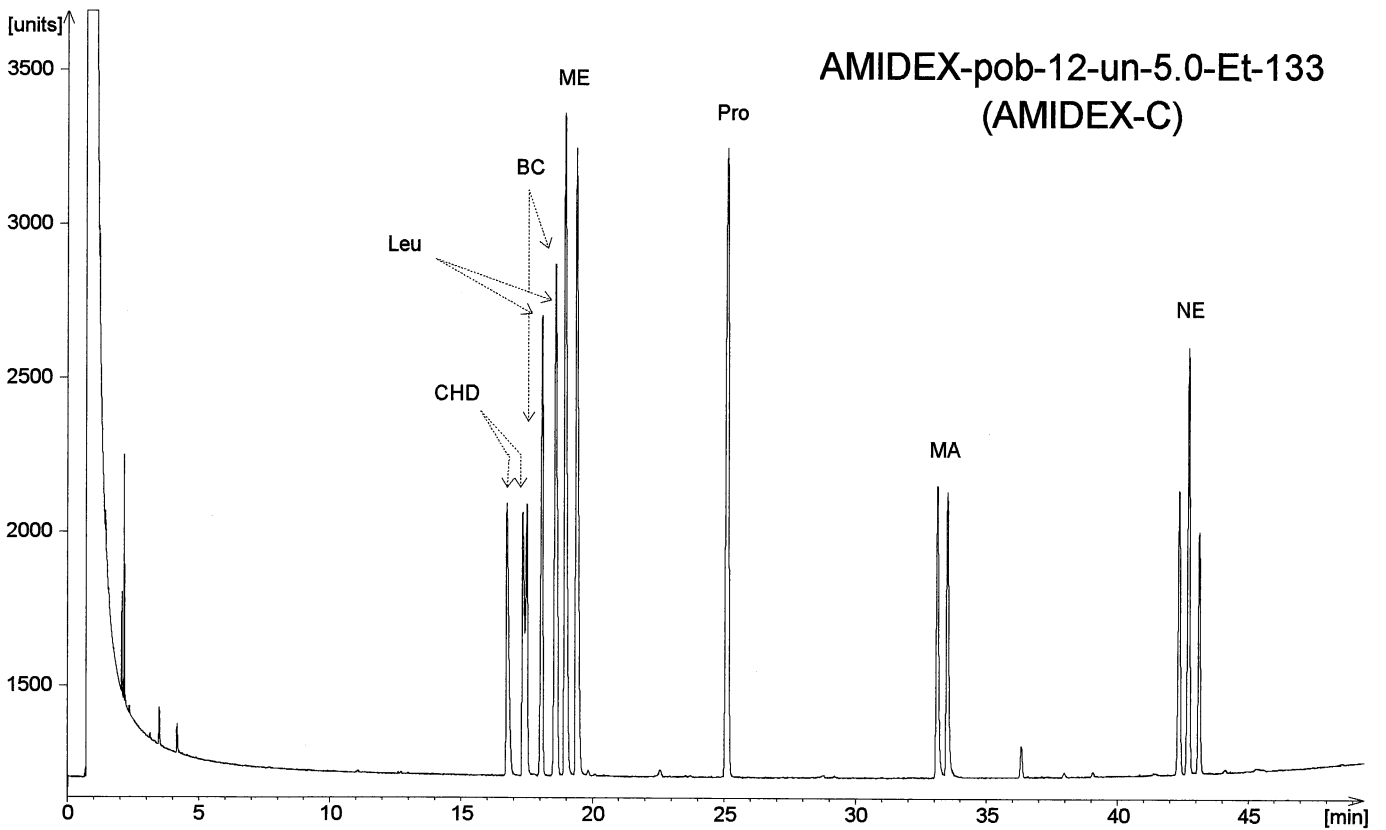
**Abbildung 20**

Chiraltest II an AMIDEX-pob-21-un-1.4-Et-134 (AMIDEX-A) (oben) und Chiraltest I an AMIDEX-pob-12-un-5.0-Et-133 (AMIDEX-C) (unten).

20 m x 0.3 mm Glaskapillaren, 0.2  $\mu$ m Filmdicke, 0.4 bar  $H_2$  Vordruck.

Temperaturprogramm: 60° – 3 min, 60°  $\xrightarrow{(2.5^\circ/\text{min})}$  200° C (oben)

80° – 1 min, 80°  $\xrightarrow{(2.5^\circ/\text{min})}$  200° C (unten).

AMIDEX-pob-21-un-1.4-Et-134  
(AMIDEX-A)AMIDEX-pob-12-un-5.0-Et-133  
(AMIDEX-C)

**CT I und CT II an AMIDEX-pob-21-un-2.5-Et-152 (AMIDEX-B)** (Abbildung 21): Diese Phase liegt in ihren Trenneigenschaften und in ihrer allgemeinen chromatographischen Charakteristik zwischen einer reinen Amid-Phase und einer reinen Cyclodextrin-Phase. Alle Racemate im Chiraltest I (oben) und Chiraltest II (unten) werden mit mindestens 85% Tal getrennt. Die Phase zeigt ausgezeichnete Inertie und Thermostabilität; temperaturprogrammierte Messungen bis 240° C sind möglich, ohne daß nennenswertes Bluten auftritt oder durch Zersetzung von Selektoreinheiten chirale Trennleistung eingebüßt wird. Von den Racematen im Chiraltest I werden trans-Cyclohexandiol (CHD) und p-Methylmandelsäuredimethylamid (MA) vollständig aufgetrennt. Beide Racemate erscheinen demgegenüber an einer reinen Amid-Phase nicht aufgelöst. Auch für die beiden Enantiomerenpaare des Norephedrin-Derivats wird Basislinientrennung erzielt, doch zeigen wie bei Amidex-C die beiden inneren Diastereomere zufällige Koinzidenz. Für Mandelsäuremethylester (ME) wird kein Tailing beobachtet. Für O-(N,N-Dimethylcarbamoyl)benzaldehydcyanhydrin (BC) sowie die Derivate von Leucin (Leu) und Prolin (Pro) werden im Vergleich mit BORNAMID-pob-21-Et-116 zwar kleinere cR-Werte erzielt, dennoch erscheinen alle Enantiomerenpaare vollständig differenziert. Aus dem Chiraltest II werden zusätzlich zu den bereits im CT I enthaltenen Racematen auch Heptamethylnonan (Basislinie), Limonen (Lim) und 2-Ethyl-1-decanol (ED) (jeweils 85% Tal) in die Enantiomere getrennt. Das O-Acetyl-Derivat von Benzaldehydcyanhydrin (BC) besitzt einen doppelt so großen cR-Wert wie das entsprechende O-(N,N-Dimethylcarbamoyl)-Derivat aus Chiraltest I. AMIDEX-B besitzt also global gesehen die höchste Enantioselektivität aller in dieser Arbeit vorgestellten Phasen. Für besonders kritische Trennprobleme wird aber dennoch meist nur mit einer reinen Amid- bzw. Cyclodextrin-Phase ein befriedigendes Ergebnis zu erzielen sein.

### Abbildung 21

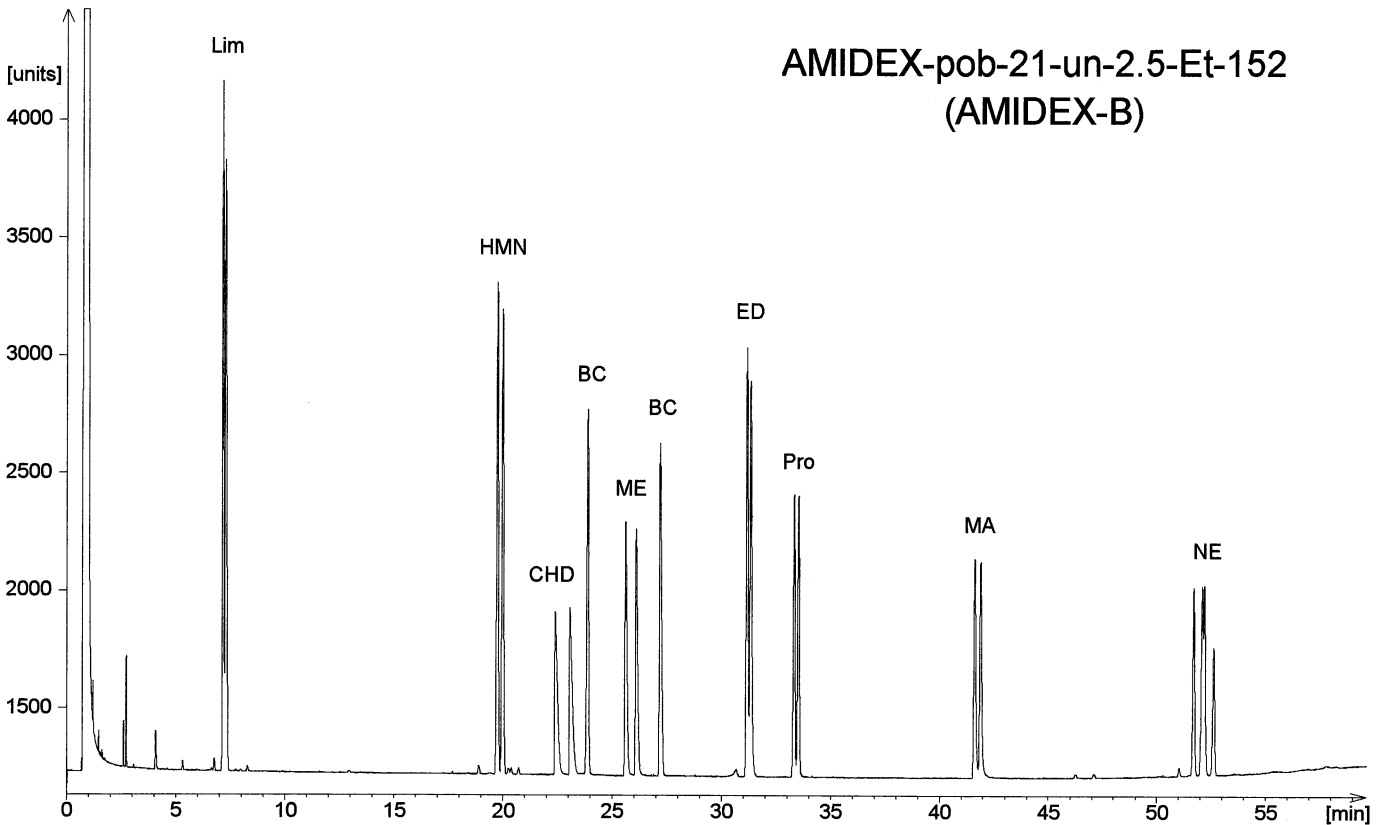
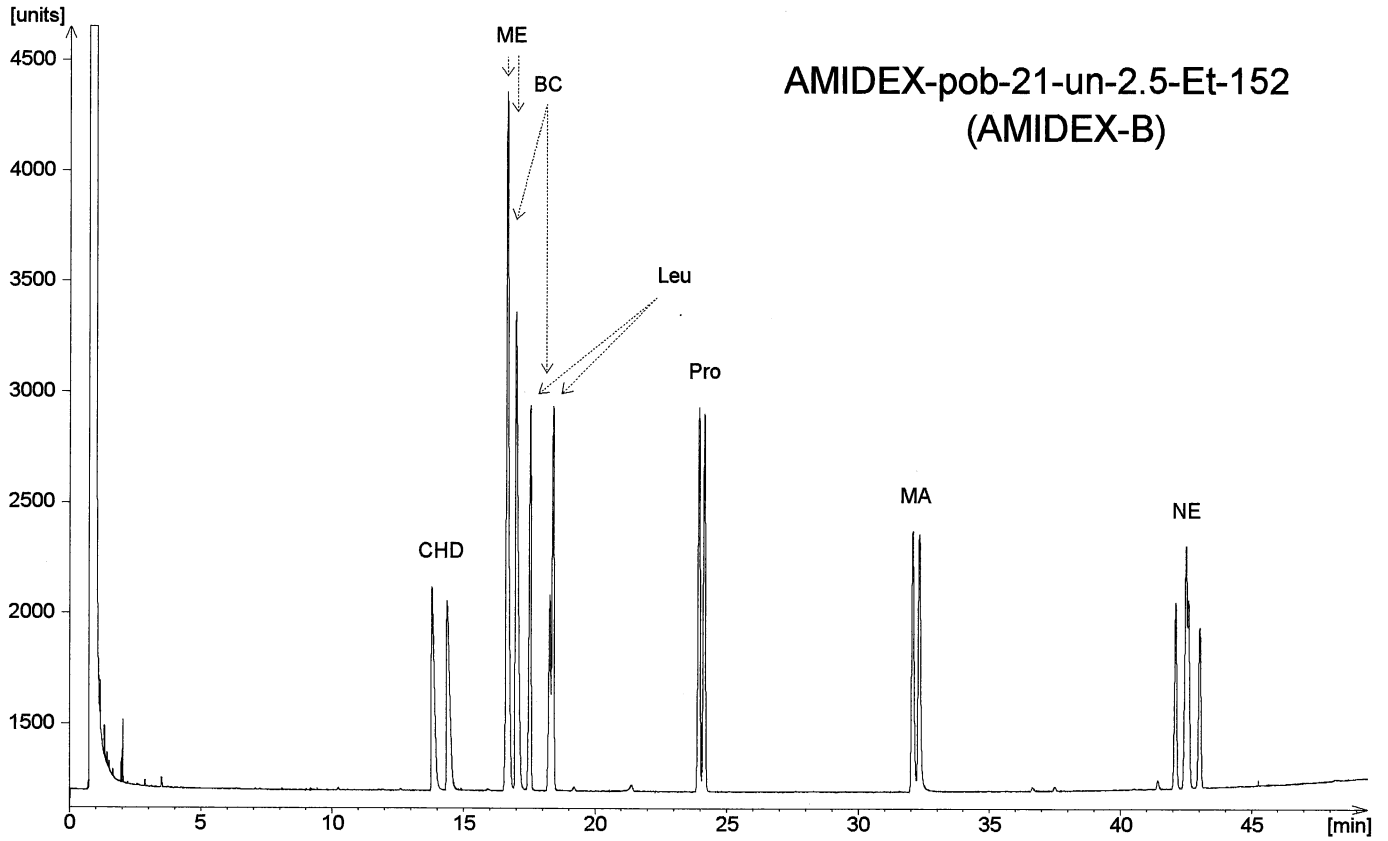
Chiraltest I (oben) und Chiraltest II (unten) an AMIDEX-pob-21-un-2.5-Et-152 (AMIDEX-B).

20 m x 0.3 mm Glaskapillare, 0.2 µm Filmdicke, 0.4 bar H<sub>2</sub> Vordruck.

Temperaturprogramm: 80° – 1 min, 80° —(2.5°/min)—> 200° C (oben)

60° – 3 min, 60° —(2.5°/min)—> 200° C (unten).



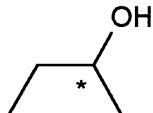
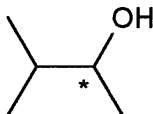
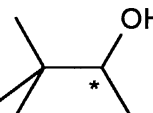
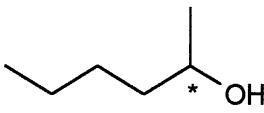
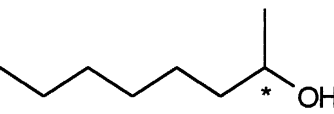


## 5.6 Testreihen von racemischen primären und sekundären Alkoholen und von Diolen an BONDEX und AMIDEX-C

BONDEX- und AMIDEX-Phasen trennen zahlreiche underivatisierte racemische Alkohole. Testmischungen aus primären und sekundären Alkoholen und Diolen ermöglichen somit neben dem allgemeinen Chiraltest auch einen problemorientierten Leistungsvergleich zwischen beiden Phasentypen. Zudem kann das Trennverhalten homologer Testkomponenten Hinweise auf den Trennmechanismus liefern.

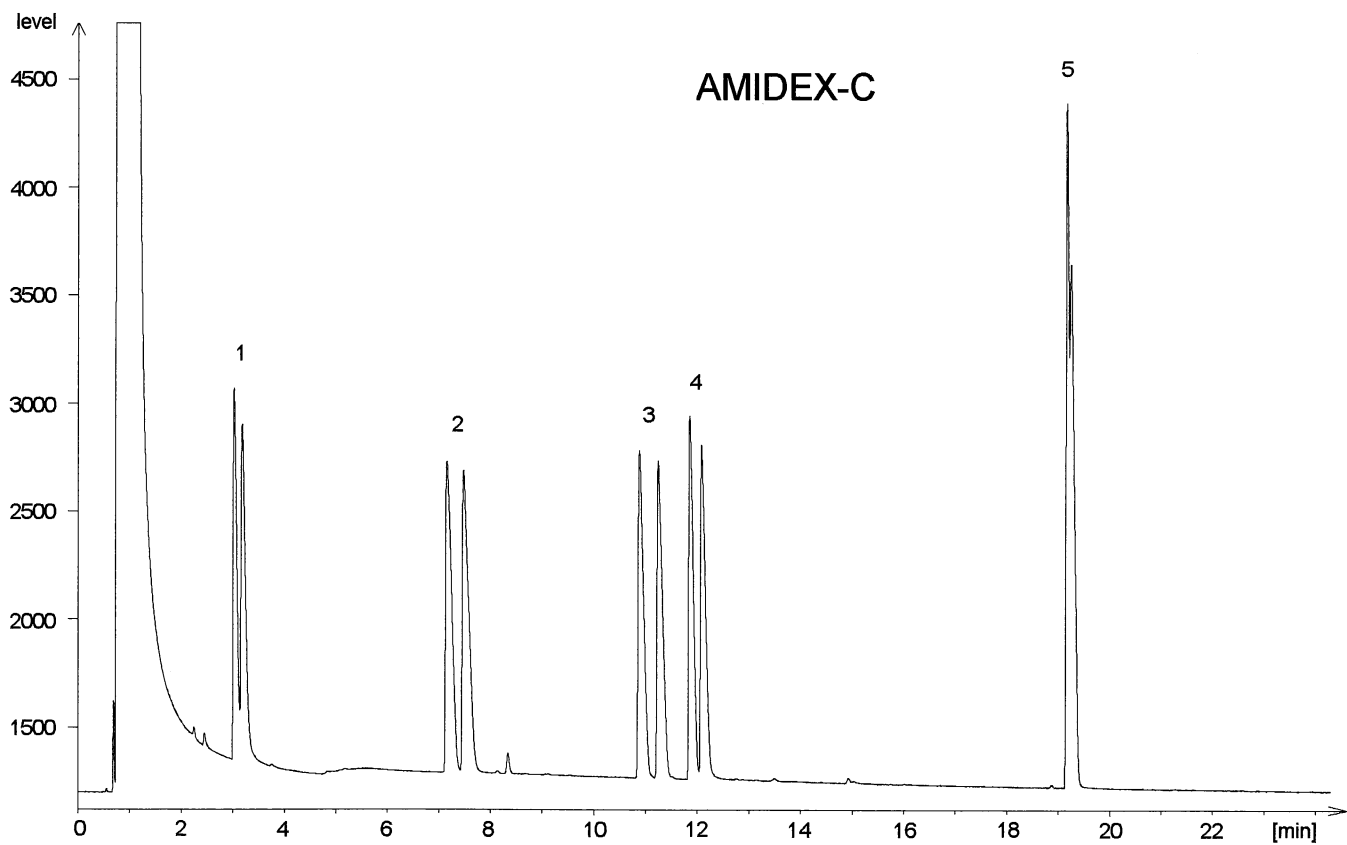
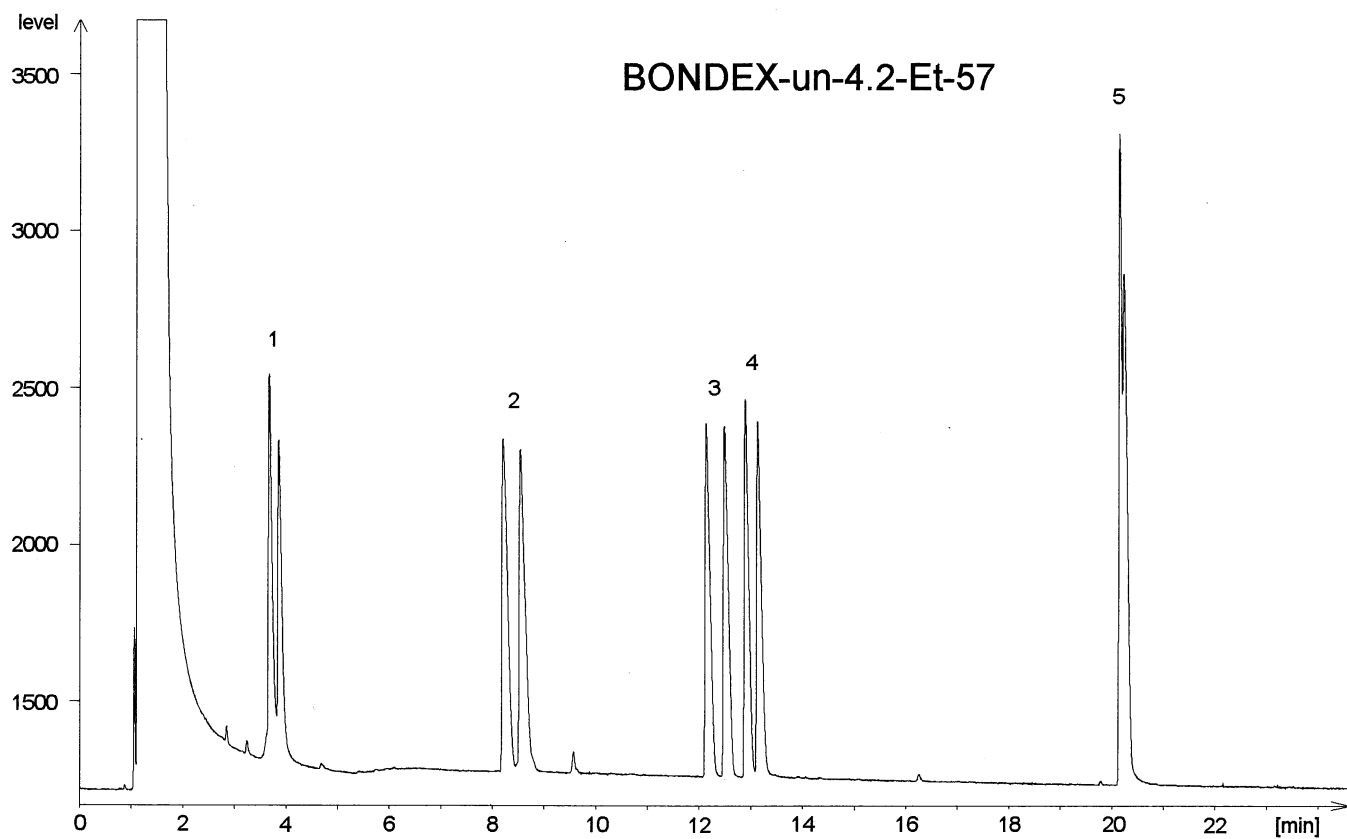
**Tabelle 15**

cR-Werte für racemische sekundäre Alkohole an BONDEX-un-4.2-Et-57 und AMIDEX-C.

Nr.	2-Alkanol	Struktur	BONDEX	AMIDEX
1	2-Butanol		0.17	-0.06
2	3-Methyl-2-butanol		0.39	0.20
3	3,3-Dimethyl-2-butanol		0.67	0.56
4	2-Hexanol		0.26	0.13
5	2-Octanol		-0.47	-0.46

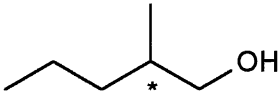
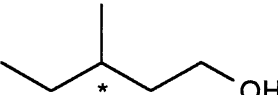
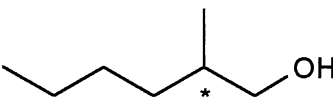
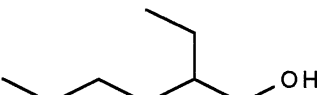
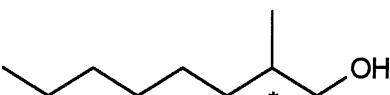
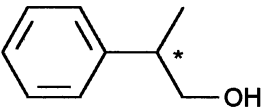
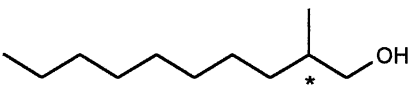
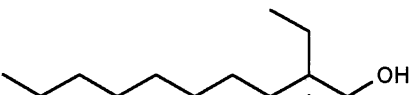
**Abbildung 22**

2-Alkanol-Test an BONDEX-un-4.2-Et-57 (oben) und AMIDEX-C (unten).  
20 m x 0.3 mm Glaskapillaren, 0.2 µm Filmdicke, 0.4 bar H<sub>2</sub> Vordruck.  
Temperaturprogramm: 30° – 5 min, 30° —(4°/min)—> 108° C.



**Tabelle 16**

cR-Werte für racemische primäre Alkohole an BONDEX-un-4.2-Et-57 und AMIDEX-C.

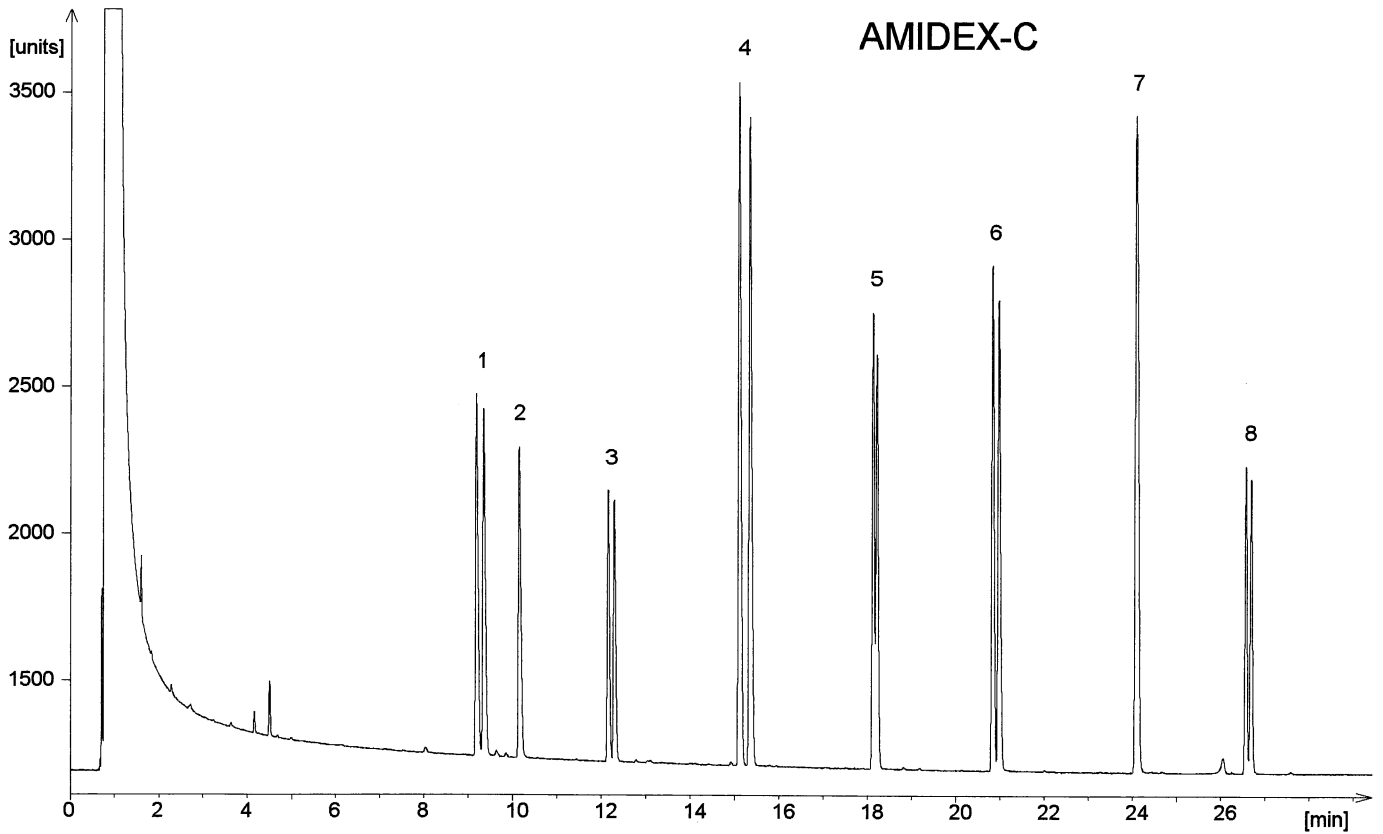
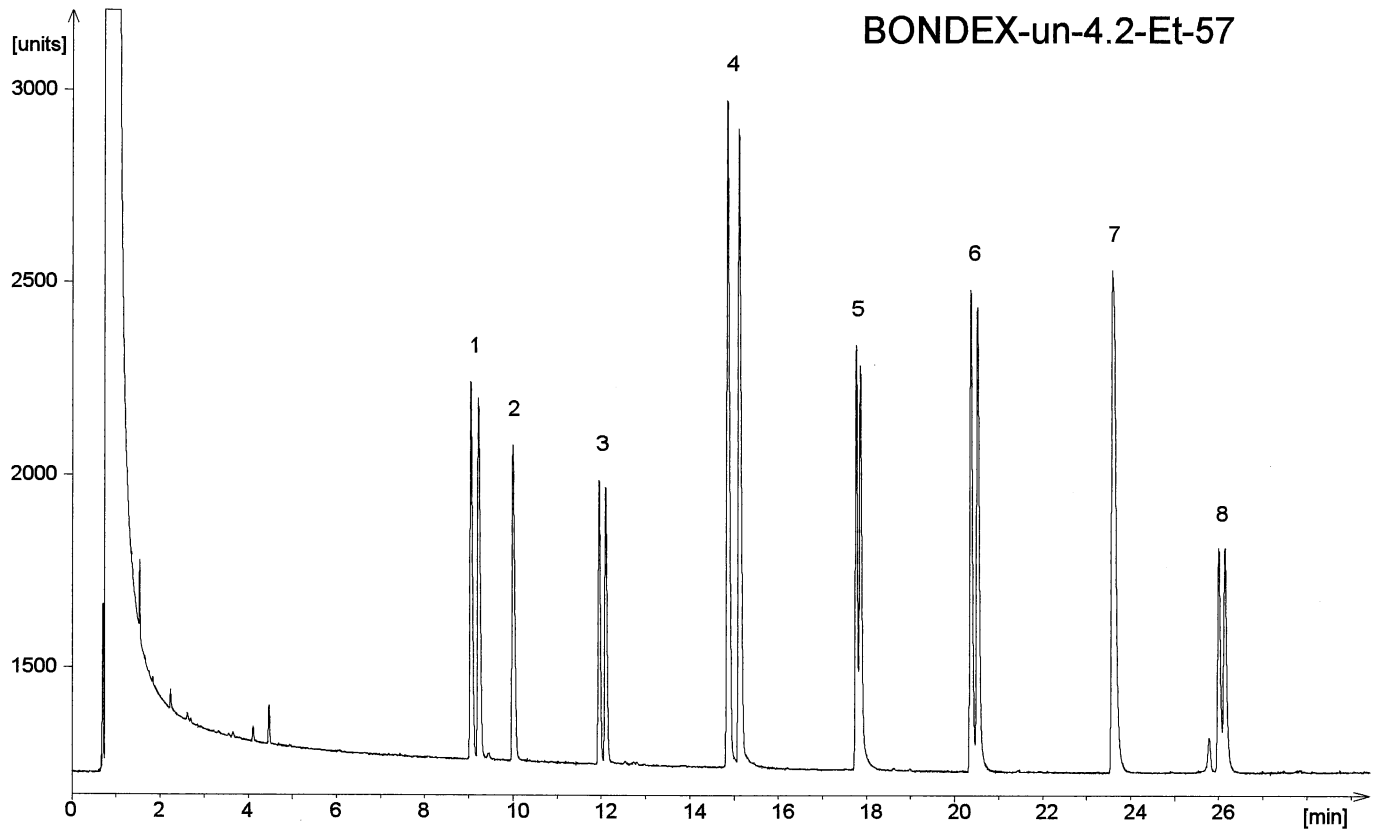
Nr.	1-Alkanol	Struktur	BONDEX	AMIDEX
1	2-Methyl-1-pentanol		0.43	0.34
2	3-Methyl-1-pentanol		-1	-1
3	2-Methyl-1-hexanol		0.47	0.31
4	2-Ethyl-1-hexanol		0.95	0.85
5	2-Methyl-1-octanol		-0.13	-0.18
6	2-Phenyl-1-propanol		0.26	0.20
7	2-Methyl-1-decanol		-0.87	-0.85
8	2-Ethyl-1-decanol		0.03	0.20

**Abbildung 23**

1-Alkanol-Test an BONDEX-un-4.2-Et-57 (oben) und AMIDEX-C (unten).

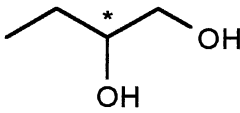
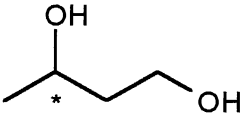
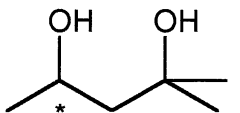
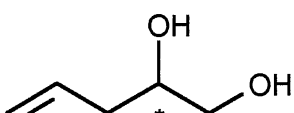
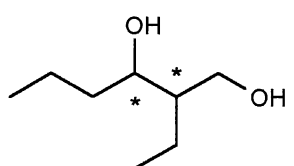
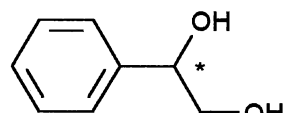
20 m x 0.3 mm Glaskapillaren, 0.2 µm Filmdicke, 0.5 bar/0.4 bar H<sub>2</sub> Vor-  
druck.

Temperaturprogramm: 40° – 1 min, 40° —(4°/min)—> 154° C.



**Tabelle 17**

cR-Werte für racemische Diole an BONDEX-un-4.2-Et-57 und AMIDEX-C.

Nr.	Alkandiol	Struktur	BONDEX	AMIDEX
1	1,2-Butandiol		0.49	0.44
2	1,3-Butandiol		-0.27	-0.31
3	2-Methyl-2,4-pentandiol		0.50	0.79
4	4-Penten-1,2-diol		-0.01	0.03
5	2-Ethyl-1,3-hexandiol (4 Diastereomere)		1.46 1.28	1.18 0.94
6	1-Phenyl-1,2-ethandiol		0.84	0.54

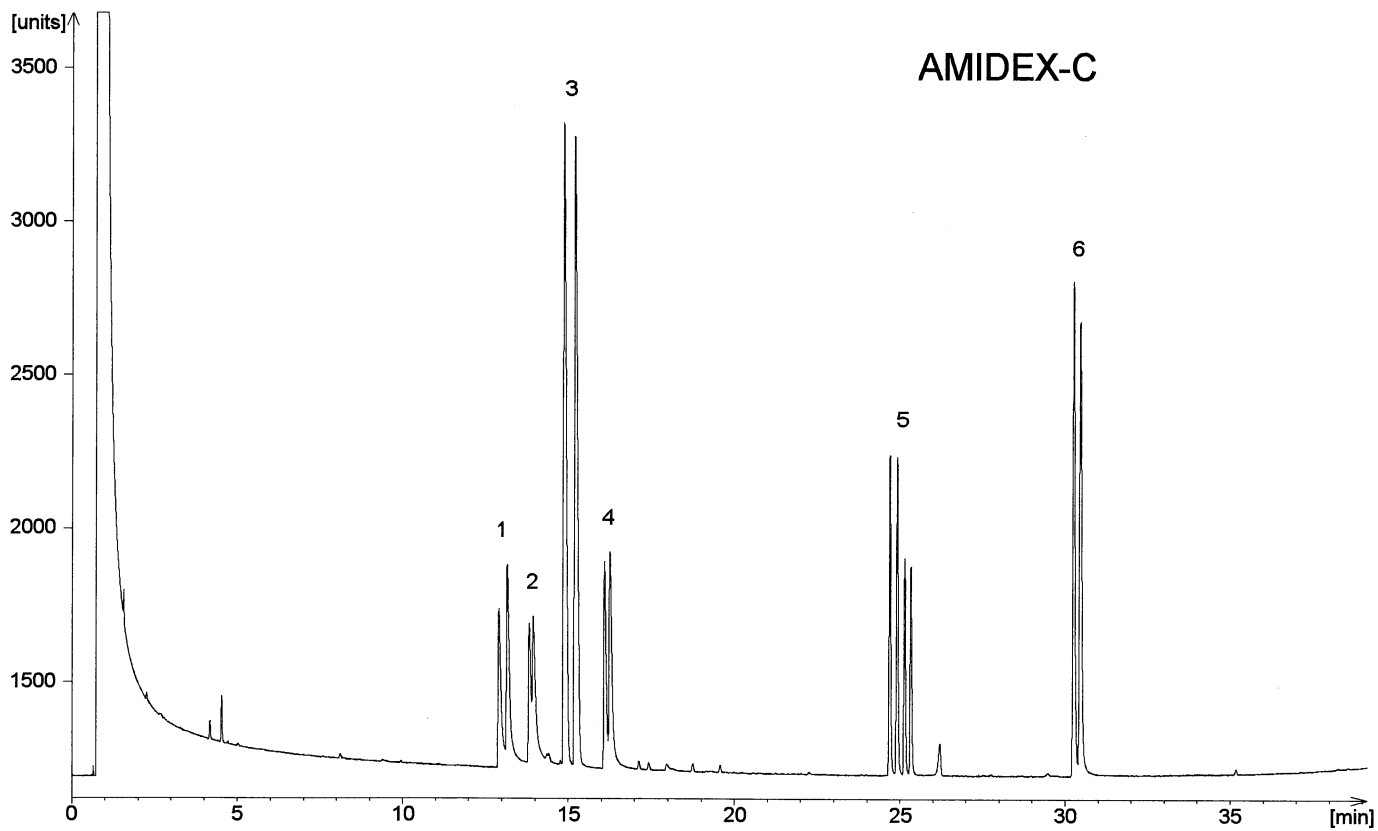
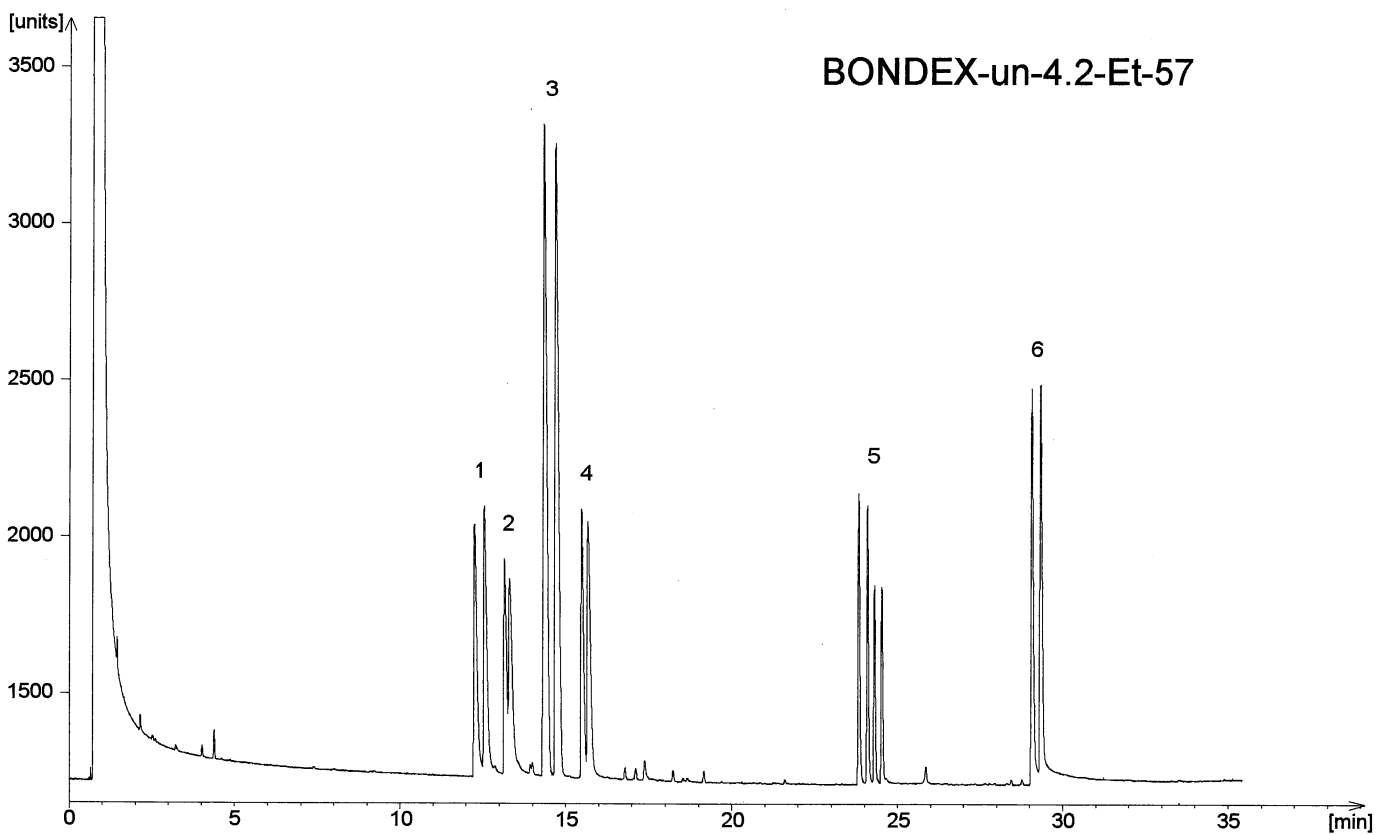
**Abbildung 24**

Alkandiol-Test an BONDEX-un-4.2-Et-57 (oben) und AMIDEX-C (unten).

20 m x 0.3 mm Glaskapillaren, 0.2 µm Filmdicke, 0.4 bar H<sub>2</sub> Vordruck.

Temperaturprogramm: 40° – 1 min, 40° —(4°/min)—&gt; 178° C (oben)

40° – 1 min, 40° —(4°/min)—&gt; 192° C (unten).



In den Tabellen 15 - 17 sind die Zusammensetzung der drei Testmischung (Lösungen in Dichlormethan) sowie die an BONDEX-un-4.2-Et-57 und AMIDEX-C erzielten cR-Werte aufgeführt. Alle Tests werden on column injiziert. Da keiner der racemischen Alkohole an einer reinen BORNAMID-Phase getrennt werden kann, muß hauptsächlich Per-methyl- $\beta$ -cyclodextrin für die chirale Erkennung der Enantiomere verantwortlich sein. Im folgenden werden daher nur Trennmechanismen für Cyclodextrin als Selektor diskutiert.

**2-Alkanol-Test** (Abbildung 22): An der BONDEX-Phase erhält man für die Testverbindungen 2-Butanol (1), 3-Methyl-2-butanol (2), 3,3-Dimethyl-2-butanol (3) und 2-Hexanol (4) jeweils geringfügig höhere cR-Werte. 3-Methyl-2-butanol, 3,3-Dimethyl-2-butanol und 2-Hexanol werden an beiden Phasen vollständig, 2-Butanol mit 85% Tal aufgetrennt. Die Enantiomere von 2-Octanol (5) erscheinen jeweils nur angetrennt. In der Reihe 2-Butanol  $\rightarrow$  3-Methyl-2-butanol  $\rightarrow$  3,3-Dimethyl-2-butanol wird der Alkyl-Rest zunehmend sperriger und die Enantiomerentrennung immer besser. Unter der Annahme, daß der Alkyl-Rest in das hydrophobe Innere des Cyclodextrin-Torus weist und die Hydroxyl-Gruppe polare Wechselwirkungen mit der Peripherie eingeht, wird mit einem sperrigeren Alkyl-Rest insgesamt eine bessere Fixierung des Moleküls erreicht.  $\Delta(\Delta G)_{R,S}$  wird größer und die Trennung daher besser. In der homologen Reihe 2-Butanol  $\rightarrow$  2-Hexanol  $\rightarrow$  2-Octanol liegt das Maximum des cR-Wertes bei 2-Hexanol; 2-Octanol wird zudem schlechter getrennt als 2-Butanol. Es ist denkbar, daß der Alkyl-Rest ab einer bestimmten Länge nicht mehr vollständig vom Torus umschlossen wird und aus einer Öffnung herausragt, wodurch die Fixierung der Hydroxyl-Gruppe an der entgegengesetzten Öffnung beeinträchtigt wird. Andererseits ermöglicht ein zu kleiner Alkyl-Rest eine zu große Beweglichkeit des eingeschlossenen Moleküls. In beiden Fällen wird die Auftrennung schlechter.

**1-Alkanol-Test** (Abbildung 23): Zwar erscheint die Mehrzahl aller primärer Alkohole an AMIDEX-C mit besserer Peakform als an der Cyclodextrin-Phase, doch nur die beiden Enantiomere von 2-Ethyl-1-decanol (8) werden auch tatsächlich besser getrennt. Für 2-Methyl-1-pentanol (1), 2-Methyl-1-hexanol (3), 2-Ethyl-1-hexanol (4), 2-Methyl-1-octanol (5) und 2-Phenyl-1-propanol (6) erhält man an der BONDEX-

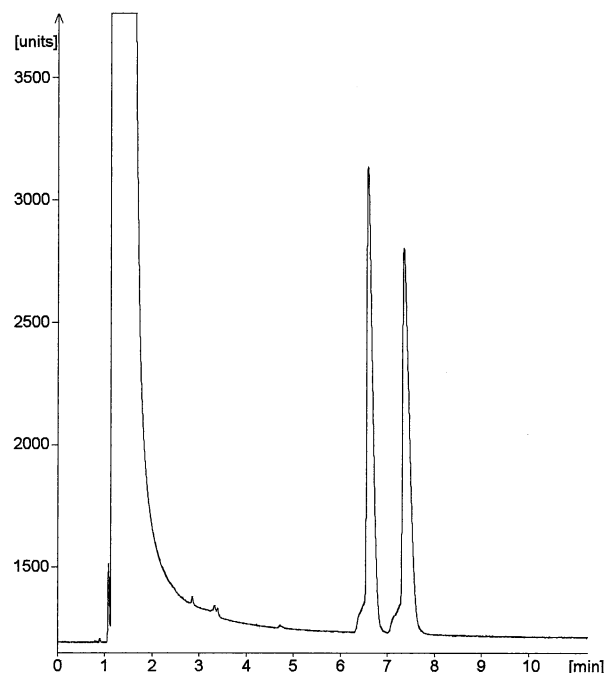
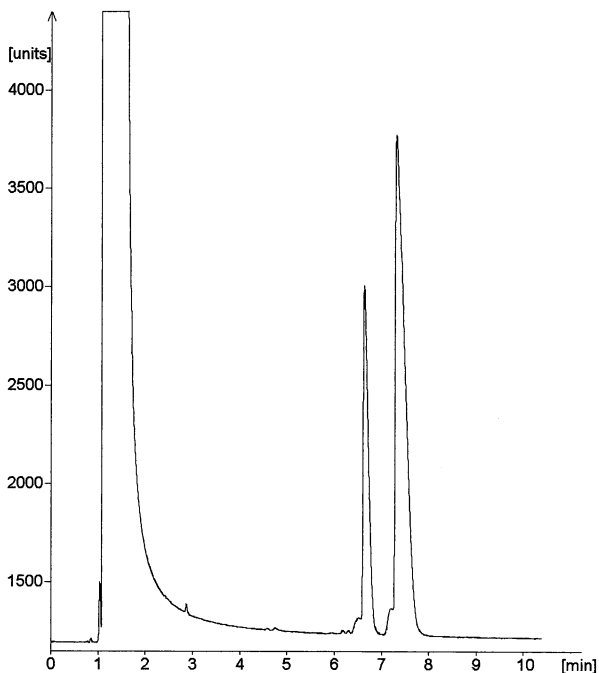
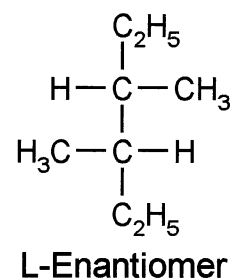
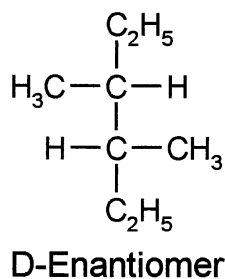
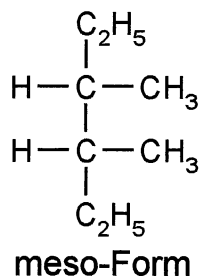


Phase lediglich geringfügig höhere cR-Werte. 2-Methyl-1-decanol (7) wird an beiden Phasen nur angetrennt, 3-Methyl-1-pentanol (2) überhaupt nicht getrennt. In der Reihe 2-Methyl-1-pentanol → 2-Methyl-1-hexanol → 2-Methyl-1-octanol → 2-Methyl-1-decanol sinkt der cR-Wert vom dritten Glied an stark ab. Offenbar wird auch hier wie oben beschrieben der Selektor-Selektand-Komplex mit zunehmender Länge der Alkyl-Reste labiler. Entsprechend wird eine Verschlechterung der Trennung auch beim Übergang 2-Ethyl-1-hexanol → 2-Ethyl-1-decanol beobachtet. Der Vergleich 2-Methyl-1-hexanol/2-Ethyl-1-hexanol bzw. 2-Methyl-1-decanol/2-Ethyl-1-decanol zeigt, daß mit Ethyl als Substituent eine höhere Selektivität erzielt wird als mit Methyl. Hierbei erhöht der größer Rest am racemischen Kohlenstoff den sterischen Einfluß auf die chirale Erkennung. Wechselt der Methyl-Substituent von der 2- in die 3-Position (2-Methyl-1-pentanol → 3-Methyl-1-pentanol), wird der cR-Wert wiederum kleiner. Zwischen der am polaren Cyclodextrin-Rand fixierten Hydroxyl-Gruppe und dem Chiralitätszentrum liegt nun eine weitere Methylen-Gruppe, die zusätzliche Flexibilität (Rotations-, Schwingungsfreiheitsgrade) ermöglicht.  $\Delta(\Delta G)_{R,S}$  und die Trennung werden deshalb kleiner.

**Alkandiol-Test** (Abbildung 24): BONDEX- und AMIDEX-Phase zeigen in ihrem Trennverhalten nur geringe Unterschiede. Alle Dirole werden aufgetrennt. Die vier chiralen Homologe von 2-Ethyl-1,3-hexandiol (5) sind in beiden Chromatogrammen sauber differenziert. Für die Enantiomere von 1,2-Butandiol (1), 1,3-Butandiol (2) und 4-Penten-1,2-diol (4) erhält man an beiden Phasen jeweils vergleichbare cR-Werte. AMIDEX-C trennt die Enantiomere von 2-Methyl-2,4-pentandiol (4), BONDEX-un-4.2-Et-57 hingegen diejenigen von 1-Phenyl-1,2-ethandiol (6) etwas besser. Die Auftrennung wird beim Übergang 1,2-Butandiol → 4-Penten-1,2-diol (Allyl- statt Ethyl-Gruppe am asymmetrischen C-Atom) schlechter, beim Übergang 1,2-Butandiol → 1-Phenyl-1,2-ethandiol (Phenyl- statt Ethyl-Gruppe am asymmetrischen C-Atom) hingegen besser. In 1,3-Butandiol ist im Vergleich zu 1,2-Butandiol eine weitere Methylen-Gruppe zwischen die beiden Hydroxyl-Gruppen, d.h. zwischen die endständige Hydroxyl-Gruppe und das Chiralitätszentrum, eingeschoben. Das Molekül wird in diesem Bereich flexibler, der Alkyl-Rest kleiner (Methyl statt Ethyl); die Trennung erscheint entsprechend schlechter.

## 5.7 Weitere Trennprobleme

An BONDEX-un-4.2-Et-57 lassen sich nur die D- und L-Enantiomere von 3,4-Dimethylhexan bei 30° C mit hohem  $\alpha$ -Wert auftrennen (Abbildung 25, rechts). Im Gemisch aus DL-Racemat und meso-Form werden die meso-Form und das zuletzt eluierende Enantiomer nicht getrennt (Abbildung 25, links). Da auch andere BONDEX-Phasen dasselbe Trennverhalten zeigen, liegt der Schluß nahe, daß der PM- $\beta$ -CD-



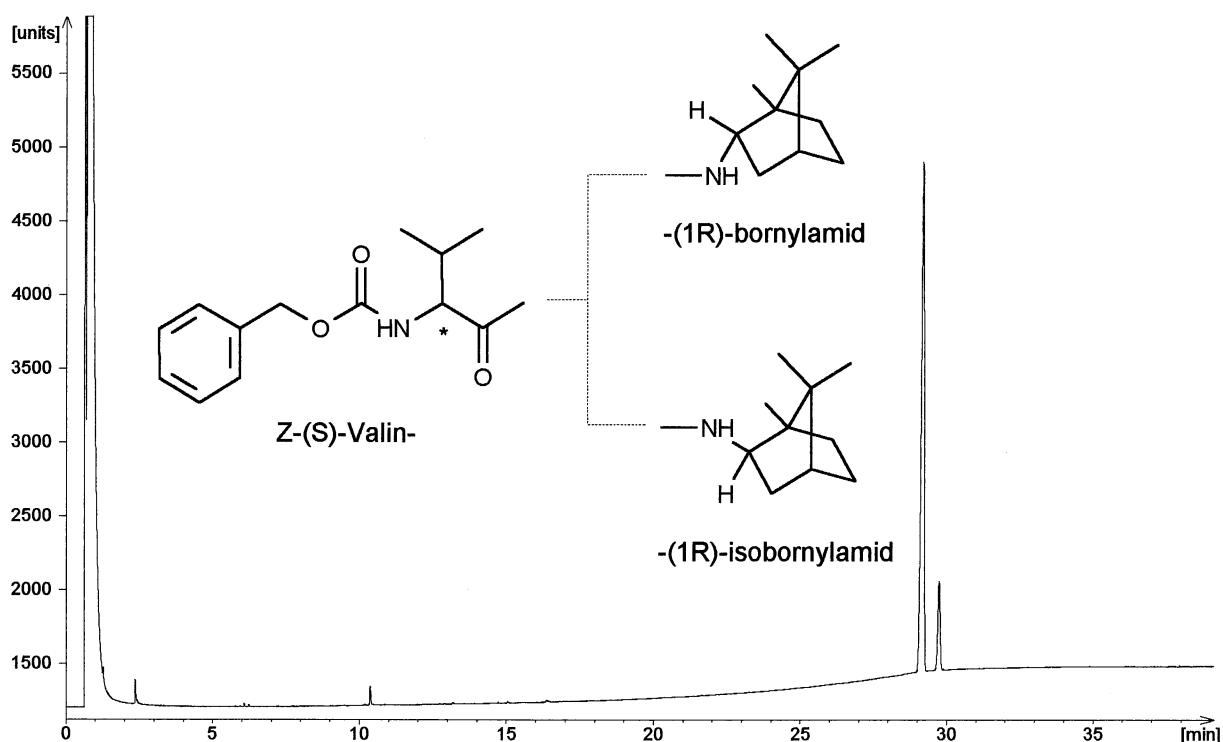
**Abbildung 25**

Trennung der Isomere von 3,4-Dimethylhexan an BONDEX-un-4.2-Et-57. Links: Gemisch aus DL-Racemat und meso-Form. Rechts: DL-Racemat mit Trennfaktor  $\alpha = 1.133$ .

20 m x 0.3 mm Glaskapillare, 0.2  $\mu\text{m}$  Filmdicke, 0.4 bar  $\text{H}_2$  Vordruck. Temperatur: 30° C isotherm.

Selektor die Chiralität von 3,4-Dimethylhexan zum einen nicht vollständig erkennt, und zudem alle drei Konfigurationsisomere nach dem gleichen Mechanismus getrennt werden. Die Differenzierung der beiden D- und L-Enantiomere bzw. der meso-Form erfolgt dann durch Erkennung der Konfiguration an nur einem der beiden asymmetrischen C-Atome.

BONDEX-un-4.2-Et-57 zeigt bei 250° C moderates Säulenbluten. Bei dieser Temperatur lassen sich beispielsweise die Diastereomere Z-(S)-Valin-(1R)-isobornylamid und Z-(S)-Valin-(1R)-bornylamid weit auftrennen (Abbildung 26); an den nicht-chiralen stationären Phasen PS-086 und OV-1701 erscheinen die beiden Diastereomere jeweils nur angeordnet.

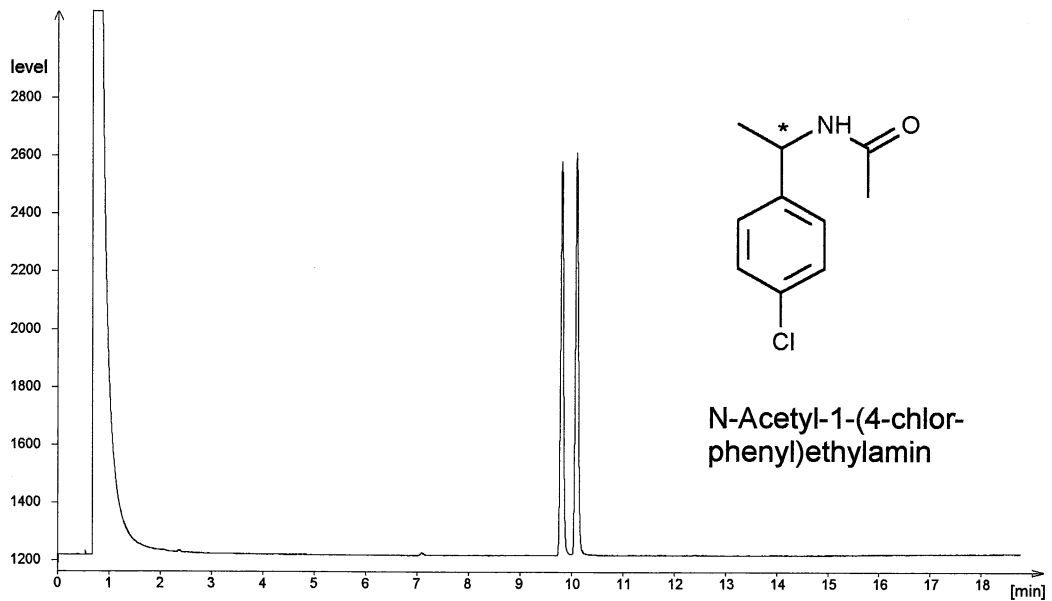
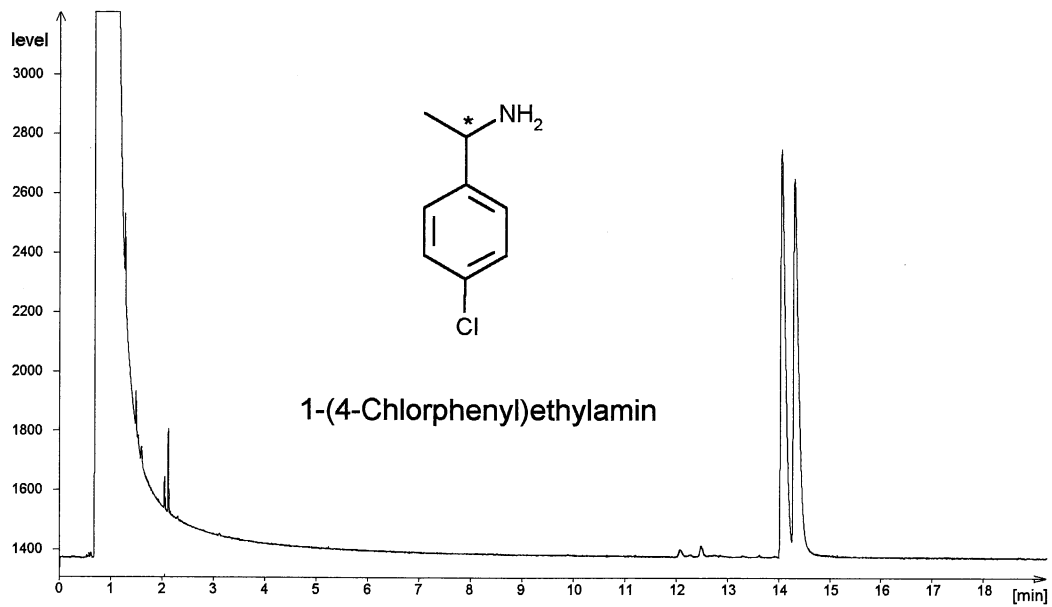


### Abbildung 26

Trennung der Diastereomere Z-(S)-Valin-(1R)-isobornylamid und Z-(S)-Valin-(1R)-bornylamid (7:1-Mischung) an BONDEX-un-4.2-Et-57.

20 m x 0.3 mm Glaskapillare, 0.2 µm Filmdicke, 0.5 bar H<sub>2</sub> Vordruck.

Temperaturprogramm (split): 120° – 1 min, 120° —(10°/min)→ 200°, 200° —(2.5°/min)→ 250°, 250° C – 10 min.



### Abbildung 27

Enantiomertrennung von 1-(4-Chlorphenyl)ethylamin an AMIDEX-pob-12-un-5.0-Et-133 (AMIDEX-C) (oben) und N-Acetyl-1-(4-chlorphenyl)ethylamin an BONDEX-un-5.5-Et-105 (unten).

20 m x 0.3 mm Glaskapillare, 0.2  $\mu\text{m}$  Filmdicke, 0.4 bar  $\text{H}_2$  Vordruck.

Temperaturprogramm oben:  $40^\circ \rightarrow 80^\circ \text{ C}$ ,  $80^\circ \text{ ---}(2.5^\circ/\text{min})\rightarrow 128^\circ \text{ C}$ .

Temperaturprogramm unten (split):  $140^\circ \text{ ---}(2.5^\circ/\text{min})\rightarrow 188^\circ \text{ C}$ .

In manchen Fällen liefern die in ihrer allgemeinen Trenncharakteristik ähnlichen Phasen BONDEX und AMIDEX-C doch stark unterschiedliche Resultate. Bei der Trennung der Enantiomere von 1-(4-Chlorphenyl)ethylamin an BONDEX-un-5.5-Et-105 erhält man zwei sich überschneidende, stark verformte Peaks. An AMIDEX-C zeigen die Enantiomerenpeaks nur geringes Tailing und werden fast bis zur Basislinie getrennt (Abbildung 27, oben). Für das Acetyl-Derivat des Amins wird hingegen an der BONDEX-Phase vollständige Auftrennung mit fast perfekter Peakform erzielt (Abbildung 27, unten), während man an AMIDEX-C keine Basislinientrennung erhält.

## 5.8 Thermostabilität und Konditionierungsverhalten

Die thermische Belastbarkeit der neu eingeführten chiralen Phasen wird im wesentlichen von der Haftfähigkeit auf der Kapillaroberfläche, der mittleren Molmasse (Dampfdruck) und der thermischen Stabilität des Polysiloxangerüsts bzw. der chiralen Selektoreinheit bestimmt. Die Desaktivierung der Glaskapillare durch Hochtemperatursilylierung [99,101] mit 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-diphenyldisilazan und einem Gemisch aus Methylphenylcyclosiloxanen, in dem das Verhältnis Methyl/Phenyl etwa 2:1 beträgt, hat sich als besonders effizient erwiesen. Eine derart modifizierte Glasoberfläche besitzt noch genügend Aktivität, um auch von chiralen Phasen mit sehr hohem Ethyl-Gehalt (und daher hoher Oberflächenspannung) benetzt zu werden. Die bei der Polymerisation erzielte mittlere Molmasse wird durch Konzentration und Reaktivität der Cyclosiloxan-Edukte und durch die Initiatorkonzentration bestimmt.

Wir haben BORNAMID- und BONDEX-Phasen stufenweise thermisch höher belastet (Belastungsdauer 1 - 2½ h pro Plateau) und nach jeder Temperaturstufe ihr enantioselektives Trennverhalten mit dem Chiraltest I bzw. II überprüft. So läßt sich ermitteln, bis zu welcher Arbeitstemperatur die Säule maximal ohne Leistungseinbuße eingesetzt werden kann. Für BORNAMID-pob-1.9-Et-0 werden die so erhaltenen cR-Werte der Chiraltest I-Derivate von Benzaldehydcyanhydrin und Leucin gegen die Belastungstemperatur aufgetragen. Wie Abbildung 28 zeigt, nehmen die cR-Werte bis 270° C schwach, danach aber stärker ab.

Nach 1 h bei 330° C bleibt nur noch eine geringe Enantioselektivität erhalten. Entsprechend werden die an BONDEX-un-4.2-Et-57 ermittelten cR-Werte für Heptamethylnonan und N-Pivaloylprolinmethylester (Chiraltest II) gegen die Belastungstemperatur aufgetragen. Aus Abbildung 29a ist ersichtlich, daß die cR-Werte im erfaßten Temperaturbereich nur geringfügig abnehmen. Dies verdeutlichen auch die in Abbildung 29b vergrößert dargestellten Ausschnitte aus den jeweiligen Chromatogrammen. An den beiden betrachteten BORNAMID- und BONDEX-Phasen kann unter Berücksichtigung des bei der Belastung auftretenden Grundliniendriffs ohne weiteres bis 250° C gemessen werden. Nach Quervernetzung sollten sogar noch höhere Arbeitstemperaturen möglich sein.

Alle aus Cyclotrisiloxanen dargestellten Phasen können nach dem Belegen innerhalb von wenigen Stunden in Betrieb genommen werden, da sie ein ausgezeichnetes Konditionierungsverhalten besitzen. Abbildung 30 zeigt, daß für AMIDEX-B durch programmierte Konditionierung bis 200° C bereits nach 3 h ein konstantes Grundlinienniveau vorliegt. BONDEX-Phasen können auch ohne Zwischenplateaus mit 2°/min auf 220° C geheizt werden. (Siehe auch 7.1.)

**Abbildung 28 (oben)**

cR-Werte für N-Pivaloylleucinmethylester und O-(N,N-Dimethylcarbamoyl)-benzaldehydcyanhydrin an BORNAMID-pob-1.9-Et-0 als Funktion der vorhergehenden thermischen Belastung der Säule.

20 m x 0.3 mm Glaskapillare, 0.15 µm Filmdicke, 0.4 bar H<sub>2</sub> Vordruck.

Belastung: jeweils mit 1°/min zum nächsthöheren Temperaturniveau, anschließend 60 min isotherm.

Messung (Chiraltest I): 40° → 80°, 80° – 3 min, 80° —(2.5°/min)—→ 200° C.

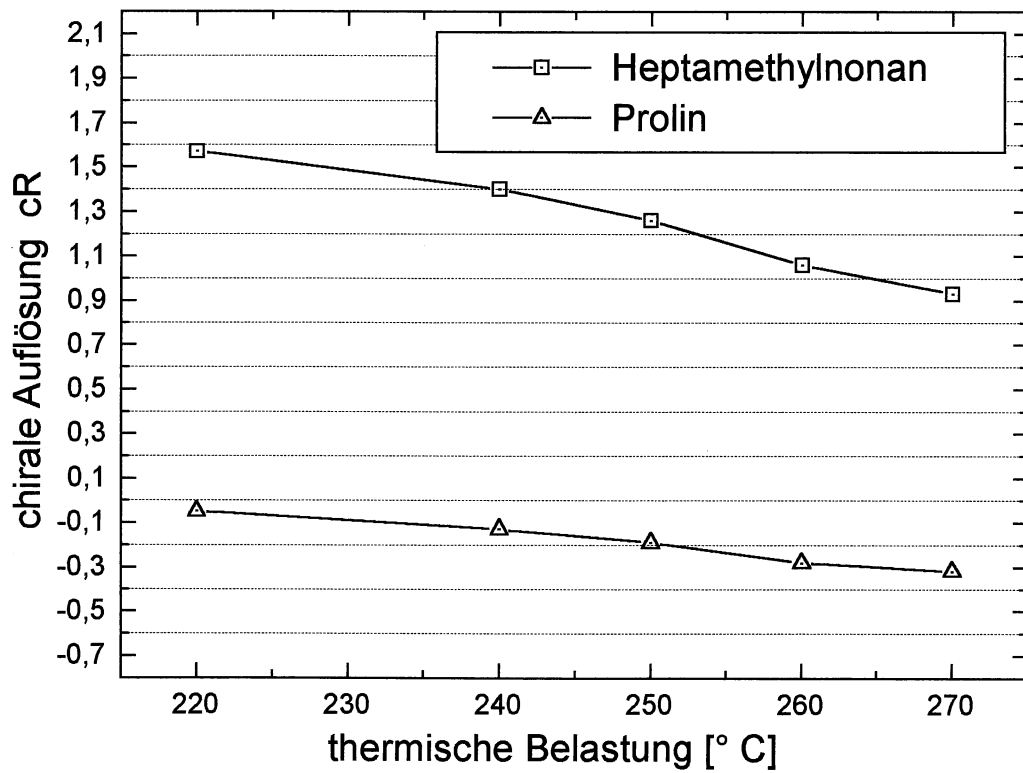
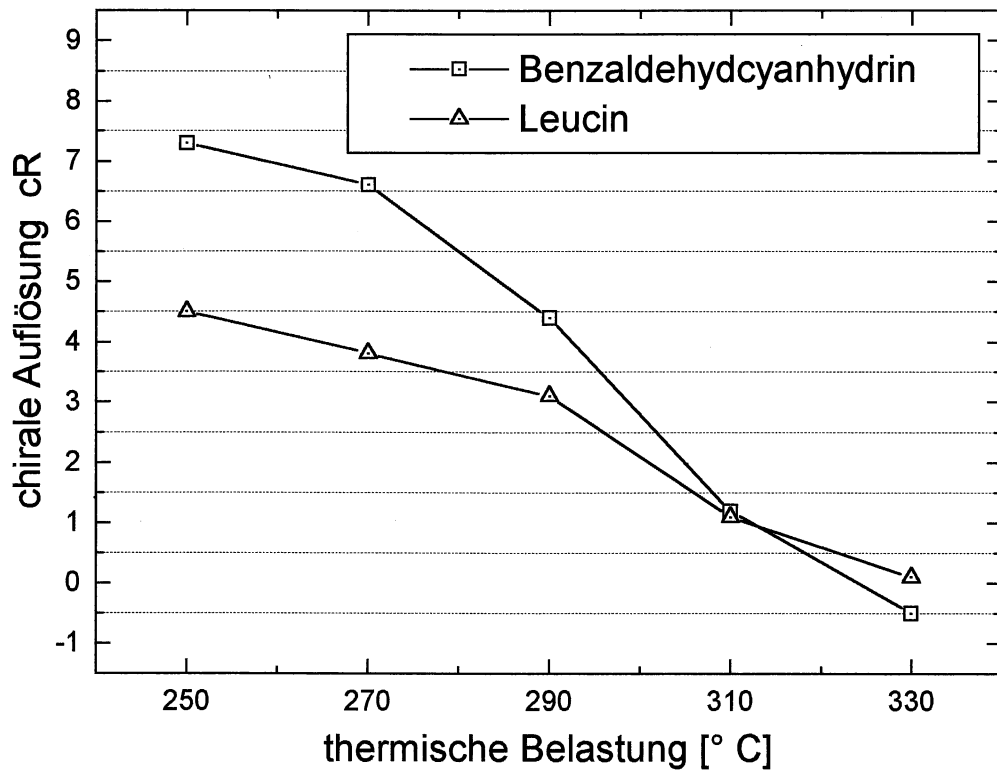
**Abbildung 29a (unten)**

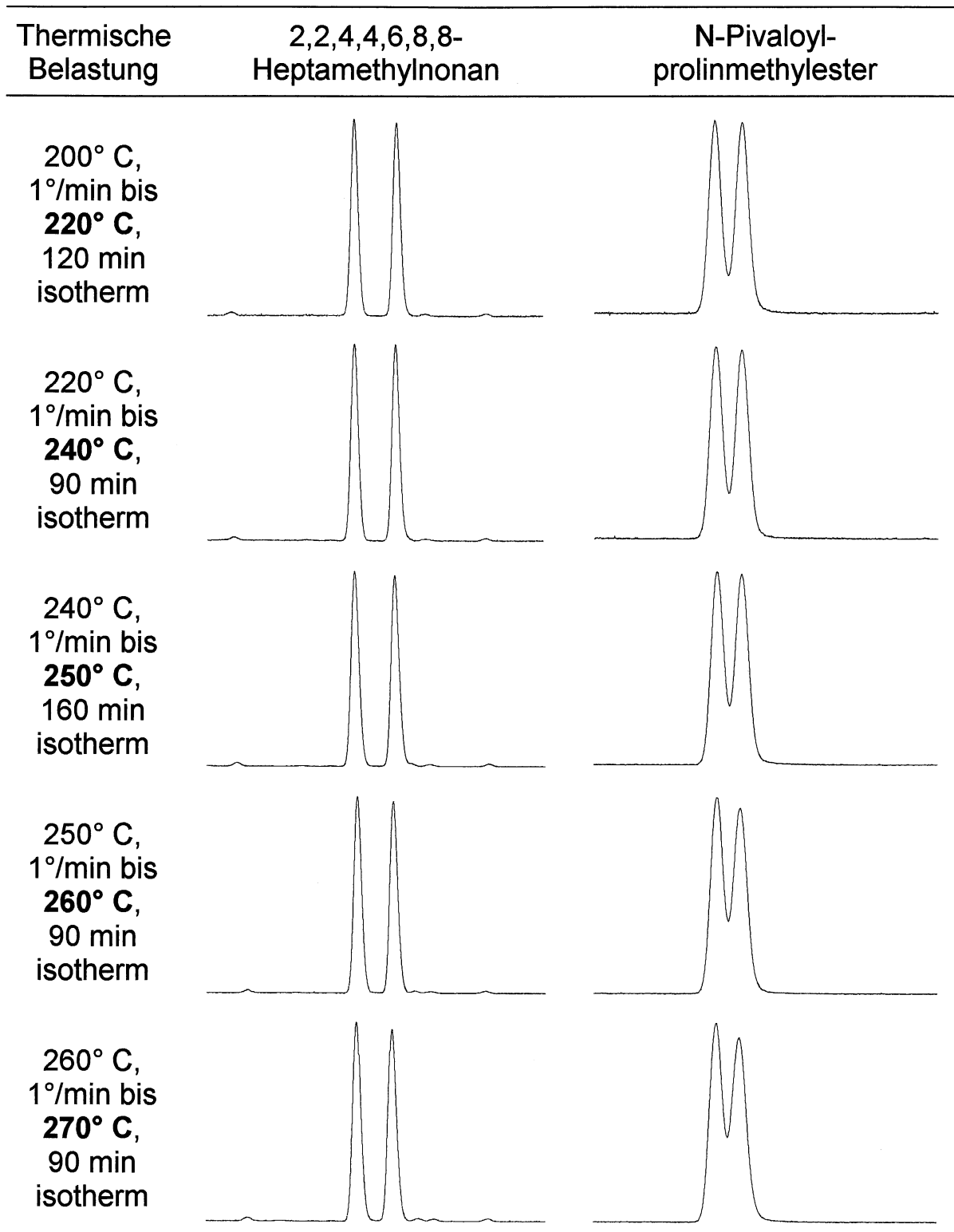
cR-Werte für 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan und N-Pivaloylprolinmethylester an BONDEX-un-4.2-Et-57 als Funktion der vorhergehenden thermischen Belastung der Säule.

20 m x 0.3 mm Glaskapillare, 0.2 µm Filmdicke, 0.4 bar H<sub>2</sub> Vordruck.

Belastung: siehe Abbildung 29b.

Messung (Chiraltest II, split): 60° – 3 min, 60° —(2.5°/min)—→ 200° C.



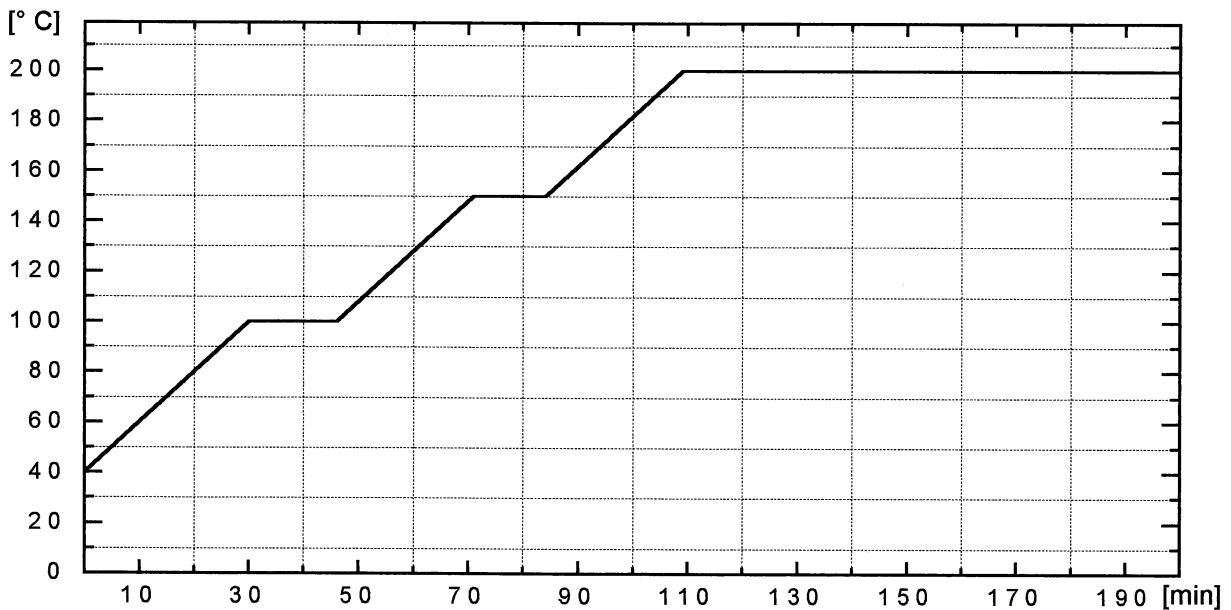
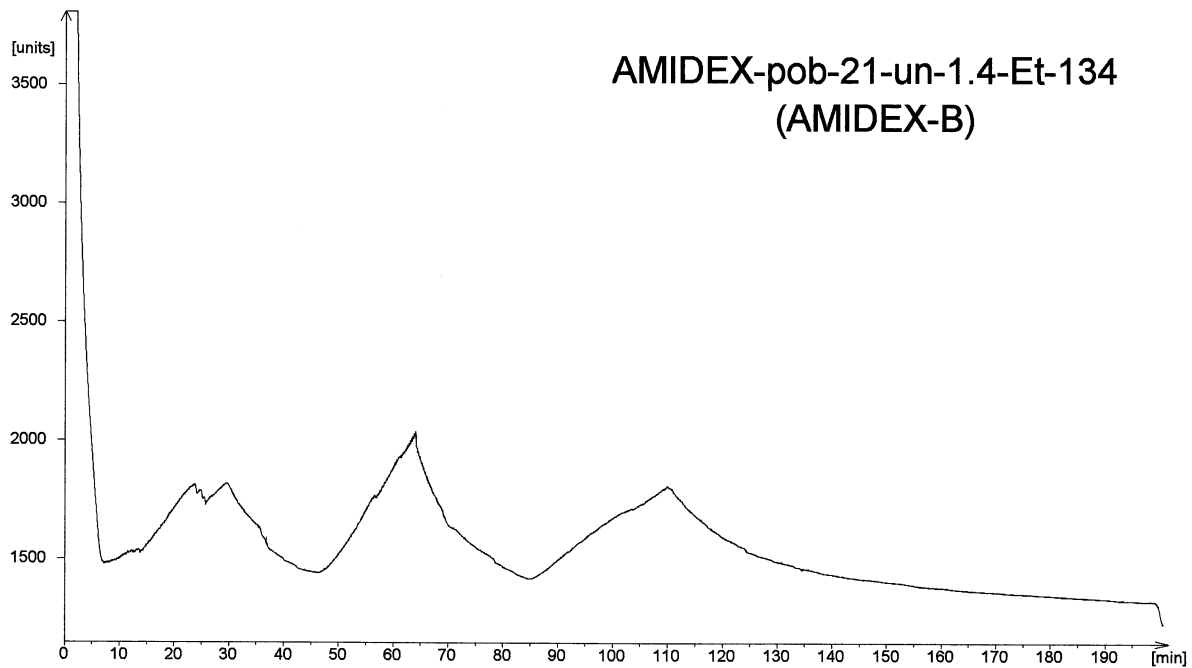
**Abbildung 29b**

Einfluß der vorhergehenden, maximalen thermischen Belastung von BONDEX-un-4.2-Et-57 auf die enantioselektive Trennung von Heptamethylnonan und Prolin im Chiraltest II.

20 m x 0.3 mm Glaskapillare, 0.2 µm Filmdicke, 0.4 bar H<sub>2</sub> Vordruck.

Temperaturprogramm (split): 60° – 3 min, 60° —(2.5°/min)—> 200° C.





### Abbildung 30

Konditionierungskurve (oben) und zugehöriges Temperatur-Zeit-Diagramm (unten) von AMIDEX-pob-21-un-1.4-Et-134 (AMIDEX-B).

20 m x 0.3 mm Glaskapillare, 0.2  $\mu\text{m}$  Filmdicke, 0.4 bar  $\text{H}_2$  Vordruck.

Programm:  $40^\circ \xrightarrow{(2^\circ/\text{min})} 100^\circ$ ,  $100^\circ - 16 \text{ min}$ ,  $100^\circ \xrightarrow{(2^\circ/\text{min})} 150^\circ$ ,  $150^\circ - 13 \text{ min}$ ,  $150^\circ \xrightarrow{(2^\circ/\text{min})} 200^\circ$ ,  $200^\circ \text{ C} - 90 \text{ min}$ .

## 6. Wertung und Bewertung der unterschiedlichen Phasenmaterialien

Kriterien zur Beurteilung der Phasenmaterialien sind zum einen die synthetische Zugänglichkeit, zum anderen entscheidende gaschromatographische Eigenschaften wie chirale Trennleistung, Thermostabilität und Oberflächenspannung. Monohydroalkylcyclosiloxane lassen zwar nur in schlechten Ausbeuten darstellen, die benötigten Silan-Edukte sind aber entweder kommerziell billig erhältlich oder synthetisch sehr einfach zugänglich. Die Selektoreinheit Allyloxybenzoylvalinbornylamid läßt sich an alle drei ausgewählten Monohydroalkylcyclosiloxane in kurzer Zeit vollständig anknüpfen. Monoundecenylpermethyl- $\beta$ -cyclodextrin zeigt unter den erprobten Cyclodextrin-Selektoreinheiten deutliche Vorteile, da es nach der Chromatographie einheitlich vorliegt und zudem bei der Hydrosilylierung die besten Ausbeuten liefert. Die Darstellung der für die Phasensynthese eingesetzten Comonomere Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan und Hexaethylcyclotrisiloxan ist bereits in der Literatur beschrieben.

Unter allen getesteten Amid-Phasen zeigt BORNAMID-pob-21-Et-116 das insgesamt beste chirale Trennverhalten. Diese Phase besitzt außerdem sehr günstige Benetzungseigenschaften und gute thermische Stabilität. Sie ist auch vom synthetischen Standpunkt aus zu empfehlen, da bei ihrer Darstellung (durch Copolymerisation von  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}}$  und  $D_3$  im Verhältnis 1 : 5) die höchste selektorspezifische Ausbeute überhaupt (50%) erzielt wird.

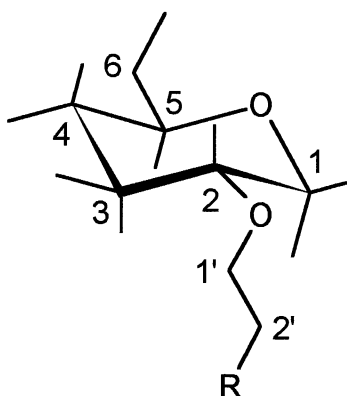
Alle aus dem Monomerbaustein  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$  dargestellten BONDEX-Phasen besitzen hervorragende chromatographische Eigenschaften. Verwendet man zur Polymerisation  $D_3$  als Comonomer und Kaliumdiethylsiloxanolat (KDES) als Initiator, betragen die selektorspezifischen Ausbeuten je nach Comonomerverhältnis zwischen 19 und 26%. Dies sind die höchsten bei BONDEX-Phasen erzielten Werte. Ein optimaler Cyclodextrin-Gehalt läßt sich nicht ohne weiteres angeben. Für einige Racemate aus dem Chiraltest II wird bereits mit einem Permethyl- $\beta$ -cyclodextrin-Seitenkettenanteil von nur 0.21% maximale Enantioselektivität erreicht. Bei anderen Analyten führt die Erhöhung

des Selektorgehalts bis hin zu 0.73% zu einer stetigen Verbesserung der Enantiomertrennung. Vereinzelt wird aber bei derart hohen Cyclodextrin-Konzentrationen bereits wieder eine Verschlechterung der Auftrennung im Vergleich zu mittleren Selektorgehalten (0.42%) beobachtet. Zunehmender Selektorgehalt führt darüberhinaus zu längeren Retentionszeiten bzw. höheren Retentionstemperaturen. Ein Cyclodextrin-Seitenkettenanteil im Bereich 0.36 - 0.55% erscheint daher für den praktischen Einsatz am besten geeignet. Hierunter fällt beispielsweise BONDEX-un-4.2-Et-57; diese Phase besitzt auch bei 250° C noch hervorragende Haftigenschaften auf der Kapillaroberfläche.

Die Phasen AMIDEX-A, -B und -C lassen sich gezielt nur mit der Monomerkombination  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}} / D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}} / D_3$  synthetisieren. Der Vorteil solcher AMIDEX-Phasen besteht darin, daß AMIDEX-A mehr Enantiomere zu trennen vermag als eine reine Amid-Phase und AMIDEX-C mehr als eine reine Cyclodextrin-Phase. AMIDEX-C liefert sogar für viele cyclodextrin-spezifische Trennprobleme bessere cR-Werte als beispielsweise BONDEX-un-5.5-Et-105. Eine besonders hohe Trefferquote wird mit AMIDEX-B erzielt; an dieser Phase werden alle Enantiomerenpaare aus den beiden Chiraltests I und II aufgetrennt. AMIDEX-Phasen können zum einen die reinen Amid- oder Cyclodextrin-Phasen bei generellen chiralen Trennproblemen ersetzen. Vor allem aber gewährleisten sie eine erfolgreiche, schnelle und sehr ökonomische Enantiomerenanalytik, da sie den herkömmlichen chiralen Phasen im Screening klar überlegen sind. AMIDEX-Phasen stellen daher eine neue Dimension chiraler stationärer Phasen für die hochauflösende Gaschromatographie dar.

## 7. Experimenteller Teil

**NMR-Spektren** sind mit einem Bruker AC 250 F bei 250.113 MHz ( $^1\text{H}$ ) und 62.896 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) aufgenommen. Für Cyclodextrin-Derivate sowie Cyclosiloxane mit Valinbornylamid- und Permethyln- $\beta$ -cyclodextrin-Resten in der Seitenkette sind nur die zur Charakterisierung der jeweiligen Verbindung relevanten  $^1\text{H}$ -NMR-Daten aufgeführt. Bei der Zuordnung der NMR-Signale der Cyclodextrin-Derivate werden die Kohlenstoffatome wie in Abbildung 31 angegeben nummeriert. In kompliziert substituierten Silanen und Siloxanen werden die Atome der Seitenkette ausgehend von der Verknüpfungsstelle mit Strich-Ziffern in aufsteigender Reihenfolge durchnummeriert; an die Seitenkette gebundene Cyclodextrine erhalten doppelt-gestrichene Ziffern. Für chirale Polysiloxane sind die durch  $^1\text{H}$ -Messungen ermittelten Mol-Anteile der verschiedenen Seitenketten aus der jeweiligen Typen-Kennzeichnung einer Phase zu entnehmen (siehe 3.4.1).



**Abbildung 31**

Bezifferung der Kohlenstoffatome in den  $\alpha$ -Glucose-Einheiten der Cyclodextrin-Derivate bei der Zuordnung von NMR-Frequenzen.

**GC/MS-Messungen** werden an einem Finnigan MAT 4500 mit einer 5 m-Glaskapillare mit quervernetzter PS-086 durchgeführt. Die Massenspektren sind im CI-Modus mit Methan oder Isobutan als Reaktandgas aufgenommen (70 eV, 0.3 mA). Der Basis-Peak erhält die relative Intensität 100%. Die Intensität aller übrigen Signale wird in % Basis-Peak angegeben.

Die Messung der **Gaschromatogramme** sowie die Konditionierung der frisch belegten Trennkapillaren werden in Carlo Erba-Gaschromatographen Fractovap 4160 oder Mega HRGC 5300, ausgestattet mit Flam-

menionisationsdetektor (FID), durchgeführt. Als Trägergas dient Wasserstoff der Qualität 5.0. Sofern nicht anders angegeben, werden die jeweiligen Proben als Dichlormethanolösungen on column injiziert. Reinheitskontrollen erfolgen an einer 20 m x 0.3 mm Glaskapillare mit 0.2 µm PS-086. Zur Datenerfassung wird ein Spectra Physics Labnet-System (Version 3.5) verwendet. Die Erzeugung von Plot-Graphiken aus Labnet-Rohdaten erfolgt mit einer am Institut erstellten Auswertesoftware [102].

Für die **Dünnschichtchromatographie** werden Kieselgel-Fertigfolien der Fa. Macherey-Nagel und Aluminiumoxid-Folien der Fa. Fluka mit Fluoreszenzindikator UV<sub>254</sub> eingesetzt. Die Detektion erfolgt entweder unter UV-Licht (Valinbornylamid) oder mit Jod-Dampf bzw. einem Sprühreagenz aus 10 g Cer(III)-sulfat und 20 g Molybdophosphorsäure in 1 l 15%iger Schwefelsäure (Cyclodextrine). Zur **präparativen Säulenchromatographie** wird Kieselgel 60 der Korngröße 0.040 - 0.063 mm (230 - 400 mesh) der Fa. Merck verwendet. Die **Feindestillation** der Monohydroalkylcyclsiloxane wird mit einem Fischer Spaltrohr-System HMS 200 und Vakuumkonstanthalter VK I durchgeführt.

**Schmelzpunkte** werden in offenen Glaskapillaren mit einer Apparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi bestimmt; sie sind nicht korrigiert. **Brechungsindices** werden an einem Carl Zeiss-Refraktometer (Model 1590) ermittelt.

Die **Pyrolyse** der Silicone erfolgt in einem Hochtemperaturheizpilz (PILZ® G2H/250 ml; Leistung: 300 W) der Fa. Isopad (Heidelberg).

Alle **Lösungsmittel** werden analysenrein eingesetzt. Sie werden nach bekannten Methoden getrocknet und über Vigreux- oder Füllkörperkolonnen destilliert. Pro 200 ml Dimethylformamid (DMF) werden 20 ml absolutes Toluol und 1 g Calciumhydrid zugesetzt. Im Wasserstrahlvakuum werden über eine Vigreuxkolonne ca. 50 ml Vorlauf genommen. Anschließend destilliert vollkommen farb- und geruchloses DMF über.

Für die Herstellung der Trennkapillaren werden kommerziell erhältliche Reinst-Lösungsmittel eingesetzt: n-Pentan z. A. (Riedel-de Haën, Kat.-

Nr. 34497); Dichlormethan mit GC-Qualität (Baker, Kat.-Nr. 7305); Essigsäuremethylester für die HPLC (Fluka, Kat.-Nr. 45999); Diethylether für die Spektroskopie (Merck, Kat.-Nr. 930); Methanol für die UV-Spektroskopie (Baker, Kat.-Nr. 8046); rauchende (37%ige) Salzsäure z. A. (Merck, Kat.-Nr. 317), die mit bidestilliertem Wasser auf 18% bzw. 2% verdünnt wird.

Von den **Reagenzien** wird  $\beta$ -Cyclodextrin (Fluka, Kat.-Nr. 28707) vor dem Einsatz 4 h bei 60° C und 0.01 Torr getrocknet. Natriumhydrid (Merck-Schuchardt, Kat.-Nr. 818023) wird unmittelbar vor der Verwendung mit absolutem n-Pentan vom Paraffinöl befreit und dann ausgewogen. Die Chlorsilane sind hydrolyseempfindlich und werden unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt. Das besonders empfindliche Dichlormethylsilan (Aldrich, Kat.-Nr. 10480-9) wird bei 10° C unter Argon-Atmosphäre gelagert. Das bei der Hydrolyse von Chlorsilanen eingesetzte Tensid Perfluorooctansulfonsäuretetraethylammoniumsalz ist bei Fluka (Kat.-Nr. 77288) erhältlich.

Der SPEIER-Katalysator Hexachloroplatinsäure (Merck-Schuchardt, Kat.-Nr. 807340) wird als 0.5 m Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in Isopropanol eingesetzt.

## **7.1 Herstellung und Einsatz der Trennkapillaren**

### **a) Glaskapillaren**

Zum Ziehen der Glaskapillar-Rohlinge aus Duranglasstäben (Schott Ruhrglas GmbH, Bayreuth) wird eine Shimadzu GDM-1B verwendet. Die Kapillaren besitzen 1 mm Außen- und 0.3 mm Innendurchmesser. Sie werden 15 h bei 400° C entspannt. Zum Schenkelziehen wird eine Carlo Erba GESM (Model 102-20) verwendet.

### **b) De-Ionisierung (Leaching) und Dehydratisierung**

Das De-Ionisieren der Glaskapillaren erfolgt nach dem Verfahren von K. Grob [99,103]. 40 - 50 m zusammenhängende Kapillare werden zu

93% des Säulenvolumens mit 18%iger Salzsäure gefüllt und nach dem Zuschmelzen der Enden 8 h auf 170° C geheizt. Nach dem Abkühlen wird mit dem zweifachen Füllvolumen 2%iger Salzsäure gespült [104] und sofort getrocknet. Hierzu wird die Kapillare in einen umgerüsteten Gaschromatographen eingebaut und unter Vakuum 2 h bei 270° C gehalten.

### **c) Desaktivierung durch Hochtemperaturesilylierung**

Die dehydratisierte Kapillare wird in 20 m-Stücke geteilt, die einzeln nach K. Grob [99] bzw. T. Welsch [105] durch Hochtemperaturesilylierung desaktiviert werden. In Anlehnung an W. Blum [101] wird ein Gemisch aus Disilazan und Cyclosiloxan verwendet. 0.3 g 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-diphenyldisilazan (Fluka, Kat.-Nr. 43343) und 0.3 g Methylphenylcyclosiloxangemisch (Me/Ph = 2.3 : 1, siehe unter 7.3) werden in 1.2 ml Dichlormethan gelöst. Mit dieser Lösung werden 10% der Windungen gefüllt. Die Lösung wird anschließend mit Stickstoff durch die Kapillare gedrückt (1 cm/s). Nach dem Zuschmelzen der Enden wird die Kapillare 10 h im Ofen auf 380° C geheizt. Nach dem Abkühlen wird sie mit je 1 ml Methanol und Diethylether gespült.

### **d) Statisches Belegen [104,106]**

8 mg der betreffenden Phase werden in 3 ml Dichlormethan/Pentan 1:1 (v/v) gelöst [107,108]. Die Kapillare wird mit Phasenlösung gefüllt, wobei die ersten vier Windungen leer bleiben (retention gap); der Detektorschenkel wird mit Essigsäuremethylester gefüllt. Das Ende des Detektorschenkels wird zu einer Verjüngung ausgezogen und zugeschmolzen. Zum Belegen wird die gefüllte Säule in ein Wasserbad eingetaucht und am Injektorschenkel Vakuum angelegt.

### **e) Konditionierung**

Das Konditionierungsverhalten der zahlreichen neu synthetisierten Phasen ist individuell stark unterschiedlich. Für eine maximale Arbeits-

temperatur der fertigen Säule von 220° C wird beispielsweise folgende temperaturprogrammierte Konditionierung empfohlen (0.3 bar H<sub>2</sub> Vor- druck): von der Starttemperatur 40° C ausgehend mit einer Heizrate von 2°/min über die Zwischenstufen 120° C und 170° C bis zur End- temperatur 220° C. Je nach Phase muß die Temperatur auf den Zwi- schenplateaus 10 min bis 1 h und am Ende 1 h bis 3 h gehalten wer- den, bis kein Grundliniendrift mehr zu beobachten ist.

## 7.2 Monoalkenylpermethyl- $\beta$ -cyclodextrine

### a) 11-Iod-1-undecen [109,110]

Zu 49 ml (0.24 mol) 10-Undecen-1-ol und 0.83 ml (11 mmol) absol. Pyridin tropft man innerhalb von 45 min 31.7 g (266 mmol) Thionyl- chlorid und rührt 4½ h bei 65° C nach. Man läßt die Mischung kühlen, nimmt mit 50 ml Dichlormethan auf und neutralisiert mit 100 ml kalt ge- sättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Die hierbei entstehende Emulsion wird durch Zugabe einiger ml Methanol gebrochen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase noch zwei- mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 10 h mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bei 15 Torr/40° C abgezogen und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum über eine Vigreuxkolonne fraktioniert. Aus- beute: 33.7 g (74%) 11-Chlor-1-undecen, farblose Flüssigkeit, Sdp. 111° C/10 Torr, Reinheit 99% (GC) (Lit. [109]: Ausbeute 85%, Sdp. 104 - 105° C/6 Torr).

Eine gesättigte Lösung von 135 g (0.9 mol) Natriumiodid in 340 ml absol. Aceton (fester Bodenkörper) wird mit 33.7 g (0.18 mol) 11-Chlor- 1-undecen versetzt und 17 h unter Rückfluß gerührt. Man filtriert vom Rückstand ab, engt die Acetonlösung am Rotationsverdampfer ein und nimmt den salzhaltigen Rückstand mit 250 ml Dichlormethan auf. Man filtriert erneut, nimmt den Filterrückstand mit wenig Wasser auf und extrahiert nochmals mit 100 ml Dichlormethan. Die vereinigten organi- schen Phasen werden zuerst dreimal mit je 100 ml Natriumthiosulfat- lösung (75 g/100 ml) und danach dreimal mit je 100 ml Wasser gewa- schen. Man trocknet 2 h mit Natriumsulfat, zieht das Lösungsmittel am



Rotationsverdampfer bei 15 Torr/40° C ab und fraktioniert das flüssige Rohprodukt im Wasserstrahlvakuum über eine Vigreuxkolonne. Ausbeute: 40.3 g (80%) 11-Iod-1-undecen, farblose Flüssigkeit, Sdp. 137 - 139° C/10 Torr, Reinheit 97% (GC) (Lit. [111]: Ausbeute 91%, Sdp. 104° C/2 Torr,  $n_D^{25}$  1.4937).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.20 (C-11), 28.51 - 33.77 (C-3 bis C-10), 114.14 (C-1), 139.10 (C-2) ppm.

**b) 3-Iod-2-methyl-1-propen ( $\beta$ -Methallyliodid) [112]**

Eine Lösung von 115 g (0.77 mol) Natriumiodid in 500 ml Aceton wird mit 50 ml (0.51 mol) 3-Chlor-2-methyl-1-propen ( $\beta$ -Methallylchlorid) versetzt und 16 h bei 20° C gerührt. Man setzt 500 ml Wasser zu, trennt das sich abscheidende Rohprodukt ab und wäscht es zweimal mit je 100 ml 5%iger Natriumthiosulfatlösung. Die gelb-orange Flüssigkeit wird 1 h mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck (30 Torr) über eine Vigreuxkolonne destilliert (bei Destillation unter Normaldruck zersetzt sich  $\beta$ -Methallyliodid). Ausbeute: 65.4 g (71%) gelb-orange Flüssigkeit, Sdp. 37 - 38° C/30 Torr (Lit. [112]: Ausbeute 37 - 40° C/29 Torr).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.91 (dd, 3 H, 2- $\text{CH}_3$ ), 3.91 (d, 2 H, 3-H), 4.90 (m, 1 H, 1- $\text{H}_A$ ), 5.20 (m, 1 H, 1- $\text{H}_B$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  12.09 (C-3), 20.98 (2- $\text{CH}_3$ ), 114.40 (C-1), 142.66 (C-2) ppm.

**c) Mono[2-O-(undec-10-enyl)-3,6-di-O-methyl]hexakis(2,3,6-tri-O-methyl)- $\beta$ -cyclodextrin (2c)**

In einem 250 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argonzuleitung werden 4.54 g (4.0 mmol)  $\beta$ -Cyclodextrin in 100 ml absol. DMF gelöst. Im schwachen Argongegenstrom werden vorsichtig 192 mg (8.0 mmol) NaH zugegeben. Man rührt 2 h bei 60° C, kühlt auf Raumtemperatur ab und läßt aus einer Pipette 1.1 ml (4.8 mmol) 11-Iod-1-

undecen direkt in den Reaktionskolben fließen. Nun wird 14 h bei 60° C gerührt. Bei Raumtemperatur setzt man zur weiteren Deprotonierung 2.7 g (113 mmol) NaH zu. Man hält 4 h bei 60° C und kühlt dann auf 10° C ab, gießt über den Rückflußkühler 8 ml (128 mmol) Methyljodid in die Mischung, rührt 30 min bei 10° C und 18 h bei 60° C (Argon-Atmosphäre; offener Rückflußkühler wegen Gasentwicklung). Vor der Nachmethylierung werden der Reaktionslösung zur Aufnahme der großen Menge Salzniederschlag weitere 50 ml DMF zugesetzt. Anschließend verfährt man wiederum wie beschrieben, versetzt zuerst mit 2.0 g (83 mmol) NaH (4 h bei 60° C), danach mit 16 ml (250 mmol) Methyljodid und rührt 66 h bei 60° C. Bei Raumtemperatur gibt man 100 ml Wasser zur gelb-braunen Mischung, extrahiert viermal mit je 100 ml Chloroform und wäscht die vereinigten Chloroformphasen zweimal mit je 100 ml 10%iger Kochsalzlösung. Man trocknet 1 h mit Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 15 Torr/70° C. Zurückbleibendes DMF läßt sich nach Zusatz von 3 x 50 ml Toluol vollständig abdestillieren.

Falls die dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle zeigt, daß eine weitere Nachmethylierung notwendig ist (meistens), trocknet man das Rohprodukt 4 h bei 60° C/0.01 Torr und löst es danach in 150 ml absol. Tetrahydrofuran. Man setzt wie beschrieben unter Argonatmosphäre 4.8 g (200 mmol) NaH zu und rührt 2 h bei 60° C nach. Nach Zugabe von 25 ml (407 mmol) Methyljodid wird 60 h bei 60° C gerührt und wie beschrieben aufgearbeitet.

Aus dem zähen, hellbraunen Produktgemisch (6.2 g) läßt sich reines Monoundecenylpermethyl- $\beta$ -cyclodextrin durch Chromatographie an 570 g Kieselgel mit Toluol/Ethanol 4:1 (v/v) isolieren. Das Reinprodukt wird von Lösungsmitteln befreit und 4 h bei 60° C/0.01 Torr getrocknet. Ausbeute: 2.51 g (40%) schwach gelbes, klares, glasartiges Produkt.

DC (Kieselgel; Toluol/Ethanol 4:1, v/v):  $R_f = 0.66$ ,  
Standard Permethy- $\beta$ -cyclodextrin:  $R_f = 0.58$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.28 (breit, 12 H, 3'-H bis 8'-H), 1.55 (m, 2 H, 2'-H), 2.03 (m, 2 H, 9'-H), 3.19 (dd, 7 H, 2-H), 3.38 (s, 6-OCH<sub>3</sub>),

3.50/3.51 (s, 2-OCH<sub>3</sub>), 3.63/3.64 (s, 3-OCH<sub>3</sub>), 4.97 (m, 2 H, 11'-H<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 5.06 (d, 1 H, 1-H), 5.12 (breit, 6 H, 1-H), 5.78 (m, 1 H, 10'-H<sub>X</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 21.28 - 33.63 (C-2' bis C-9'), 58.35/58.47 (2-OCH<sub>3</sub>), 58.79 (6-OCH<sub>3</sub>), 61.21/61.35 (3-OCH<sub>3</sub>), 70.66/70.77 (C-5), 71.26 (C-6), 79.98/80.25 (C-4), 81.67 (C-3), 81.86 (C-2), 98.76 (C-1), 113.94 (C-11'), 139.01 (C-10') ppm.

**d) Mono[2-O-(β-methallyl)-3,6-di-O-methyl]hexakis(2,3,6-tri-O-methyl)-β-cyclodextrin (2b)**

Die Reaktion wird mit 0.53 ml (4.8 mmol) β-Methallyliodid stöchiometrisch und methodisch analog c) durchgeführt. Das Reaktionsprodukt enthält nach der Säulenchromatographie noch etwa 10% Permethyl- und Dimethallylpermethyl-β-cyclodextrin. Ausbeute: 2.82 g (48%) hellgelber Feststoff.

DC (Kieselgel; Toluol/Ethanol 4:1, v/v): R<sub>f</sub> = 0.61,  
Nebenprodukt Permethyl-β-cyclodextrin: R<sub>f</sub> = 0.57,  
Nebenprodukt Dimethallylpermethyl-β-cyclodextrin: R<sub>f</sub> = 0.65.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.77 (s, 3 H, 2'-CH<sub>3</sub>), 3.20 (dd, 7 H, 2-H), 3.39 (s, 6-OCH<sub>3</sub>), 3.51 (s, 2-OCH<sub>3</sub>), 3.65 (s, 3-OCH<sub>3</sub>), 4.06 (m, 2 H, 1'-H<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 4.92 (m, 2 H, 3'-H<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 5.07 (d, 1 H, 1-H), 5.14 (d, 6 H, 1-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 19.18 (2'-CH<sub>3</sub>), 58.22 (2-OCH<sub>3</sub>), 58.68 (6-OCH<sub>3</sub>), 61.18 (3-OCH<sub>3</sub>), 70.63 (C-5), 71.13 (C-6), 73.89 (C-1'), 80.02 (C-4), 81.47 (C-3), 81.77 (C-2), 98.67 (C-1), 111.90 (C-3'), 142.03 (C-2') ppm.

**e) Mono(2-O-allyl-3,6-di-O-methyl)hexakis(2,3,6-tri-O-methyl)-β-cyclodextrin (2a)**

Die Reaktion wird mit 0.42 ml (4.8 mmol) Allylbromid stöchiometrisch und methodisch analog c) durchgeführt. Das Reaktionsprodukt enthält nach der Säulenchromatographie noch etwa 10% Permethyl- und Di-allylpermethyl-β-cyclodextrin. Ausbeute: 2.7 g (49%) gelber Feststoff.

DC (Kieselgel; Toluol/Ethanol 4:1, v/v):  $R_f = 0.59$ ,  
 Nebenprodukt Permethy- $\beta$ -cyclodextrin:  $R_f = 0.54$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.19 (dd, 7 H, 2-H), 3.39 (s, 6-OCH<sub>3</sub>), 3.51 (s, 2-OCH<sub>3</sub>), 3.65 (s, 3-OCH<sub>3</sub>), 4.18 (m, 2 H, 1'-H<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 5.13 (d, 7 H, 1-H), 5.27 (m, 2 H, 3'-H<sub>A</sub>H<sub>B</sub>), 5.95 (m, 1 H, 2'-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  58.08 (2-OCH<sub>3</sub>), 58.52 (6-OCH<sub>3</sub>), 61.00 (3-OCH<sub>3</sub>), 70.54 (C-5), 71.04 (C-6/C-1'), 79.89 (C-4), 81.40 (C-3), 81.68 (C-2), 98.51 (C-1), 116.22 (C-3'), 134.89 (C-2') ppm.

### 7.3 Silane und Siloxane

#### a) Dichlordiethylsilan (**11**) [56]

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und mechanischem Rührer versetzt man 89 mg (3.66 mol) Magnesium in 625 ml absol. Diethylether mit einer Spatelspitze Iod und 5 ml Ethylbromid, wobei eine leichte Wärmetönung auftritt. Unter Rühren wird innerhalb von 7 h eine Lösung von 275 ml (3.5 mol) Ethylbromid in 750 ml absol. Ether zugetropft. Die Lösung des gebildeten Ethylmagnesiumbromids besitzt eine braun-graue Farbe. Man läßt sie während 6 h in eine Lösung von 490.5 g (3.0 mol) Trichlorethylsilan in 625 ml absol. Ether tropfen (4 l-Dreihalskolben, Rückflußkühler mit Trockenrohr, Tropftrichter mit aufgesetztem Rückflußkühler mit Trockenrohr, mechanischer Rührer), rührt 2 h nach, dekantiert die etherische Lösung vom Salz ab und wäscht den Salzurückstand viermal mit insgesamt 1.6 l absol. Ether. Die Lösungen werden vereinigt; die Hauptmenge Ether wird über einen Claisenkühler abdestilliert. Man entfernt restlichen Ether über eine Vigreuxkolonne und schneidet grob eine Produktfraktion (Siedebereich von 120 bis 135° C). Anschließend wird über eine 20 cm-Vigreuxkolonne feindestilliert. Ausbeute: 254 g (54%) Dichlordiethylsilan, farblose Flüssigkeit. Sdp. 128 - 130° C, Reinheit 93% (GC) (Lit. [56]: 128.5 - 129.5° C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.10 (s, 1-H und 2-H, zufällig isochron) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.13 (C-1), 12.22 (C-2) ppm.

**b) Dichlor( $\beta$ -methallyl)methylsilan (20)**

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und mechanischem Rührer werden 90 g (3.7 mol) Magnesium in 600 ml absol. Diethylether und 100 ml absol. THF vorgelegt und mit einer Spatelspitze Iod sowie 5 ml  $\beta$ -Methallylchlorid versetzt. Unter Rühren wird eine Lösung von 343 ml (3.5 mol)  $\beta$ -Methallylchlorid so schnell zuge-  
tropft, daß der Ether gelinde siedet (Zutropfzeit 6 h). Wird die Reaktion zu heftig, wird vorübergehend mit einem Wasserbad gekühlt. Innerhalb von 2 h läßt man diese Grignardlösung zu einer Lösung von 352 ml (3.0 mol) Trichlormethylsilan in 600 ml absol. Ether tropfen (4 l-Dreihalskolben, Rückflußkühler mit Trockenrohr, Tropftrichter mit aufgesetztem Rückflußkühler mit Trockenrohr, mechanischer Rührer, Kühlung im Wasserbad). Man rührt 4 h bei Raumtemperatur nach und saugt die Etherlösung unter Argonatmosphäre vom Magnesiumchlorid ab. Ein Nachwaschen des klumpigen Salzniederschlags mit Ether ist nicht möglich. Das Filtrat wird über einen Claisenkühler destilliert; nach dem Ether geht von 120 bis 132° C eine Silan-Fraktion über. Sie wird über eine Vigreuxkolonne fraktioniert. Ausbeute: 98.3 g (19%) Dichlor-( $\beta$ -methallyl)methylsilan, farblose Flüssigkeit, Sdp. 115° C / 760 Torr, Reinheit 96% (GC) (Lit. [113]: Sdp. 139° C / 747 Torr;  $n_D^{20}$  1.4470).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.81 (s, 3 H, Si-CH<sub>3</sub>), 1.84 (d, 3 H, 2-CH<sub>3</sub>), 2.13 (d, 2 H, 1-H), 4.73 (m, 1 H, 3-H<sub>A</sub>), 4.85 (m, 1 H, 3-H<sub>B</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.94 (Si-CH<sub>3</sub>), 24.98 (2-CH<sub>3</sub>), 32.79 (C-1), 112.91 (C-3), 138.63 (C-2) ppm.

**c) Dichlormethyl{2-methyl-3-[hydrodimethylsiloxo(dimethylsilyl)]-propyl}silan (21)**

Unter Argonatmosphäre werden 15.3 ml (95 mmol) Dichlor( $\beta$ -methallyl)methylsilan und 19.5 ml (110 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan mit 9.5  $\mu$ l 0.5 m  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung versetzt und 16 h bei 80° C gerührt.

Unter Normaldruck destilliert man über eine Vigreuxkolonne die niedrigsiedenden Komponenten ab; dabei wird die Badtemperatur allmählich auf 220° C gesteigert. Der Rückstand wird anschließend zweimal im Vakuum fraktioniert. Ausbeute: 8.1 g (28%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 105° C / 8 Torr, Reinheit 97.3% (GC).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.91 (2 C, 4- $\text{CH}_3$ ), 1.03 (1C, 6- $\text{CH}_3$ ), 1.10 (1C, 6- $\text{CH}_3$ ), 6.58 (Si- $\text{CH}_3$ ), 25.36 (C-2), 25.76 (2- $\text{CH}_3$ ), 30.04 (C-3), 33.59 (C-1) ppm.

**d) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-1,3-diol (22) [114]**

1450 ml Wasser werden mit einigen Tropfen Bromthymolblau- und Phenolphthalein-Indikatorlösung versetzt und mit einer Eis-Viehsalz-Mischung gekühlt. Innerhalb von 40 min werden unter heftigem Rühren 121 ml (1.0 mol) Dichlordimethylsilan und 160 ml 25%ige Ammoniaklösung simultan zugetropft, wobei sich weiße Rauchwolken bilden. Die Ammoniakzugabe muß dabei so dosiert werden, daß die Lösung stets eine hellblaue Farbe besitzt (pH 6.5 - 8.5). Nach vollständiger Zugabe des Chlorsilans wird ein pH-Wert von 7 eingestellt. Danach rührt man 500 g Kochsalz in die Lösung ein und läßt 24 h bei 8° C stehen. Das ausgefallene Kristallisat wird über eine Nutsche abgesaugt, zweimal mit je 100 ml n-Hexan gewaschen und aus 200 ml n-Hexan umkristallisiert. Die farblosen Nadeln werden 2 h bei 40° C / 0.1 Torr getrocknet. Ausbeute: 32.3 g (39%) Tetramethyldisiloxan-1,3-diol, Smp. 65 - 65.5° C (Lit. [114]: Ausbeute 59%, Smp. 67 - 68° C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.15 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.97 (s, 2 H, OH) ppm.

**e) 1,3,3,5,5-Pentamethyl-1-{2-methyl-3-[hydrodimethylsiloxy(dimethylsilyl)]propyl}cyclotrisiloxan (23) [59]**

Eine Lösung von 4.4 g (26.4 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-1,3-diol und 8.5 ml (105.6 mmol) Pyridin sowie eine Lösung von 8.0 g (264 mmol) Dichlormethyl{2-methyl-3-[hydrodimethylsiloxy(dimethylsilyl)]propyl}silan (21) in je 60 ml Toluol werden bei Raumtemperatur innerhalb

von 2 h simultan in einen 500 ml-Kolben mit 80 ml Toluol getropft. Man rührt 2 h nach, filtriert vom gebildeten Pyridiniumsalz ab und entfernt das Toluol am Rotationsverdampfer bei 60° C/15 Torr. Man filtriert erneut und fraktioniert das Rohprodukt zweimal im Hochvakuum über eine 20 cm-Vigreuxkolonne. Ausbeute: 3.1 g (30%) farblose Flüssigkeit, Siedepunkt 50° C/0.005 Torr,  $n_D^{20}$  1.416, Reinheit 94% (GC).

GC/MS (Isobutan Cl): m/z (%) 395 (25.2) [M-H]<sup>+</sup>, 381 (35.1) [M-15]<sup>+</sup>, 321 (12.2) [M-75]<sup>+</sup>, 281 (19.1) Heptamethylcyclotrisiloxylkation [M-115]<sup>+</sup>, 207 (44.3) Pentamethylcyclotrisiloxylkation [M-189]<sup>+</sup>, 133 (100) Monohydrotetramethylidisiloxylkation [M-263]<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.08 bis 0.17 (m, 27 H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.68 (m, 4 H, 1'-H und 3'-H), 1.03 (d, 3 H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.96 (m, 1 H, 2'-H), 4.96 (m, 1 H, Si-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.63, 0.93, 1.12 (Si-CH<sub>3</sub>), 24.88 (C-2'), 26.16 (2'-CH<sub>3</sub>), 29.73 (C-1'), 30.57 (C-3') ppm.

Elementaranalyse: berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>5</sub> (396.9) C 39.34, H 9.14; gefunden C 39.15, H 8.94.

#### f) Hexamethylcyclotrisiloxan (14) [53]

Im 250 ml-Einhalskolben mit aufgesetztem Claisenkühler werden 125 ml Siliconöl DC 200 (Fluka, Kat.-Nr. 85422) in einem Hochtemperaturheizpilz (300 Watt) bei 350 - 400° C unter permanentem Rühren pyrolysiert (in Duranglas eingeschmolzenes Magnetstäbchen verwenden). Während der Pyrolyse wird durch den Kühler ein schwacher Stickstoffstrom geleitet, der die gebildeten Siloxane rasch aus dem Pyrolysekolben in die Vorlage fördert. Da das Hauptprodukt Hexamethylcyclotrisiloxan unterhalb von 64° C erstarrt, muß der Claisenkühler auf ca. 65° C temperiert werden (Fön oder Thermostat). Die thermische Umlagerung erfolgt nahezu quantitativ. Das Pyrolysat wird über eine Vigreuxkolonne fraktioniert (Kühler temperieren!). Ausbeute: 47.1 g (39%) farbloser Feststoff, Smp. 63° C, Sdp. 125° C, Reinheit 96% (GC; 4% D<sub>4</sub>) (Lit. [53]: Ausbeute 44%, Smp. 64 - 65° C, Sdp. 133 - 134° C).

**g) Octamethylcyclotetrasiloxan (13) [53,100]**

Im 2 l-Rundkolben löst man 1.5 g Perfluorooctansulfonsäuretetraethylammoniumsalz in 520 ml Wasser. Unter kräftigem Rühren und Kühlen mit Eiswasser tropft man innerhalb von 9 h eine Lösung von 270.2 ml (2.0 mol) Dichlordimethylsilan in 520 ml absol. Diethylether zu. Man entfernt das Kühlbad und rührt 1 h nach. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, durch langsames Zutropfen von 200 ml 20%iger Natronlauge abgestumpft und mit 200 ml Ether extrahiert. Man wäscht die vereinigten Etherphasen zweimal mit je 400 ml halbkonzentrierter Natriumhydrogencarbonatlösung sowie zweimal mit je 200 ml Wasser und trocknet 1 h mit Natriumsulfat. Der Ether wird am Rotationsverdampfer bei 40° C/15 Torr abgezogen. Man trennt die bis 70° C/10 Torr flüchtigen Siloxane über einen Claisenkühler ab und isoliert aus diesem Siloxangemisch durch Destillation über eine Vigreuxkolonne Octamethylcyclotetrasiloxan. Ausbeute: 90.8 g (55%), Sdp. 63.5 - 64° C/13 Torr,  $n_D^{20}$  1.397, Reinheit 98.9% (GC) (Lit. [53]: Ausbeute 42%, Sdp. 175° C,  $n_D^{20}$  1.3968).

**h) Hexaethylcyclotrisiloxan (15) [54]**

Zu einer Lösung von 100 g Dichlordiethylsilan (0.64 mol) in 155 ml absol. Diethylether gibt man innerhalb von 1 h stückweise 100 g zerstoßenes Eis. Man kocht 1 h am Rückfluß, trennt die Wasserphase ab und wäscht die Etherlösung mit 200 ml Wasser. Die Etherlösung wird mit 100 ml 5%iger Natronlauge versetzt und nochmals 1 h am Rückfluß gekocht. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bei 40° C/15 Torr abgezogen. Aus dem Rückstand destilliert man über einen Claisenkühler die bis 125°C/11 Torr siedenden Siloxane ab und isoliert aus dem Destillat Hexaethylcyclotrisiloxan durch zweimalige Fraktionierung im Wasserstrahlvakuum über eine 20 cm-Vigreuxkolonne. Ausbeute: 18.0 g (28%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 119 - 120° C/11 Torr, Reinheit 98.4% (GC) (Lit. [54]: Ausbeute 37%, Sdp. 156.7° C/50 Torr,  $n_D^{20}$  1.4308).

GC/MS (Methan CI): m/z (%) 307 (27.3) [M+H]<sup>+</sup>, 277 (100) [M-29]<sup>+</sup>.



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.61 (q, 2 H, 1'-H), 0.99 (t, 3 H, 2'-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.26 (C-1'), 7.48 (C-2') ppm.

### i) Octaethylcyclotetrasiloxan (16)

25 g Oligodiethylsiloxan-Rückstand aus h) werden im 250 ml-Einhalsskolben mit aufgesetztem Claisenkühler in einem Hochtemperaturheizpilz (300 Watt) thermisch umgelagert. Während der Pyrolyse wird durch den Kühler ein schwacher Argonstrom geleitet, der die gebildeten Siloxane rasch aus dem Pyrolyse-Kolben in die Vorlage fördert. Das aufgefangene Siloxangemisch wird zunächst grob über einen Claisenkühler destilliert und dann über eine 20 cm-Vigreuxkolonne im Wasserstrahlvakuum fraktioniert. Neben 4.1 g (16%) Hexaethylcyclotrisiloxan erhält man 11.2 g (45%) Octaethylcyclotetrasiloxan, eine farblose Flüssigkeit, Sdp.  $163^\circ\text{C}/11$  Torr, Reinheit 94.6% (GC; 5.4%  $\text{D}_3^{\text{Et,Et}}$ ) (Lit. [54]: Sdp.  $127^\circ\text{C}/1$  Torr,  $n_{\text{D}}^{20}$  1.434).

GC/MS (Methan CI):  $m/z$  (%) 409 (14.5)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 379 (100)  $[\text{M}-29]^+$ .

### j) 1,1,3,3,5,5,7-Heptamethylcyclotetrasiloxan (18) [36,57]

Zu 280 ml Wasser mit 1 g Perfluorooctansulfonsäuretetraethylammoniumsalz tropft man während 2 h bei  $0 - 5^\circ\text{C}$  ein Lösungsgemisch von 108.6 ml (0.9 mol) Dichlordimethylsilan und 31.1 ml (0.3 mol) Dichlormethylsilan in 280 ml absol. Diethylether. Man rührt 1 h bei Raumtemperatur nach, trennt die Etherphase ab und versetzt sie portionsweise mit etwa 50 g festem Natriumhydrogencarbonat. Die Etherlösung wird zweimal mit je 100 ml kalt konzentrierter Natriumhydrogencarbonatlösung und dreimal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Man trocknet mit Natriumsulfat und zieht den Ether am Rotationsverdampfer bei  $40^\circ\text{C}/15$  Torr ab. Vom farblosen Rückstand (78 g) destilliert man über einen Claisenaufsatz die bis  $90^\circ\text{C}/12$  Torr flüchtigen Siloxane ab (43 g). Aus diesem Gemisch werden die bis  $58^\circ\text{C}/13$  Torr siedenden Tetrasiloxane durch Destillation über eine 20 cm-Vigreuxkolonne abgetrennt (32 g). Heptamethylcyclotetrasiloxan isoliert man durch Fein-

destillation dieser Fraktion über eine Spaltrohrkolonne bei 20 Torr. Ausbeute: 9.2 g (11%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 68° C/19 Torr,  $n_D^{20}$  1.395, Reinheit 98% (Lit. [57]: Ausbeuteangabe fehlt, Sdp. 66° C/20 Torr,  $n_D^{20}$  1.3965).

GC/MS (Isobutan CI): m/z (%) 281 (50.7) [M-H]<sup>+</sup>, 267 (100) [M-15]<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.10 (s, 6 H, 3-CH<sub>3</sub>), 0.12 (s, 6 H, 1-CH<sub>3</sub>/5-CH<sub>3</sub>), 0.13 (s, 6 H, 1-CH<sub>3</sub>/5-CH<sub>3</sub>), 0.18 (d, 3 H, 7-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 1.6 Hz), 4.69 (q, 1 H, 7-H, <sup>3</sup>J = 1.6 Hz) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.42 (2 C), 0.79 (4 C), 0.95 (1 C) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (282.6) C 29.75, H 7.85; gefunden C 29.77, H 7.96.

### k) 1,1,3,3-Tetraethyl-5-methylcyclotrisiloxan (17)

239.4 ml (1.6 mol) Dichlordiethylsilan und 82.9 ml (0.8 mol) Dichlormethylsilan werden in 200 ml absol. Diethylether gelöst und innerhalb von 2½ h in einen 2 l-Rundkolben mit 500 g Wasser und 400 g zerstoßenem Eis getropft. Man rührt ½ h unter Eiskühlung nach. Die Etherphase wird abgetrennt und die wäßrige Phase mit 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit 200 ml kalt gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen (CO<sub>2</sub>-Entwicklung) und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird am Rotationsverdampfer bei 30° C/15 Torr abgezogen und das flüssige Rohprodukt (206 g) im 250 ml-Rundkolben mit aufgesetztem Claisenkühler in einem Hochtemperaturheizpilz (300 Watt) thermisch umgelagert. Während der Pyrolyse wird durch den Kühler ein schwacher Argonstrom geleitet, der die gebildeten Siloxane rasch aus dem Pyrolyse-Kolben in die Vorlage fördert. Vom Pyrolysat (198.5 g) destilliert man die bis 115° C/10 Torr siedenden Siloxane ab. Der Rückstand wird nochmals pyrolysiert und destilliert. Aus den vereinigten Destillaten (117 g) isoliert man 1,1,3,3-Tetraethyl-5-methylcyclotrisiloxan durch Feindestillation über eine Spaltrohr-Kolonne. Ausbeute: 17.6 ml (8.3%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 100° C/20 Torr, Reinheit 99.2% (GC).

GC/MS (Isobutan Cl): m/z (%) 265 (17.0) [M+H]<sup>+</sup>, 235 (100) Triethylmethylmonohydrocyclotrisiloxykation [M-30]<sup>+</sup>, 207 (22.2) Diethylmethyldihydrocyclotrisiloxykation [M-57]<sup>+</sup>, 179 (7.4) Ethylmethyltrihydrocyclotrisiloxykation [M-85]<sup>+</sup>, 151 (8.6) Methyltetrahydrocyclotrisiloxykation [M-113]<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.26 (d, 3 H, 5-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 1.4 Hz), 0.61 (2 q, 8 H, 1'-H), 0.99 (2 t, 12 H, 2'-H), 4.87 (q, 1 H, 5-H, <sup>3</sup>J = 1.4 Hz) ppm.

Elementaranalyse: berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> (264.5) C 40.86, H 9.14; gefunden C 40.44, H 9.13.

### I) Methylphenylcyclosiloxane (Desaktivierungsreagenz) [115]

0.8 g Perfluorooctansulfonsäuretetraethylammoniumsalz werden im 1 l-Rundkolben in 270 ml Wasser gelöst. Unter heftigem Rühren tropft man innerhalb von 4 h eine Lösung von 97.7 ml (0.6 mol) Dichlormethylphenylsilan und 36.2 ml (0.3 mol) Dichlordimethylsilan in 270 ml absol. Diethylether zu (offener Tropftrichter mit Druckausgleich), wobei die Reaktionslösung durch Kühlung mit Eiswasser auf 0 - 4° C gehalten wird. Die Etherphase wird abgetrennt, zweimal mit je 200 ml kalt gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Man trocknet ½ h mit Natriumsulfat und zieht den Ether am Rotationsverdampfer bei 10 Torr/50° C ab. Aus dem Rückstand (94 g) destilliert man im Vakuum alle bis 155° C/0.005 Torr flüchtigen Cyclosiloxane über einen Claisenkühler ab. Ausbeute 48.8 g (47%) farblose Flüssigkeit, Siedebereich 65 - 155° C/0.005 Torr.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0 - 0.7 (m; 1 H, Methyl), 7.2 - 7.8 (m, 1.36 H, Phenyl) ppm; Methyl/Phenyl = 2.26 : 1.

## 7.4 Anknüpfung der Selektoreinheiten

### Allgemeine Vorschrift für die Hydrosilylierung von N-(4-Allyloxybenzoyl)-(S)-valin-(1R)-bornylamid

Man löst Allyloxybenzoylvalinbornylamid (**9**) und das Hydroalkylcyclosiloxan im Einhalskolben in absol. Toluol und injiziert unter Rühren die angegebene Menge  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung. Ein Rückflußkühler mit Trockenrohr wird aufgesetzt und die Apparatur mit Argon geflutet. Man erwärmt die Reaktionslösung auf  $80^\circ\text{C}$ ; sie färbt sich innerhalb von wenigen Minuten gelb. Nach beendeter Reaktion setzt man eine Spatelspitze Aktivkohle zu und rührt 3 h bei  $60^\circ\text{C}$  sowie 14 h bei Raumtemperatur. Die schwarze Suspension wird zweimal über ein Faltenfilter filtriert. Vom farblosen Filtrat zieht man das Toluol am Rotationsverdampfer bei  $60^\circ\text{C}/15$  Torr ab, nimmt den Rückstand nacheinander zweimal mit wenig Chloroform auf und engt wieder ein. Der Rückstand wird 2 h bei  $60^\circ\text{C}/0.005$  Torr getrocknet. Je nach eingesetztem Hydroalkylcyclosiloxan erhält man einen spröden bzw. viskoelastischen, farblosen Feststoff.

#### a) $\text{D}_2^{\text{Et,Et}}\text{D}^{\text{pob-BA}}$

2.54 g (6.2 mmol) Allyloxybenzoylvalinbornylamid,  
 2.04 g (7.7 mmol) 1,1,3,3-Tetraethyl-5-methylcyclotrisiloxan (**17**),  
 30.8  $\mu\text{l}$  0.5 m  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung  
 in 30 ml absol. Toluol / Reaktionsdauer 5 h.  
 Ausbeute: 4.0 g (94%) farbloser, spröder (glasartiger) Feststoff, Erweichungsbereich  $173 - 179^\circ\text{C}$ .

DC (Alox; n-Hexan/Ethylacetat 2:1, v/v):  $R_f = 0.61$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.21 (s, 3 H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.60 (m, 8 H, 1'-H Ethyl), 0.76 (m, 3 H, 1'-H + 1 H Bornyl), 0.82 - 1.73 (m, 32 H, Bornyl + 2'-H Ethyl +  $\text{CH}_3$  Isopropyl), 1.90 (m, 2 H, 2'-H), 2.20 (m, 2 H, 11'-CH + 1 H Bornyl), 3.96 (t, 2 H, 3'-H), 4.25 (m, 1 H, 14'-H), 4.56 (t, 1 H, 11'-H), 6.61 (d, 1 H, 10'-H), 6.86 (d, 2 H, 6'-H), 7.03 (d, 1 H, 13'-H), 7.78 (d, 2 H, 7'-H) ppm.

**b) D<sub>2</sub>D<sup>ispob</sup>-BA**

165.0 mg (0.4 mmol) Allyloxybenzoylvalinbornylamid,  
 198.4 mg (0.5 mmol) 1,3,3,5,5-Pentamethyl-1-{2-methyl-3-[hydrodi-  
 methylsiloxy(dimethylsilyl)]propyl}cyclotrisiloxan (**23**),  
 2 µl 0.5 m H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lösung  
 in 5 ml absol. Toluol / Reaktionsdauer 4 h.  
 Ausbeute: 278 mg (86%) farbloses, viskoelastisches Produkt.

DC (Alox; n-Hexan/Ethylacetat 2:1, v/v): R<sub>f</sub> = 0.55.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.11 (m, 27 H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.53 - 2.31 (m), 4.25 (m, 1 H, 20'-H), 4.62 (t, 1 H, 17'-H), 6.84 (d, 2 H, 12'-H), 6.97 (d, 1 H, 16'-H), 7.12 (d, 1 H, 19'-H), 7.80 (d, 2 H, 13'-H) ppm.

**c) D<sub>3</sub>D<sup>pob</sup>-BA [14]**

165 mg (0.4 mmol) Allyloxybenzoylvalinbornylamid,  
 141 mg (0.5 mmol) 1,1,3,3,5,5,7-Heptamethylcyclotetrasiloxan (**18**),  
 2 µl 0.5 m H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lösung  
 in 5 ml absol. Toluol / Reaktionsdauer 12 h.  
 Ausbeute: 261 mg (94%) farbloser, spröder (glasartiger) Feststoff, Er-  
 weichungsbereich 146 - 161° C.

DC (Alox; n-Pentan/Ethylacetat 3:1, v/v): R<sub>f</sub> = 0.51.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.11 (m, 21 H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.66 (m, 2 H, 1'-H), 0.70 - 1.77 (m, 21 H, Bornyl + CH<sub>3</sub> Isopropyl), 1.85 (m, 2 H, 2'-H), 2.21 (m, 2 H, 11'-CH + 1 H Bornyl), 3.94 (t, 2 H, 3'-H), 4.25 (m, 1 H, 14'-H), 4.56 (t, 1 H, 11' H), 6.63 (d, 1 H, 10'-H), 6.86 (d, 2 H, 6'-H), 7.04 (d, 1 H, 13'-H), 7.78 (d, 2 H, 7'-H) ppm.

## Allgemeine Vorschrift für die Hydrosilylierung von Mono-2-O-alkenyl-per-O-methyl- $\beta$ -cyclodextrinen

Die Hydrosilylierung wird in zwei Schritten durchgeführt. Nach jedem Schritt muß chromatographisch aufgearbeitet werden. Im 20 ml-Rundkolben löst man das Monoalkenylpermethyl- $\beta$ -cyclodextrin und das Hydroalkylcyclosiloxan in absol. Toluol und injiziert unter Rühren die angegebene Menge  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung. Ein Rückflußkühler mit Trockenrohr wird aufgesetzt und die Apparatur mit Argon geflutet. Man erwärmt die Lösung auf 80 bzw. 110° C; innerhalb von wenigen Minuten färbt sie sich gelb. Nach beendeter Reaktion werden graue Flitter beobachtet (kolloidales Platin). Man setzt eine Spatelspitze Aktivkohle zu und rührt 3 h bei 60° C. Nach dem Filtrieren zieht man das Toluol am Rotationsverdampfer bei 60° C / 15 Torr ab und chromatographiert an der hundertfachen Gewichtsmenge Kieselgel mit Toluol / Ethanol 4 : 1 (v/v). Die vereinigten Produktfraktionen werden am Rotationsverdampfer bei 60° C / 15 Torr vom Laufmittel befreit, noch zweimal mit wenig Chloroform aufgenommen und wieder eingengt. Der Rückstand wird 2 h bei 60° C / 0.005 Torr getrocknet. Für die zweite Umsetzung verwendet man die gleichen Mengen abs. Toluol, Hydroalkylcyclosiloxan sowie  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung wie beim ersten Schritt und verfährt analog.

### d) $\text{D}_2^{\text{Et,Et}}\text{D}^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$

3.86 g (2.46 mmol) Monoundecenylpermethyl- $\beta$ -cyclodextrin (**2c**),  
 2 x 0.81 g (3.08 mmol) 1,1,3,3-Tetraethyl-5-methylcyclotrisiloxan (**17**),  
 2 x 24.6  $\mu\text{l}$  0.5 m  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung  
 in 2 x 30 ml absol. Toluol / Temperatur 80° C / Reaktionszeit 2 x 18 h.  
 Ausbeute: 3.38 g (75%) farblose, zähe (honigartige) Masse.

DC (Kieselgel; Toluol / Ethanol 4 : 1, v/v):  $R_f = 0.65$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.13 (s,  $1\frac{1}{2}$  H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.21 (s,  $1\frac{1}{2}$  H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.58 (m, 10 H, 1'-H), 0.96 (2 t, 12 H, 2'-H Ethyl), 1.13 - 1.40 (m, breit, 16 H, 2'-H - 9'-H), 1.57 (breit, 10'-H), 3.17 (dd, 7 H, 2''-H), 3.37 (s, 6''-OCH<sub>3</sub>), 3.49 (s, 2''-OCH<sub>3</sub>), 3.63 (s, 3''-OCH<sub>3</sub>), 5.04 (d, 1 H, 1''-H), 5.11 (m, 6 H, 1''-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -3.76/-0.53 (1 C, Si- $\text{CH}_3$ ), 6.05 - 6.40 (4 C, C-1' Ethyl), 7.08 - 7.41 (C-2' Ethyl), 22.58 - 33.09 (C-1' bis C-10' Undecyl), 58.44/58.60 (2''- $\text{OCH}_3$ ), 58.94 (6''- $\text{OCH}_3$ ), 61.37/61.51 (3''- $\text{OCH}_3$ ), 70.88 (C-5''), 71.39 (C-6''), 80.18 (C-4''), 81.73 (C-3''), 82.00 (C-2''), 98.92 (C-1'') ppm.

e)  $\text{D}_3\text{D}^{\text{p-}\beta\text{-CD}}$

1.0 g (0.69 mmol) Monoallylpermethyl- $\beta$ -cyclodextrin (**2a**),  
 2 x 0.23 g (0.83 mmol) 1,1,3,3,5,5,7-Heptamethylcyclotetrasiloxan (**18**),  
 2 x 6.8  $\mu\text{l}$  0.5 m  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung  
 in 2 x 10 ml absol. Toluol / Temperatur 110° C / Reaktionszeit 2 x 18 h.  
 Ausbeute: 0.60 g (50%) schwach gelber, spröder Feststoff.

DC (Kieselgel; Toluol/Ethanol 4 : 1, v/v):  $R_f = 0.61$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.11 (m, 21 H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.54 (m, 2 H, 1'-H), 1.64 (m, 2 H, 2'-H), 3.17 (dd, 7 H, 2''-H), 3.38 (s, 6''- $\text{OCH}_3$ ), 3.50 (s, 2''- $\text{OCH}_3$ ), 3.64/3.65 (s, 3''- $\text{OCH}_3$ ), 5.12 (d, 7 H, 1''-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.37 (2 C, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.53 (5 C, Si- $\text{CH}_3$ ), 12.98 (C-1'), 23.41 (C-2'), 58.39 (2''- $\text{OCH}_3$ ), 58.86 (6''- $\text{OCH}_3$ ), 61.36 (3''- $\text{OCH}_3$ ), 70.82 (C-5''), 71.26 (C-6''), 80.14 (C-4''), 81.67 (C-3''), 81.91 (C-2''), 98.86 (C-1'') ppm.

f)  $\text{D}_3\text{D}^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$

0.88 g (0.56 mmol) Monoundecenylpermethyl- $\beta$ -cyclodextrin (**2c**),  
 2 x 0.19 g (0.67 mmol) 1,1,3,3,5,5,7-Heptamethylcyclotetrasiloxan (**18**),  
 2 x 5.6  $\mu\text{l}$  0.5 m  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung  
 in 2 x 10 ml absol. Toluol / Temperatur 80° C / Reaktionszeit 2 x 18 h.  
 Ausbeute: 0.80 g (77%) schwach gelbe, zähe (honigartige) Masse.

DC (Kieselgel; Toluol/Ethanol 4 : 1, v/v):  $R_f = 0.57$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.10 (m, 21 H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.50 (m, 2 H, 1'-H), 1.26 (m, breit, 2'-H - 9'-H), 1.57 (breit, 10'-H), 3.18 (dd, 7 H, 2''-H), 3.37 (s, 6''- $\text{OCH}_3$ ), 3.49 (s, 2''- $\text{OCH}_3$ ), 3.64 (s, 3''- $\text{OCH}_3$ ), 5.05 (d, 1 H, 1''-H), 5.12 (m, 6 H, 1''-H) ppm.

**g)  $\text{D}_2\text{D}^{\text{isi-}\beta\text{-CD}}$**

0.88 g (0.60 mmol) Mono( $\beta$ -methallyl)permethyl- $\beta$ -cyclodextrin (**2b**),  
 2 x 0.30 g (0.75 mmol) 1,3,3,5,5-Pentamethyl-1-{2-methyl-3-[hydrodi-  
 methylsiloxo(dimethylsilyl)]propyl}cyclotrisiloxan (**23**),  
 2 x 6  $\mu\text{l}$  0.5 m  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung  
 in 2 x 5 ml absol. Toluol / Temperatur 110° C / Reaktionszeit 2 x 18 h.  
 Ausbeute: 0.51 g (46%) schwach gelbe, zähe (honigartige) Masse.

DC (Kieselgel; Toluol / Ethanol 4 : 1, v/v):  $R_f = 0.67$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.05 - 0.14 (m, 27 H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.48 - 0.82 (m, 6 H, 1'-H/3'-H/7'-H), 1.05 (d, 6 H, 2'- $\text{CH}_3$ /8'- $\text{CH}_3$ ), 1.95 (m, breit, 2 H, 2'-H/8'-H), 3.21 (dd, 7 H, 2''-H), 3.40 (s, 6''- $\text{OCH}_3$ ), 3.52 (s, 2''- $\text{OCH}_3$ ), 3.67 (s, 3''- $\text{OCH}_3$ ), 5.15 (d, 7 H, 1''-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.55 - 1.00 (Si- $\text{CH}_3$ ), 24.79 (C-2'/C-8'), 26.05 (2'- $\text{CH}_3$ /8'- $\text{CH}_3$ ), 29.75 (C-1'), 30.47 (C-3'/C-7'), 58.47 (2''- $\text{OCH}_3$ ), 58.92 (6''- $\text{OCH}_3$ ), 61.43 (3''- $\text{OCH}_3$ ), 70.88 (C-5''), 71.38 (C-6''), 80.30 (C-4''), 81.72 (C-3''), 82.02 (C-2''), 98.94 (C-1'') ppm.

**h)  $\text{D}_2\text{D}^{\text{isun-}\beta\text{-CD}}$**

0.50 g (0.32 mmol) Monoundecenylpermethyl- $\beta$ -cyclodextrin (**2c**),  
 2 x 0.15 g (0.38 mmol) 1,3,3,5,5-Pentamethyl-1-{2-methyl-3-[hydrodi-  
 methylsiloxo(dimethylsilyl)]propyl}cyclotrisiloxan (**23**),  
 2 x 3.2  $\mu\text{l}$  0.5 m  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung  
 in 2 x 4 ml absol. Toluol / Temperatur 80° C / Reaktionszeit 2 x 18 h.  
 Ausbeute: 0.46 g (73%) farblose, zähe (honigartige) Masse.

DC (Kieselgel; Toluol / Ethanol 4 : 1, v/v):  $R_f = 0.68$ .



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.04 - 0.14 (m, 27 H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.48 - 0.82 (m, 6 H, 1'-H/3'-H/7'-H), 1.05 (d, 6 H, 2'- $\text{CH}_3$ /8'- $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, breit, 8'-H - 15' H), 1.57 (breit, 16'-H), 1.95 (m, breit, 1 H, 2'-H), 3.10 (dd, 7 H, 2''-H), 3.38 (s, 6''- $\text{OCH}_3$ ), 3.51 (s, 2''- $\text{OCH}_3$ ), 3.65 (s, 3''- $\text{OCH}_3$ ), 5.06 (d, 1 H, 1''-H), 5.14 (d, 6 H, 1''-H) ppm.

## 7.5 Basen-initiierte Ringöffnungspolymerisationen

### a) Initiator Kaliumdimethylsiloxanolat (KDMS)

Unter Argonatmosphäre werden 0.8 g (11.4 mmol) Kaliummethylat in ein Schlenkrohr eingewogen und mit 2.54 g (11.4 mmol) Hexamethylcyclotrisiloxan versetzt. Man pipettiert ca. 4 ml absol. Dimethoxyethan zu, setzt einen Rückflußkühler mit Trockenrohr auf und rührt 10 min heftig mit dem Magnetrührer bei 70° C. Die hellgelbe Lösung wird in einen Meßzylinder überführt und durch Zugabe von absol. DME auf ein Gesamtvolumen von 11.4 ml aufgestockt. Man filtriert direkt in ein 24 ml-Fläschchen, in dem die Initiatorlösung unter Argonatmosphäre aufbewahrt wird.

### b) Initiator Kaliumdiethylsiloxanolat (KDES)

Unter Argonatmosphäre werden 0.5 g (7.13 mmol) Kaliummethylat in ein Schlenkrohr eingewogen und mit 2.19 g (7.13 mmol) Hexaethylcyclotrisiloxan versetzt. Man pipettiert ca. 4 ml absol. Dimethoxyethan zu, setzt einen Rückflußkühler mit Trockenrohr auf und rührt 20 min heftig mit dem Magnetrührer bei 70° C. Die gelbe Lösung wird in einen Meßzylinder überführt und durch Zugabe von absol. DME auf ein Gesamtvolumen von 7.13 ml aufgestockt. Man filtriert direkt in ein 24 ml-Fläschchen, in dem die Initiatorlösung unter Argonatmosphäre aufbewahrt wird.

Ermittlung der Zusammensetzung der Initiatorlösung:

In einem 4 ml-Fläschchen werden 0.4 ml der vorstehenden Kaliumdiethylsiloxanolat-Lösung in 2 ml absol. Chloroform vorgelegt und 100  $\mu\text{l}$  (0.8 mmol) Chlortrimethylsilan zugesetzt. Man rührt 15 min bei 60° C

und erhält einen farblosen Niederschlag. Man setzt 1 ml Methanol zu, rührt weitere 15 min bei 60° C, filtriert und engt bei 60° C / 15 Torr am Rotationsverdampfer ein (Rückstand nacheinander zweimal mit je 2 ml absol. Chloroform aufnehmen und wieder einengen). Es verbleibt ein farbloser, flüssiger Rückstand.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.10 (s, 30.2 H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.55 (q, 102 H, CH<sub>2</sub> Si-Ethyl), 0.96 (t, 150 H, CH<sub>3</sub> Si-Ethyl), 3.51 (s, 3 H, Si-OCH<sub>3</sub>) ppm.

### Allgemeine Vorschrift für die Durchführung der Polymerisation

Die Cyclosiloxan-Monomere werden in ein 4 ml-Fläschchen eingewogen und absol. Dimethoxyethan (DME) zupipettiert. Man verschließt das Gefäß und rührt mit einem Magnetrührer bei 60° C, bis alles Cyclosiloxan vollständig gelöst ist. Das Fläschchen wird geöffnet und die Initiatorlösung injiziert. Man setzt unter Argonatmosphäre, verschraubt dicht und rührt die allmählich viskoser werdende gelbe oder gelbbraune Lösung bei 70° C. Zum Abbruch der Polymerisation nimmt man mit 2 ml absol. Chloroform auf und setzt 20  $\mu\text{l}$  Methyljodid zu. Nach 1 h bei 60° C wird filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 40° C / 15 Torr abgezogen. Der Rückstand wird zweimal aus je 3 ml Methanol / Dichlormethan 5 : 1 (v/v) umgefällt. Das klare Polymer wird am Rotationsverdampfer bei 60° C / 15 Torr von Lösungsmittelresten befreit.

#### c) BORNAMID-Phasen

##### *BORNAMID-pob-64-Et-399*

67.7 mg (0.10 mmol)  $\text{D}_2^{\text{Et,Et}}\text{D}^{\text{pob-BA}}$

22.2 mg (0.10 mmol)  $\text{D}_3$

10.0  $\mu\text{l}$  KDMS / 75  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 2 h

Ausbeute: 51 mg (57%) farbloses, glasartiges Polymer.

##### *BORNAMID-pob-35-Et-225*

67.7 mg (0.10 mmol)  $\text{D}_2^{\text{Et,Et}}\text{D}^{\text{pob-BA}}$

44.5 mg (0.20 mmol)  $\text{D}_3$

15.0  $\mu$ l KDMS / 85  $\mu$ l DME / Polymerisationsdauer 2 h  
Ausbeute: 68 mg (61%) farbloses, gummiartiges Polymer.

*BORNAMID-pob-33-Et-175*

47.4 mg (0.07 mmol)  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}}$

46.7 mg (0.21 mmol)  $D_3$

14.0  $\mu$ l KDMS / 75  $\mu$ l DME / Polymerisationsdauer 2 h

Ausbeute: 56 mg (60%) farbloses, gummiartiges Polymer.

*BORNAMID-pob-21-Et-116*

33.9 mg (0.05 mmol)  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}}$

55.6 mg (0.25 mmol)  $D_3$

15.0  $\mu$ l KDMS / 75  $\mu$ l DME / Polymerisationsdauer 2 h

Ausbeute: 59 mg (66%) farbloses, zähes Polymer.

*BORNAMID-pob-15-Et-963*

33.9 mg (0.05 mmol)  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{pob-BA}}$

76.7 mg (0.25 mmol)  $D_3^{\text{Et,Et}}$

15.0  $\mu$ l KDMS / 75  $\mu$ l DME / Polymerisationsdauer 3 h

Ausbeute: 80 mg (72%) farbloses, zähfließendes Polymer.

*BORNAMID-ispob-30-Et-0*

48.6 mg (0.06 mmol)  $D_2D^{\text{is-pob-BA}}$

26.7 mg (0.12 mmol)  $D_3$

9.0  $\mu$ l KDMS / 55  $\mu$ l DME / Polymerisationsdauer 2 h

Ausbeute: 28 mg (37%) farbloses, hartelastisches Polymer.

*BORNAMID-ispob-18-Et-0*

40.5 mg (0.05 mmol)  $D_2D^{\text{is-pob-BA}}$

33.4 mg (0.15 mmol)  $D_3$

9.0  $\mu$ l KDMS / 75  $\mu$ l DME / Polymerisationsdauer 2 h

Ausbeute: 24 mg (32%) farbloses, kautschukelastisches Polymer.

*BORNAMID-ispob-12-Et-0*

20.0 mg (0.025 mmol)  $D_2D^{\text{is-pob-BA}}$

27.8 mg (0.125 mmol)  $D_3$

7.5  $\mu$ l KDMS / 40  $\mu$ l DME / Polymerisationsdauer 2 h

Ausbeute: 15 mg (31%) farbloses, gelartiges Polymer.

*BORNAMID-ispob-17-Et-597*90.0 mg (0.11 mmol)  $D_2D^{\text{is-pob-BA}}$ 68.2 mg (0.22 mmol)  $D_3^{\text{Et,Et}}$ 16.7  $\mu\text{l}$  KDMS / 90  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 2 h

Ausbeute: 70 mg (44%) farbloses, viskoelastisches Polymer.

*BORNAMID-pob-19-Et-0*30.0 mg (0.043 mmol)  $D_3D^{\text{pob-BA}}$ 38.4 mg (0.13 mmol)  $D_4$ 5.2  $\mu\text{l}$  KDMS / 50  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 38 h

Ausbeute: 55 mg (80%) farbloses, glasartiges Polymer.

*BORNAMID-pob-22-Et-0*48.5 mg (0.07 mmol)  $D_3D^{\text{pob-BA}}$ 46.6 mg (0.21 mmol)  $D_3$ 16.9  $\mu\text{l}$  KDMS / 60  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 14 h

Ausbeute: 46 mg (49%) farbloses, glasartiges Polymer.

*BORNAMID-pob-21-Et-657*61.9 mg (0.089 mmol)  $D_3D^{\text{pob-BA}}$ 82.0 mg (0.27 mmol)  $D_3^{\text{Et,Et}}$ 21.6  $\mu\text{l}$  KDMS / 90  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 40 h

Ausbeute: 73 mg (51%) farbloses, viskoelastisches Polymer.

*BORNAMID-pob-26-Et-564*40.0 mg (0.058 mmol)  $D_3D^{\text{pob-BA}}$ 35.3 mg (0.115 mmol)  $D_3^{\text{Et,Et}}$ 8.6  $\mu\text{l}$  KDMS / 45  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 66 h

Ausbeute: 73 mg (51%) farbloses, viskoelastisches Polymer.

**d) BONDEX-Phasen***BONDEX-un-4.2-Et-57*73.3 mg (0.04 mmol)  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$ 89.0 mg (0.4 mmol)  $D_3$ 22.0  $\mu\text{l}$  KDMS / 90  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 18 h

Ausbeute: 103 mg (64%) farbloses, elastoviskoses Polymer.

**BONDEX-un-3.2-Et-40**55.0 mg (0.03 mmol)  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$ 100.1 mg (0.45 mmol)  $D_3$ 24.0  $\mu\text{l}$  KDMS / 85  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 22 h

Ausbeute: 71 mg (46%) farbloses, elastoviskoses Polymer.

**BONDEX-un-2.1-Et-31**36.6 mg (0.02 mmol)  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$ 89.0 mg (0.4 mmol)  $D_3$ 21.0  $\mu\text{l}$  KDMS / 70  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 22 h

Ausbeute: 62 mg (49%) farbloses, hochviskoses Polymer.

**BONDEX-un-1.7-Et-22**27.5 mg (0.015 mmol)  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$ 100.1 mg (0.45 mmol)  $D_3$ 23.3  $\mu\text{l}$  KDMS / 70  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 22 h

Ausbeute: 70 mg (55%) farbloses, zähfließendes Polymer.

**BONDEX-un-5.4-Et-868**63.3 mg (0.035 mmol)  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$ 105.9 mg (0.345 mmol)  $D_3^{\text{Et,Et}}$ 19.0  $\mu\text{l}$  KDMS / 80  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 70 h

Ausbeute: 40 mg (24%) farbloses, zähfließendes Polymer.

**BONDEX-un-5.5-Et-105**73.3 mg (0.04 mmol)  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$ 89.0 mg (0.4 mmol)  $D_3$ 22.0  $\mu\text{l}$  KDES / 90  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 16 h

Ausbeute: 84 mg (52%) farbloses, elastoviskoses Polymer.

**BONDEX-un-4.7-Et-75**55.0 mg (0.03 mmol)  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$ 86.8 mg (0.39 mmol)  $D_3$ 12.6  $\mu\text{l}$  KDES / 75  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 3 h

Ausbeute: 90.7 mg (64%) farbloses, elastoviskoses Polymer.

*BONDEX-un-3.6-Et-81*55.0 mg (0.03 mmol)  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$ 100.1 mg (0.45 mmol)  $D_3$ 24.0  $\mu\text{l}$  KDES / 90  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 22 h

Ausbeute: 84 mg (54%) farbloses, elastoviskoses Polymer.

*BONDEX-un-2.1-Et-37*27.5 mg (0.015 mmol)  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$ 100.1 mg (0.45 mmol)  $D_3$ 9.3  $\mu\text{l}$  KDES / 70  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 2 h

Ausbeute: 74 mg (58%) farbloses, zähfließendes Polymer.

*BONDEX-un-7.3-Et-980*50.0 mg (0.027 mmol)  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$ 83.7 mg (0.27 mmol)  $D_3^{\text{Et,Et}}$ 15.0  $\mu\text{l}$  KDES / 60  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 42 h

Ausbeute: 41mg (31%) farbloses, gelartiges Polymer.

*BONDEX-isi-3.7-Et-0*74.7 mg (0.04 mmol)  $D_2D^{\text{isi-}\beta\text{-CD}}$ 89.0 mg (0.4 mmol)  $D_3$ 22.0  $\mu\text{l}$  KDMS / 90  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 38 h

Ausbeute: 60 mg (37%) farbloses, zähfließendes Polymer.

*BONDEX-isi-2.8-Et-719*74.7 mg (0.04 mmol)  $D_2D^{\text{isi-}\beta\text{-CD}}$ 122.7 mg (0.4 mmol)  $D_3^{\text{Et,Et}}$ 22.0  $\mu\text{l}$  KDMS / 90  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 38 h

Ausbeute: 21 mg (11%) farbloses, zähfließendes Polymer.

*BONDEX-isun-2.1-Et-0*58.9 mg (0.03 mmol)  $D_2D^{\text{isun-}\beta\text{-CD}}$ 66.7 mg (0.3 mmol)  $D_3$ 16.5  $\mu\text{l}$  KDMS / 70  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 22 h

Ausbeute: 29 mg (23%) farbloses, zähfließendes Polymer.

*BONDEX-p-3.5-Et-765*69.5 mg (0.04 mmol)  $D_3D^{p-\beta-CD}$ 122.7 mg (0.4 mmol)  $D_3^{Et,Et}$ 22.0  $\mu$ l KDMS / 90  $\mu$ l DME / Polymerisationsdauer 10½ d

Ausbeute: 102 mg (53%) schwach gelbes, zähfließendes Polymer.

*BONDEX-un-1.7-Et-739*74.0 mg (0.04 mmol)  $D_3D^{p-\beta-CD}$ 122.7 mg (0.4 mmol)  $D_3^{Et,Et}$ 22.0  $\mu$ l KDMS / 90  $\mu$ l DME / Polymerisationsdauer 10½ d

Ausbeute: 75 mg (38%) farbloses, zähfließendes Polymer.

**e) AMIDEX-Phasen***AMIDEX-pob-21-un-1.4-Et-134 (AMIDEX-A)*57.5 mg (0.085 mmol)  $D_2^{Et,Et}D^{pob-BA}$ 18.3 mg (0.01 mmol)  $D_2^{Et,Et}D^{un-\beta-CD}$ 92.3 mg (0.415 mmol)  $D_3$ 25.5  $\mu$ l KDMS / 115  $\mu$ l DME / Polymerisationsdauer 9½ h

Ausbeute: 103 mg (61%) farbloses, gummiartiges Polymer.

*AMIDEX-pob-21-un-2.5-Et-152 (AMIDEX-B)*47.4 mg (0.07 mmol)  $D_2^{Et,Et}D^{pob-BA}$ 36.6 mg (0.02 mmol)  $D_2^{Et,Et}D^{un-\beta-CD}$ 73.4 mg (0.33 mmol)  $D_3$ 21.0  $\mu$ l KDMS / 110  $\mu$ l DME / Polymerisationsdauer 14 h

Ausbeute: 83 mg (53%) farbloses, gummiartiges Polymer.

*AMIDEX-pob-12-un-5.0-Et-133 (AMIDEX-C)*13.5 mg (0.02 mmol)  $D_2^{Et,Et}D^{pob-BA}$ 36.6 mg (0.02 mmol)  $D_2^{Et,Et}D^{un-\beta-CD}$ 40.0 mg (0.18 mmol)  $D_3$ 11.0  $\mu$ l KDMS / 60  $\mu$ l DME / Polymerisationsdauer 11 h

Ausbeute: 49 mg (54%) farbloses, gummiartiges Polymer.

*AMIDEX-pob-5.4-un-1.8-Et-29*48.7 mg (0.07 mmol)  $D_3D^{\text{pob-BA}}$ 36.6 mg (0.02 mmol)  $D_2^{\text{Et,Et}}D^{\text{un-}\beta\text{-CD}}$ 73.4 mg (0.33 mmol)  $D_3$ 21.0  $\mu\text{l}$  KDMS / 110  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 14 h

Ausbeute: 69 mg (44%) farbloses, gummiartiges Polymer.

*AMIDEX-pob-8.9-un-1.1-Et-485*69.5 mg (0.1 mmol)  $D_3D^{\text{pob-BA}}$ 86.9 mg (0.05 mmol)  $D_3D^{\text{p-}\beta\text{-CD}}$ 122.7 mg (0.4 mmol)  $D_3^{\text{Et,Et}}$ 27.5  $\mu\text{l}$  KDMS / 135  $\mu\text{l}$  DME / Polymerisationsdauer 10 d

Ausbeute: 39 mg (14%) farbloses, zähfließendes Polymer.



## 8. Tabellenanhang

**Tabelle 18**

cR-Werte für die Chiraltestkomponenten N,N-Dimethylcarbamoylbenzaldehydcyanhydrin und N-Pivaloylleucinmethylester an BORNAMID-pob-1.9-Et-0 als Funktion der maximalen Säulentemperatur.

$T_{\max}$	N,N-Dimethylcarbamoylbenzaldehydcyanhydrin	N-Pivaloylleucinmethylester
250° C	7.3	4.5
270° C	6.6	3.8
290° C	4.4	3.1
310° C	1.2	1.1
330° C	-0.5	0.1

**Tabelle 19**

cR-Werte für die Chiraltestkomponenten 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan und N-Pivaloylprolinmethylester an BONDEX-un-4.2-Et-57 als Funktion der maximalen Säulentemperatur.

$T_{\max}$	Level Basislinie bei $T_{\max}$	2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	N-Pivaloylprolinmethylester
220° C	1090	1.57	-0.05
240° C	1273	1.40	-0.13
250° C	1332	1.26	-0.19
260° C	1510	1.06	-0.28
270° C	1781	0.93	-0.32

**Tabelle 20**

cR-Werte für racemische primäre Alkohole an weiteren BONDEX- und AMIDEX-Phasen.

1-Alkanol	BONDEX- un-4.2-Et-57	AMIDEX-pob-21- un-1.4-Et-134	AMIDEX-pob-21- un-2.5-Et-152
2-Methyl-1-pentanol	0.31	-0.14	0.28
3-Methyl-1-pentanol	-1	-1	-1
2-Methyl-1-hexanol	0.35	-0.08	0.24
2-Ethyl-1-hexanol	0.86	0.18	0.78
2-Methyl-1-octanol	-0.18	-0.39	-0.25
2-Phenyl-1-propanol	0.26	-0.04	0.25
2-Methyl-1-decanol	-0.81	-1	-1
2-Ethyl-1-decanol	0.43	-0.27	-0.12

**Tabelle 21**

cR-Werte für racemische sekundäre Alkohole an weiteren BONDEX- und AMIDEX-Phasen.

2-Alkanol	BONDEX- un-4.2-Et-57	AMIDEX-pob-21- un-1.4-Et-134	AMIDEX-pob-21- un-2.5-Et-152
2-Butanol	0.00	-0.45	-0.21
3-Methyl- 2-butanol	0.22	-0.34	0.03
3,3-Dimethyl- 2-butanol	0.43	-0.07	0.28
2-Hexanol	0.07	-0.54	-0.09
2-Octanol	-0.49	-0.86	-0.58

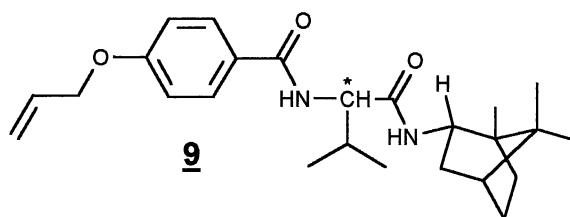
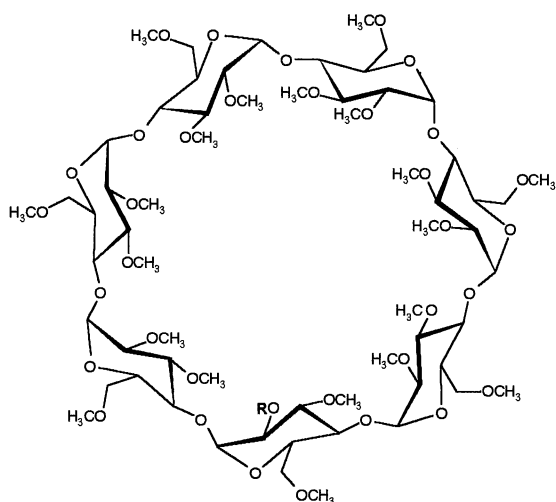
**Tabelle 22**

cR-Werte für racemische Diole an weiteren BONDEX- und AMIDEX-Phasen.

Alkandiol	BONDEX- un-4.2-Et-57	AMIDEX-pob-21- un-1.4-Et-134	AMIDEX-pob-21- un-2.5-Et-152
1,2-Butandiol	0.52	-0.22	0.26
1,3-Butandiol	-0.23	-0.61	-0.46
2-Methyl-2,4- pentandiol	0.59	0.24	0.30
4-Penten- 1,2-diol	0.09	-0.53	-0.26
2-Ethyl-1,3- hexandiol	1.48 1.31	0.63 0.30	0.85 0.50
1-Phenyl-1,2- ethandiol	0.92	-0.49	-0.01

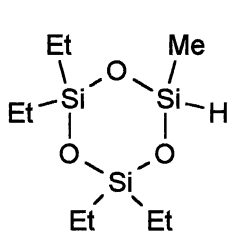
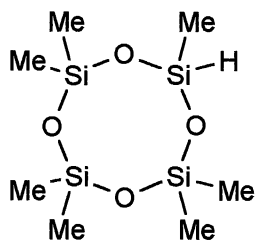
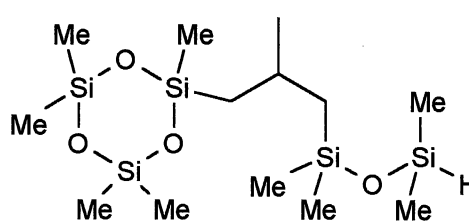
## 9. Zusammenfassung

Durch anionische Co- und Terpolymerisation von chiralen Cyclosiloxan- und Peralkylcyclosiloxan-Monomeren lassen sich chirale Polysiloxane nach einem Baukastenprinzip darstellen. Diese neuen Materialien sind durch spektroskopische Techniken strukturell eindeutig und vollständig charakterisierbar. Sie können als stationäre Phasen in der Kapillargaschromatographie eingesetzt werden.



- 2a:** R = CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> (Allyl)  
**2b:** R = CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub> (β-Methallyl)  
**2c:** R = CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CH=CH<sub>2</sub> (Undecenyl)

Für die chiralen Selektoreinheiten Mono-2-O-alkenyl-per-O-methyl-β-cyclodextrin (Alkenyl = Allyl, β-Methallyl, 10-Undecenyl; **2a-c**) und N-(4-Allyloxybenzoyl)-(S)-valin-(1R)-bornylamid (**9**) sowie die verwendeten Cyclosiloxane wird eine eindeutige Synthese (im g-Maßstab) beschrieben. Die so gewonnenen chiralen Selektoreinheiten werden jeweils durch Hydrosilylierung kovalent an die Monohydroalkylcyclosiloxane **17**, **18** und **23** gebunden (Et = Ethyl, Me = Methyl). Der Fortschritt dieser Anknüpfungsreaktion kann durch Dünnschichtchromatographie oder NMR genau verfolgt werden. Die Additionsprodukte lassen sich bequem reinigen und beliebig lange lagern.

**17****18****23**

Copolymerisation der so erhaltenen chiralen Cyclosiloxane mit Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan oder Hexaethylcyclotrisiloxan liefert eine Vielzahl chiraler Amid- und Cyclodextrin-Phasen. Diese Phasen werden entsprechend ihrem chiralen Selektorprinzip als BORNAMID- bzw. BONDEX-Phasen bezeichnet. Einige Comonomerkombinationen erlauben die gezielte Einstellung eines beliebigen Selektorgehalts im Polysiloxan durch vorherige Festlegung der Comonomer-Verhältnisse. Mit der neu definierten selektorspezifischen Ausbeute  $S$  läßt sich jede einzelne Polymerisation quantitativ erfassen und bewerten.

Die allgemeinen chromatographischen Eigenschaften und das enantioselective Trennverhalten der neuen chiralen Phasen werden mit dem kommerziell erhältlichen GROB-Test und speziellen Chiraltests ermittelt und für einzelne Phasen einander gegenübergestellt. Die besten Ergebnisse liefern BORNAMID- und BONDEX-Phasen, die durch Copolymerisation der aus 9/17 bzw. 2c/17 erhaltenen chiralen Cyclosiloxane mit Hexamethylcyclotrisiloxan dargestellt werden. Diese Phasen zeigen gutes Benetzungs- und Konditionierungsverhalten, besitzen eine hohe Inertie und sind ohne Immobilisierung oder Quervernetzung problemlos bis 250° C belastbar. So lassen sich an BORNAMID-Phasen beispielsweise alle vier chiralen Homologe von derivatisiertem Norephedrin vollständig auftrennen. An den BONDEX-Phasen werden die Enantiomere von unpolaren Kohlenwasserstoffen wie Limonen, 3,4-Dimethylhexan oder Heptamethylnonan, aber auch die Racemate von zahlreichen underivatisierten und daher polaren primären bzw. sekundären Alkoholen und von Diolen getrennt.

Die Terpolymerisation der aus 9/17 und 2c/17 erhaltenen chiralen Cyclosiloxane mit Hexamethylcyclotrisiloxan führt zu einer neuen Dimension chiraler Polysiloxanphasen mit zwei unterschiedlichen Selektortypen (AMIDEX-Phasen). Je nach Verhältnis von Cyclodextrin- zu Amid-Selektor weisen AMIDEX-Phasen eine ähnliche Trenncharakteristik wie BORNAMID- bzw. BONDEX-Phasen auf (AMIDEX-A und AMIDEX-C) oder zeigen eine universelle Enantioselectivität. AMIDEX-B trennt beispielsweise chirale Alkane, Cyanhydrine, Alkohole, Aminoalkohole, Aminosäuren, Ester und Amide. Da jede einzelne dieser

AMIDEX-Phase generell mehr Enantiomere zu trennen vermag als eine reine Amid- oder Cyclodextrin-Phase, sollte ihr Einsatz im Analytik-Labor für ein generelles Screening zu einer erheblichen Zeit- und Kostenersparnis führen.

## 10. Literaturverzeichnis

- [1] J. A. Yancey, *J. Chromatogr. Sci.* **1985**, 23, 161.
- [2] H. Rotzsche (Hrsg.), *Stationary Phases in Gas Chromatography*, Elsevier Applied Science, Amsterdam, **1991**.
- [3] W. Blum, L. Damascenco, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **1987**, 10, 472.
- [4] W. Blum, R. Aichholz (Hrsg.), *Hochtemperaturgaschromatographie*, Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg, **1991**.
- [5] W. Blum, *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium* **1988**, 36, 166.
- [6] E. Gil-Av, B. Freibush, R. Charles-Sigler, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1009.
- [7] H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 363.
- [8] V. Schurig, W. Bürkle, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7573.
- [9] V. Schurig, D. Schmalzing, M. Schleimer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 987.
- [10] K. Freudenberg, M. Meyer-Delius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1938**, 71, 1596.
- [11] F. Cramer, *Chem. Ber.* **1951**, 84, 851.
- [12] T. Koscielski, D. Sybilska, J. Jurczak, *J. Chromatogr.* **1983**, 1, 280.
- [13] Z. Juvancz, G. Alexander, J. Szejtli, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **1987**, 10, 105.
- [14] A. Venema, P. J. A. Tolsma, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1989**, 12, 32.
- [15] V. Schurig, H. P. Nowotny, *J. Chromatogr.* **1988**, 441, 155.
- [16] D. W. Armstrong, W. Li, C.-D. Chang, J. Pitha, *Anal. Chem.* **1990**, 62, 914.
- [17] W. A. König, S. Lutz, G. Wenz, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 989.
- [18] F. Kobor, G. Schomburg, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1993**, 12, 693.
- [19] G. Schomburg, I. Benecke, G. Severin, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **1985**, 8, 391.
- [20] G. Lai, G. Nicholson, E. Bayer, *Chromatographia* **1988**, 26, 229.

- [21] D. Schmalzing, M. Jung, S. Mayer, J. Rickert, V. Schurig, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1992**, *15*, 723.
- [22] T. Saeed, P. Sandra, M. Verzele, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **1980**, *3*, 35.
- [23] W. A. König, I. Benecke, *J. Chromatogr.* **1981**, *209*, 91.
- [24] W. A. König, I. Benecke, *J. Chromatogr.* **1981**, *217*, 71.
- [25] G. Schomburg, I. Benecke, G. Severin, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **1985**, *8*, 391.
- [26] J. S. Bradshaw, S. K. Aggarwal, C. A. Rouse, B. J. Tarbet, K. E. Markides, M. L. Lee, *J. Chromatogr.* **1987**, *405*, 169.
- [27] R. Aichholz, U. Bölz, P. Fischer, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1990**, *13*, 234.
- [28] P. Fischer, R. Aichholz, U. Bölz, M. Juza, S. Krimmer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 427.
- [29] V. Schurig, D. Schmalzing, U. Mühlbeck, M. Jung, M. Schleimer, P. Mussche, C. Duvekot, J. C. Buyten, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1990**, *13*, 713.
- [30] M. Jung, V. Schurig, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1993**, *16*, 289.
- [31] Oliver Scherr, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart **1994**.
- [32] H. Frank, I. Abe, G. Fabian, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1992**, *15*, 444.
- [33] I. Abe, H. Frank, T. Nishiyama, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1994**, *17*, 9.
- [34] W. Armstrong, Y. Tang, T. Ward, M. Nichols, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1114.
- [35] J. S. Bradshaw, G. Yi, B. E. Rossiter, S. L. Reese, P. Petersson, K. E. Markides, M. L. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 79.
- [36] M. Karpf, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart **1992**.
- [37] J. Szejtli, „Cyclodextrin Technology“ in: J. E. D. Davies (Hrsg.) *Topics in Inclusion Science*, S. 26, Kluwer, Dordrecht, **1988**.
- [38] W. Saenger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 344.
- [39] G. Wenz, „Cyclodextrine als Bausteine supramolekularer Strukturen und Funktionseinheiten“, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851.
- [40] R. I. Gelb, L. M. Schwartz, J. J. Bradshaw, D. A. Laufer, *Bioorg. Chem.* **1980**, *9*, 299.
- [41] D. Rong, V. T. D'Souza, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4275.



- [42] J. Canceill, L. Jullien, L. Lacombe, J. M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 791.
- [43] G. Wenz, P. Mischnick, P. Krebber, M. Richters, W. A. König, *J. High. Resolut. Chromatogr.* **1990**, *13*, 724.
- [44] V. Schurig, Z. Juvancz, G. J. Nicholson, D. Schmalzing, *J. High. Resolut. Chromatogr.* **1991**, *14*, 58.
- [45] M. Jung, V. Schurig, *J. Microcol. Sep.* **1993**, *5*, 11.
- [46] M. Juza, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart **1993**.
- [47] B. Casu, M. Reggiani, G. R. Sanderson, *Carbohydr. Res.* **1979**, *76*, 59.
- [48] J. Szejtli, A. Liptak, I. Jodal, P. Fügedi, P. Nanasi, A. Neszmelyi, *Starch/Stärke* **1980**, *32*, 165.
- [49] K. Takeo, *Carbohydr. Res.* **1990**, *200*, 481.
- [50] P. Fügedi, P. Nanasi, *Carbohydr. Res.* **1988**, *175*, 173.
- [51] U. Bölz, *Dissertation*, Universität Stuttgart **1992**.
- [52] M. A. Apfel, H. Finkelmann, G. M. Janini, R. J. Laub, B. H. Lühmann, A. Price, W. L. Roberts, T. J. Shaw, C. A. Smith, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 651.
- [53] W. Patnode, D. F. Wilcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 358.
- [54] C. W. Young, P. C. Servais, C. C. Currie, M. J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3758.
- [55] J. S. Bradshaw, C. Schregenberger, K. H.-C. Chang, K. E. Markides, M. L. Lee, *J. Chromatogr.* **1986**, *358*, 95.
- [56] T. Alfrey, F. J. Honn, H. Mark, *J. Polym. Sci.* **1946**, *1*, 102.
- [57] N. N. Sokolov, *Z. Obs. Chem.* **1959**, *29*, 251.
- [58] H. Rotzsche, H. Rösler, *Z. analyt. Chem.* **1961**, *181*, 407.
- [59] T. C. Wu, *J. Chem. Eng. Data* **1971**, *16/2*, 246.
- [60] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *79*, 974.
- [61] J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 407.
- [62] H. Finkelmann, G. Rehage, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1980**, *1*, 32.
- [63] H. Ringsdorf, A. Schneller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, *3*, 557.
- [64] P. Spes, M. Hessling, F. H. Kreuzer (Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH), Ger. Offen. DE 3 940 148, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 123 530 f].

- [65] M. Morton, M. A. Deisz, E. E. Bostick, *J. Polym. Sci.* **1964**, A2, 513.
- [66] T. C. Kendrick, B. Parbhoo, J. W. White in: Z. Rappoport, S. Patai (Hrsg.), *The Silicon-Heteroatom Bond*, Kap. 3, S. 79, John Wiley and Sons, Chichester, **1991**.
- [67] W. T. Grubb, R. C. Osthoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1405.
- [68] J. Chojnowski, M. Scibiorek, J. Kowalski, *Makromol. Chem.* **1977**, 178, 1351.
- [69] P. Sigwalt, *Actual. Chim.* **1986**, 45.
- [70] M. Morton, E. E. Bostick, *J. Polym. Sci.* **1964**, A2, 523.
- [71] H. Jacobson, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 1600.
- [72] J. A. Semlyen, P. V. Wright, *Polymer* **1969**, 10, 543.
- [73] S. W. Kantor, W. T. Grubb, R. C. Osthoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5190.
- [74] M. Mazurek, J. Chojnowski, *Makromol. Chem.* **1977**, 178, 1005.
- [75] C. L. Lee, O. K. Johannson, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1976**, 14, 729.
- [76] M. J. Ziemelis, J. C. Saam, *Macromolecules* **1989**, 22, 2111.
- [77] E. G. Rochow (Hrsg.), *The Chemistry of the Silicones*, 2. Aufl., S. 79, John Wiley and Sons, New York, **1951**.
- [78] H. Rotsche, H. Rösler, *Z. Anal. Chem.* **1961**, 181, 407.
- [79] M. B. Roller, J. K. Gillham, *Polym. Eng. Sci.* **1974**, 8, 567.
- [80] P. V. Wright (Hrsg.), *Ring Opening Polymerization*, Bd. 2, Kap. 14, Elsevier Applied Science, London, **1984**.
- [81] N. L. Jarvis, *J. Polym. Sci., Part C* **1971**, 34, 151.
- [82] I. A. Metkin, T. V. Dykina, R. V. Panova, *Zh. Prikl. Khim.* **1988**, 61, 1653.
- [83] V. Grinshpun, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, 32, 4303.
- [84] D. A. Laude, C. L. Wilkins, *Macromolecules* **1986**, 19, 2295.
- [85] R. K. Harris, B. J. Kimber, *Appl. Spectrosc. Rev.* **1975**, 10, 117.
- [86] D. M. Doddrell, D. T. Pegg, W. M. Brooks, M. R. Bendall, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 727.
- [87] K. Watabe, R. Charles, E. Gil-Av, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 192.
- [88] B. Freibush, A. Balan, B. Altman, E. Gil-Av, *J. Chem. Soc., Perkin II* **1979**, 12.
- [89] W. H. Pirkle, T. C. Pochapsky, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 347.
- [90] W. Saenger, P. C. Manor, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3630.

- [91] D. W. Armstrong, W. Li, C.-D. Chang, J. Pitha, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 914.
- [92] V. Schurig, H.-P. Nowotny, M. Schleimer, D. Schmalzing, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1989**, *12*, 549.
- [93] V. Schurig, H.-P. Nowotny, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 939.
- [94] W. A. König (Hrsg.), *Gas Chromatographic Enantiomer Separation with Modified Cyclodextrins*, Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg, **1992**.
- [95] F. Kober, K. Angermund, G. Schomburg, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1993**, *5*, 299.
- [96] K. Grob Jr., G. Grob, K. Grob, *J. Chromatogr.* **1978**, *156*, 1.
- [97] R. E. Kaiser, *Z. Anal. Chem.* **1962**, *189*, 1.
- [98] M. Oehme (Hrsg.), *Hochauflösende Gaschromatographie*, Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg, **1986**.
- [99] K. Grob, G. Grob, K. Grob Jr., *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **1979**, *2*, 31.
- [100] R. E. Williams (General Electric Co.), U. S. Patent 4447 630, **1983** [*Chem. Abstr.* **1984**, *101*, 111 193].
- [101] W. Blum, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **1985**, *8*, 719.
- [102] Die Auswertesoftware wurde entwickelt von Herbert Aurenz, Angestellter am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart.
- [103] K. Grob, G. Grob, *J. Chromatogr.* **1976**, *125*, 471.
- [104] K. Grob (Hrsg.), *Making and Manipulating Capillary Columns for Gas Chromatography*, Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg, **1986**.
- [105] T. Welsch, E. Engewald, Ch. Klaucke, *Chromatographia* **1977**, *10*, 22.
- [106] J. Bouche, M. Verzele, *J. Chromatogr.* **1968**, *6*, 501.
- [107] R. C. Kong, M. L. Lee, *Chromatographia* **1983**, *17*, 451.
- [108] K. Grob, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **1985**, *8*, 856.
- [109] S. B. Mirviss, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1948.
- [110] D. Losset, G. Dupas, J. Bourguignon, G. Queguiner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1991**, *128*, 721.
- [111] F. Brody, M. T. Bogert, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1080.

- [112] C. A. McDowell, F. P. Lossing, I. H. S. Henderson, J. B. Farmer, *Canad. J. Chem.* **1956**, *34*, 346.
- [113] V. F. Mironov, V. V. Nepomnia, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim. Nauk* **1960**, 2140.
- [114] G. R. Lucas, R. W. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5225.
- [115] M. Sasin, J. Cermak, *Chem. Listy* **1957**, *51*, 1766.

## **Lebenslauf**

**Geburtsdatum:** 22. November 1963

**Geburtsort:** Stuttgart

**Eltern:** Manfred Karpf  
Hannelore Baumann, geb. Maier

**Schulen:** 1970 - 1974 Karolingerschule Waiblingen  
1974 - 1983 Staufer-Gymnasium Waiblingen,  
Abitur Juni 1983

**Berufstätigkeit:** Oktober 1983 - August 1984  
Landeszentralbank Baden-Württemberg

**Studium:** Oktober 1984 Beginn des Chemie-Studiums an der  
Universität Stuttgart  
Juni 1988 Diplomvorprüfung  
Juli 1992 Diplomhauptprüfung  
August 1992 - Dezember 1992  
Diplomarbeit bei Priv.-Doz. Dr. P. Fischer: „Ein Bau-  
kastensystem zur Synthese gezielt modifizierter Poly-  
siloxanphasen für die Kapillargaschromatographie“