

## Zusammenfassung – Dissertation

Glenn Damkröger

### *Kieselgelgebundene, zwitterionische 2H-Tetrazoliumsalze als reaktive Festphasen: Synthese, Struktur-Eigenschaftsbeziehung und Sorptionsverhalten*

Reaktive Festphasen auf Kieselgelbasis mit zwitterionischen funktionellen Gruppen wurden synthetisiert und strukturell sowie sorptiv charakterisiert. Diese bestehen aus *p*-Carboxy-alkyl-substituierten 2,3-Diphenyl-5-thio-2H-tetrazolium-Derivaten (1 bis 4 Methylengruppen). Die funktionellen Gruppen mit einer kurzkettigen, aliphatischen Brücke zeichnen sich durch die Fähigkeit aus, Innersalzstrukturen auszubilden. Struktursimulationen mit Hilfe von Molecular Modelling deuten an, daß die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den ladungstragenden Gruppen der Innersalzstrukturen bei den 2H-Tetrazoliumderivaten mit *paraständiger* Carboxylat-Alkylkette am geringsten ausgeprägt sind. Diese strukturelle Voraussetzung könnte zu snake-cage-artigem Verhalten der Festphasen führen, d.h. durch Auflösung der Innersalzstrukturen zu simultaner Aufnahme von Kationen und Anionen aus wäßriger Lösung. Nach alkalischer bzw. salzsaurer Konditionierung der modifizierten Kieselgele zeigten Sorptionsstudien gegenüber starken anorganischen Elektrolyten aus neutral-wäßriger Lösung jedoch, daß die *ionischen Wechselwirkungen* unabhängig von der Länge der aliphatischen Brücke nicht zu snake-cage-artigen Eigenschaften führen. Der betainartige Charakter der kieselgelgebundenen Festionen geht nicht verloren. Der Einfluß der Methylenbrücke zeigt sich jedoch bei der Sorption von Tetrachloroaurat-Anionen, die über Ionenpaarbindungen an dem Fünfring-Heterocyclus fixiert werden. Atypische Beladungskurven weisen auf Desorptionsvorgänge und damit auf vergleichsweise schwächere Wechselwirkungen hin, die zusätzlich wirksam sind. Dabei können adsorptive Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie die Bildung von Ionen-Assoziaten und Solvatations- sowie Verdrängungsmechanismen eine Rolle spielen. Bei der Untersuchung der *nicht-ionischen Wechselwirkungen* der Festphasen gegenüber organischen Analytmolekülen aus wäßriger Lösung zeigte sich, daß die Kieselgele extrem polare Normalphasen bilden, die auch hydrophobe Wechselwirkungen vermitteln. Diese amphiphilen Eigenschaften der modifizierten Kieselgele werden u.a. durch die Länge der aliphatischen Brücke beeinflußt, welche die Möglichkeit bietet, die Oberflächenpolarität der Festphasen gezielt zu steuern.