

Kapitel 5 Zusammenfassung

Lipophile Cyclodextrinderivate wurden 1988 erfolgreich in die enantioselektive Kapillargaschromatographie eingeführt und zählen heute zu den erfolgreichsten chiralen stationären Phasen. Seither wurden eine ganze Reihe alkylierter und acylierter Cyclodextrinderivate entwickelt, die aufgrund ihrer unterschiedlichsten enantioselektiven Eigenschaften die Enantiomertrennung bei nahezu allen ausreichend flüchtigen Substanzen erlauben. Dabei bieten die unterschiedlich reaktiven primären und sekundären Hydroxygruppen der Cyclodextrine große Variationsmöglichkeiten hinsichtlich des Substitutionsmusters. Bereits geringe Unterschiede können hier die Enantioselektivität stark beeinflussen. Dies wird trotz der bereits vorhandenen Phasen auch in Zukunft die Entwicklung neuer Cyclodextrinderivate für die enantioselektive Kapillargaschromatographie erfordern. Ziel dieser Arbeit war die Darstellung persubstituierter, bifunktionalisierter und monofunktionalisierter Cyclodextrinderivate und Untersuchung ihrer Enantioselektivitäten als polysiloxanverdünnte chirale stationäre Phasen in der Kapillargaschromatographie.

Zur Darstellung der regioselektiv persubstituierten Phasen 6-TBDMS-2,3-Et- β -CD (**2**) und 6-TBDMS-2,3-MeD₃- β -CD (**3**) wurde das nach Fügedi^[107] synthetisierte 6-TBDMS- β -CD (**1**) mit Ethyliodid bzw. Trideuteromethyliodid umgesetzt. Die Pentylsubstitution der sekundären Hydroxygruppen in 6-TBDMS- γ -CD (**10**) und anschließende Desilylierung der primären Hydroxygruppen der Glucose-Einheiten lieferte 2,3-Pe- γ -CD (**12**), das durch Veretherung mit Trideuteromethyliodid bzw. Ethyliodid zu 6-MeD₃-2,3-Pe- γ -CD (**13**) und 6-Et-2,3-Pe- γ -CD (**14**) umgesetzt wurde (**Abb. 120**).

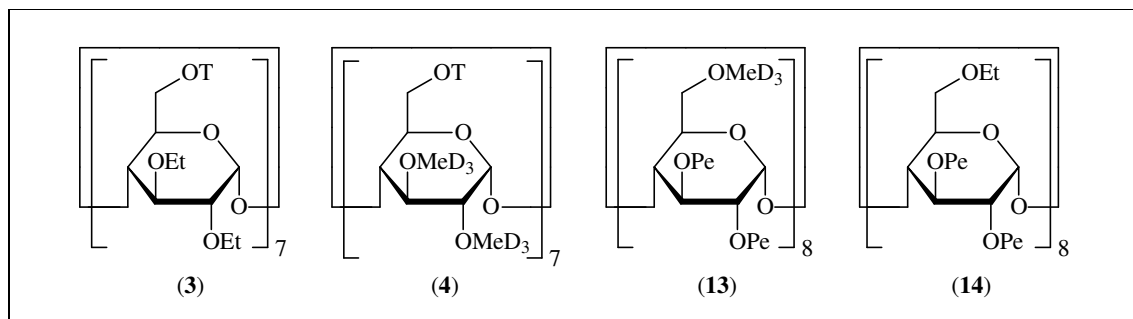


Abb. 120: Persubstituierte Cyclodextrinderivate

Die Trennleistungen der dargestellten Phasen waren von unterschiedlicher Qualität. So gelangen die Trennungen an 6-TBDMS-2,3-Et- β -CD (**2**), 6-TBDMS-2,3-MeD₃- β -CD (**3**), 6-MeD₃-2,3-Pe- γ -CD (**13**) und 6-Et-2,3-Pe- γ -CD (**14**) mit ähnlichen Enantioselektivitäten wie an den etablierten Phasen 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD und 6-Me-2,3-Pe- γ -CD. Bemerkenswert waren die Trennungen von 2-Hydroxyhexansäure und Linalool an 6-TBDMS-2,3-Et- β -CD (**2**), die im Vergleich zu 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD verbessert waren.

Die Substitution der sekundären Seite durch größere Substituenten führte zu einer Verengung bzw. Vertiefung der Öffnung an der sekundären Seite. Dies war vor allem für offenkettige Verbindungen günstig, so dass hier verbesserte Enantioselektivitäten beobachtet wurden. Die Substitution der primären Seite durch größere Substituenten führte aufgrund der sterischen Hinderung zwischen diesen Substituenten zu einer Verengung der sekundären Seite und gleichzeitig zu einer Vertiefung des Cyclodextrinhohlraumes. Dadurch wurde die chirale Erkennung erschwert. Die mit der Verengung der sekundären Seite abnehmende Enantioselektivität zeigte, dass die Diskriminierung von Enantiomeren überwiegend innerhalb des Cyclodextrinhohlraumes und nicht auf der äußeren Oberfläche des Cyclodextrintorus erfolgt.

Die Darstellung der bifunktionalisierten Cyclodextrinderivate erfolgte durch die Umsetzung von perbenzyliertem β -Cyclodextrin mit Diisobutylaluminiumhydrid, wobei das in Position 6A und 6D entschützte 6^A,6^D-OH-2,3,6*-Bn- β -CD (**16**) erhalten wurde. Die Reaktion mit 1,6-Dibromhexan bzw. 1,4-Dibrombutan führte zu den mit einem Hexylen- bzw. Butylen-Rest überbrückten Derivaten 6^A,6^D-Hex-2,3,6*-Bn- β -CD (**17**) und 6^A,6^D-But-2,3,6*-Bn- β -CD (**20**). Die Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak ergab die debenzylierten Produkte 6^A,6^D-Hex- β -CD (**18**) und 6^A,6^D-But- β -CD (**21**), die durch Methylierung schließlich zu den permethylierten überbrückten Produkten 6^A,6^D-Hex-2,3,6*-Me- β -CD (**19**) und 6^A,6^D-But-2,3,6*-Me- β -CD (**22**) umgesetzt wurden (**Abb. 121**).

An den überbrückten Phasen 6^A,6^D-Hex-2,3,6*-Me- β -CD (**19**) und 6^A,6^D-But-2,3,6*-Me- β -CD (**22**) gelangen eine Reihe von Enantiomerentrennungen. 6^A,6^D-Hex-2,3,6*-Me- β -CD (**19**) wies eine höhere Enantioselektivität auf als 6^A,6^D-But-2,3,6*-Me- β -CD (**22**), an der Trennungen häufig schlechter oder aber gar nicht möglich waren.

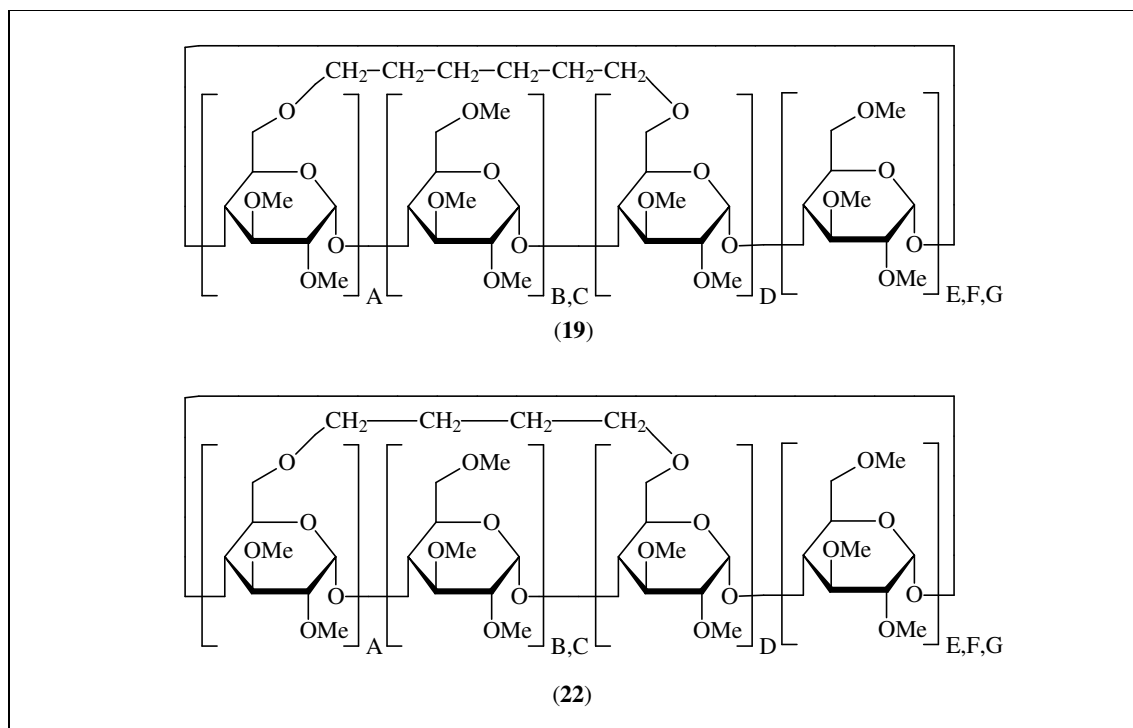


Abb. 121: Überbrückte bifunktionalisierte Cyclodextrinderivate

Der Zugang zu dem Cyclodextrinhohlraum war durch die Überbrückung versperrt. Eine Inklusion und chirale Erkennung von Enantiomeren war also nur über die sekundäre Seite möglich. Die längere AD-Hexylen-Brücke an der primären Seite von $6^A,6^D$ -Hex-2,3,6*-Me- β -CD (**19**) führte gegenüber dem Butylen-Rest an $6^A,6^D$ -But-2,3,6*-Me- β -CD (**22**) zu einer höheren Flexibilität des Cyclodextringerüsts. Dadurch war eine Konformationsänderung bei der Inklusion von Gästen möglich, die zu einer höheren Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast führte. Eine Enantiomerentrennung war dann mit verbesserter Enantioselektivität möglich. Die starrere Konformation an $6^A,6^D$ -But-2,3,6*-Me- β -CD (**22**) war allerdings für die Trennung einiger Enantiomere, wie *trans*-Chlordan, Mepivacain, Methyprylon und Ethosuximid im Vergleich zu $6^A,6^D$ -Hex-2,3,6*-Me- β -CD (**19**) besser.

Die Pentylierung von $6^A,6^D$ -OH-2,3,6*-Bn- β -CD (**16**) und anschließende Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak lieferte das lediglich in Position 6A und 6D alkylierte Produkt $6^A,6^D$ -Pe- β -CD (**24**), das dann zu $6^A,6^D$ -Pe-2,3,6*-Me- β -CD (**25**) methyliert wurde. Zur Silylierung der restlichen fünf primären Hydroxygruppen in $6^A,6^D$ -Pe- β -CD (**24**) wurden diese mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid in Pyridin^[107] zu $6^A,6^D$ -Pe-6*-TBDMS- β -CD (**26**) umgesetzt, das nach Methylierung der sekundären Hydroxygruppen $6^A,6^D$ -Pe-6*-TBDMS-

2,3-Me- β -CD (**28**) ergab. Die weitere Silylierung von $6^A,6^D$ -Pe-6*-TBDMS- β -CD (**26**) lieferte das an einer C-2-Hydroxygruppe einfach übersilylierte $6^A,6^D$ -Pe-2' ,6*-TBDMS- β -CD (**27**), aus dem nach Methylierung der restlichen sekundären Hydroxygruppen $6^A,6^D$ -Pe-3' ,6*-TBDMS-2,3*-Me- β -CD (**29**) erhalten wurde. Auch hier konnte eine Silylwanderung von der 2'-Position in die 3'-Position beobachtet werden. Die Silylierung der beiden entschützten Hydroxygruppen in $6^A,6^D$ -OH-2,3,6*-Bn- β -CD (**16**) mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid führte dagegen zu $6^A,6^D$ -TBDMS-2,3,6*-Bn- β -CD (**30**), aus dem nach Reduktion und Methylierung der neunzehn debenzylierten primären und sekundären Hydroxygruppen $6^A,6^D$ -TBDMS-2,3,6*-Me- β -CD (**32**) erhalten wurde (**Abb. 122**).

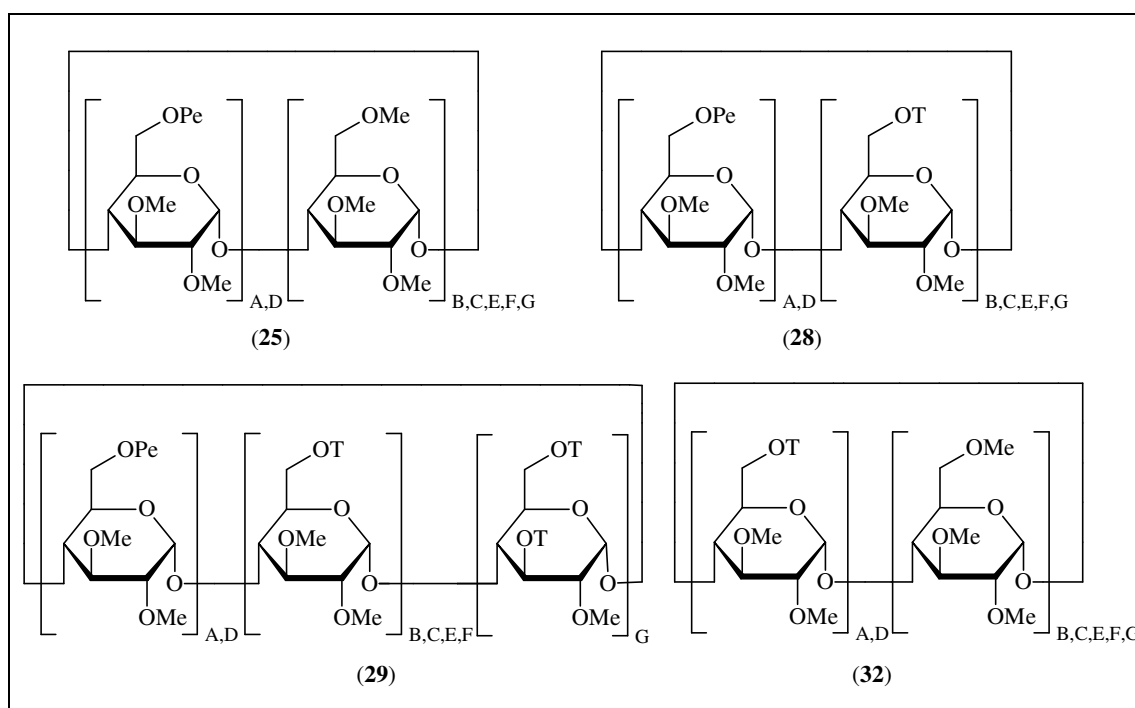


Abb. 122: Bifunktionalisierte Cyclodextrinderivate

$6^A,6^D$ -Pe-2,3,6-Me- β -CD (**25**) und $6^A,6^D$ -TBDMS-2,3,6-Me- β -CD (**32**) waren ebenfalls für die enantioselektive Gaschromatographie geeignet und zeigten besonders hohe Enantioselektivitäten für 2-Hydroxy- und 2-Halogencarbonsäuren. An $6^A,6^D$ -TBDMS-2,3,6-Me- β -CD (**32**) waren die Trennungen von *trans*-Heptachlorepoxyd und *trans*-Chlordan möglich, die an der in Position 6 vollständig silylierten Phase 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD nicht gelangen. $6^A,6^D$ -TBDMS-2,3,6-Me- β -CD (**32**) zeigte außerdem den Effekt der Enantiomerisierung der Trägerschen Base in der stationären Phase^[262]. An dieser Phase war, verglichen mit 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD, die Trennung von Metaxalon stark verbessert. An

$6^A,6^D$ -Pe-6*-TBDMS-2,3-Me- β -CD (**28**) gelangen die Trennungen einiger Alkohole und Carbonsäurederivate mit guten Ergebnissen. Die zusätzliche TBDMS-Gruppe in Position 3' von $6^A,6^D$ -Pe-3' ,6*-TBDMS-2,3*-Me- β -CD (**29**) führte dagegen zu einem fast vollständigen Verlust der Enantioselektivität. Hier konnte lediglich bei den Trennungen von Campher und Menthon eine erhöhte Enantioselektivität festgestellt werden, die an $6^A,6^D$ -Pe-6*-TBDMS-2,3-Me- β -CD (**28**) nicht gelingen.

Die Substituenten der primären Seite hatten einen direkten Einfluss auf die Weite der sekundären Seite, die für die chirale Erkennung von Enantiomeren von entscheidender Bedeutung war. Die dargestellten bifunktionalisierten Derivate wiesen im Vergleich zu 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD eine erweiterte Öffnung auf, woraus verschlechterte Enantioselektivitäten resultierten. Die Pentylsubstituenten in der primären Seite an $6^A,6^D$ -Pe-2,3,6*-Me- β -CD (**25**) führten aufgrund ihres geringeren Volumens im Vergleich zu den TBDMS-Gruppen an $6^A,6^D$ -TBDMS-2,3,6*-Me- β -CD (**32**) zu einer erweiterten Öffnung an der sekundären Seite. Diese war an $6^A,6^D$ -Pe-6*-TBDMS-2,3-Me- β -CD (**28**) im Vergleich zu 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD nur wenig erweitert und zeigte eine nur wenig verschlechterte Enantioselektivität. Die Erweiterung der sekundären Seite könnte zu einer verschlechterten Wechselwirkung zwischen den Enantiomeren und dem Cyclodextrintorus führen. Die verschlechterte Enantioselektivität resultiert vermutlich aus den größeren Abständen zwischen Enantiomer und Cyclodextrintorus.

Zur Monofunktionalisierung von 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD in Position 3' wurde einfach übersilyliertes 2' ,6-TBDMS- β -CD (**33**) unter basischen Bedingungen mit Methyljodid umgesetzt, wobei unter Silylwanderung von der Position 2' nach 3' das umgelagerte 3' ,6-TBDMS-2,3*-Me- β -CD (**34**) zugänglich wurde. Nach vollständiger Desilylierung und erneuter Silylierung der primären Hydroxygruppen wurde 3'-OH-6-TBDMS-2,3*-Me- β -CD (**36**) erhalten, das in Position 3' eine freie Hydroxygruppe aufwies. Die Alkylierung mit Pentyljodid bzw. die Acylierung mit Essigsäureanhydrid ergab das in Position 3' pentylsubstituierte 3'-Pe-6-TBDMS-2,3*-Me- β -CD (**37**) bzw. acetylierte 3'-Ac-6-TBDMS-2,3*-Me- β -CD (**38**)^[248]. Die Methylierung von 2' ,6-TBDMS- β -CD (**33**) unter schwach basischen Bedingungen mit Trifluormethansulfonsäuremethylester und 2,6-Di-*tert*-butylpyridin in Dichlormethan^[247] führte zu 2' ,6-TBDMS-2*,3-Me- β -CD (**41**). Die Desilylierung und erneute Einführung der TBDMS-Gruppe in Position 6 ergab 2'-OH-6-TBDMS-2*,3-Me- β -CD (**43**), mit einer freien Hydroxygruppe in Position 2' . Die Alkylierung mit Pentyljodid bzw. die Acylierung mit Essigsäureanhydrid lieferte das in Position 2'

pentylierte 2'-Pe-6-TBDMS-2*,3-Me- β -CD (**44**) bzw. acetylierte 2'-Ac-6-TBDMS-2*,3-Me- β -CD (**45**) (Abb. 123).

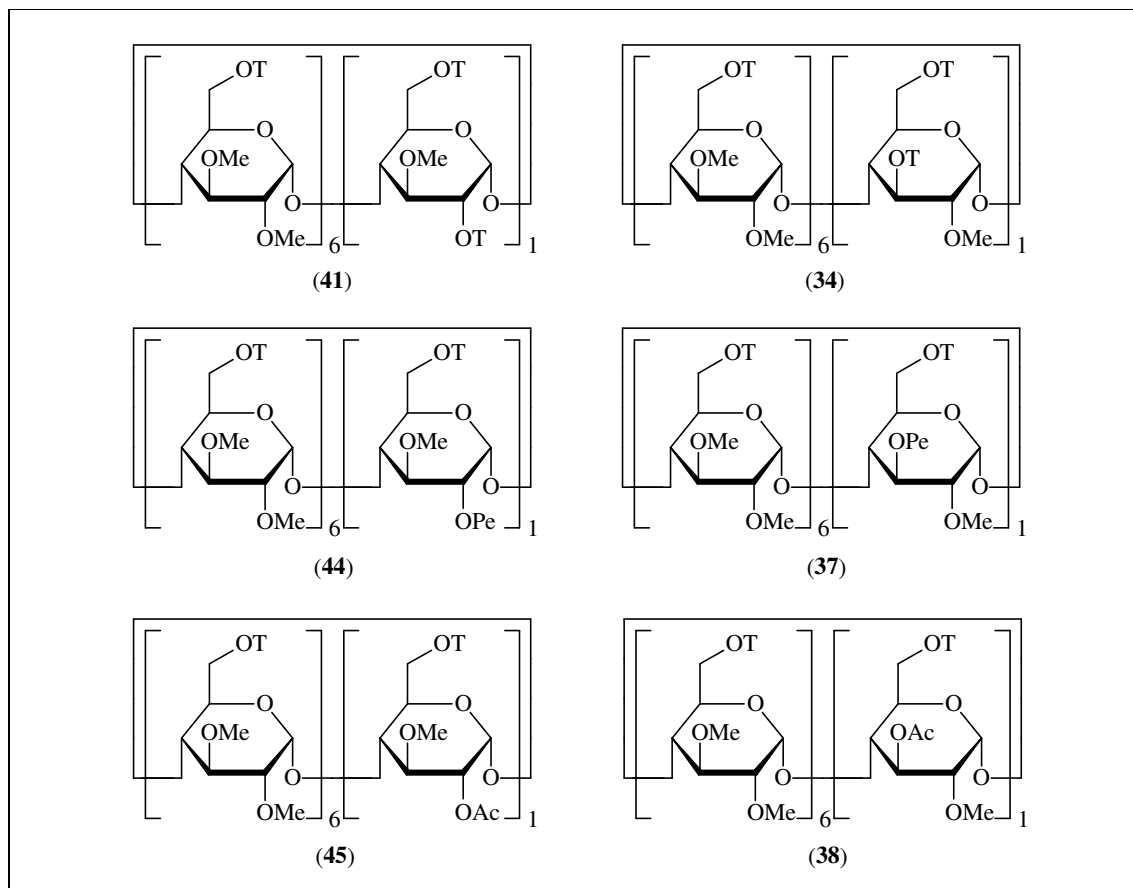


Abb. 123: Monofunktionalisierte Derivate von 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD

Die Monofunktionalisierung von 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD in Position 2 und 3 mit TBDMS-Gruppen führte bei beiden synthetisierten Derivaten zu einem Verlust der Enantioselektivität, wobei der Enantioselektivitätsverlust bei der in Position 2 silylierten Phase stärker ausfiel, so dass hier kaum Trennungen möglich waren. 3'-Pe-6-TBDMS-2,3*-Me- β -CD (**37**) und 2'-Pe-6-TBDMS-2*,3-Me- β -CD (**44**) wiesen dagegen eine vergleichbare Enantioselektivität auf wie 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD. 3'-Ac-6-TBDMS-2,3*-Me- β -CD (**38**) zeigte sowohl im Vergleich zu 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD als auch zu 6-TBDMS-2,3-Ac- β -CD eine erhöhte Enantioselektivität, wie die Trennungen der γ -Lactone und α -HCH zeigten. Auch Trennungen von 4-Methyl-1-phenyl-1,3-pentandiol und *trans*-Chlordan waren möglich, die weder an 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD noch an 6-TBDMS-2,3-Ac- β -CD gelangen. Dabei konnten in 3'-Ac-6-TBDMS-2,3*-Me- β -CD (**38**) die positiven Eigenschaften von 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD und

6-TBDMS-2,3-Ac- β -CD vereinigt werden. Die Trennungen von Bromocyclen, Oxychlordan, α -Damascon, β -Elemen, Hexobarbital und Gluthetimid an 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD waren an 6-TBDMS-2,3-Ac- β -CD nicht möglich. Bei der Trennung von α -Ionon konnte die gleiche Elutionsfolge an 3'-Ac-6-TBDMS-2,3*-Me- β -CD (**38**) und 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD festgestellt werden, während sich an 6-TBDMS-2,3-Ac- β -CD die Elutionsfolge umkehrte. Die Trennungen von Linalylacetat, Citronellal und Phenylalanin zeigten dagegen den Beitrag zur Enantioselektivität von 6-TBDMS-2,3-Ac- β -CD. Diese Enantiomere konnten an 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD nicht getrennt werden. 2'-Ac-6-TBDMS-2*,3-Me- β -CD (**45**) und eine 1:1-Mischung aus 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD und 6-TBDMS-2,3-Ac- β -CD zeigten meist deutliche Verluste an Enantioselektivität.

Die 3'-Monofunktionalisierungen hatten im Vergleich zu denen in 2'-Position einen überwiegend positiven Einfluss auf die Enantioselektivität. Die flexiblen Pentylsubstituenten zeigten die geringsten Unterschiede im enantioselektiven Verhalten und haben vermutlich die gleiche Ausrichtung im Raum. Sterische und elektrosterische Effekte führten zu einer unterschiedlichen Ausrichtung der TBDMS- und Acetylreste in 3'- bzw. 2'-Position. Während die TBDMS-Gruppe in Position 2 den Zugang zum Cyclodextrinhohlraum versperrte, war der *tert*-Butylrest der 3'-TBDMS-Gruppe mehr nach außen gerichtet. Die Inklusion von Enantiomeren war dadurch zwar möglich, aber im Vergleich zu 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD verschlechtert. Die Carbonylfunktion des 3'-Acetylrestes steht direkt an der Öffnung der sekundären Seite und führte zu einer erhöhten Enantioselektivität. In 2'-Position war die Carbonylfunktion des Acetylrestes dagegen nach außen gerichtet. Der Methylrest stand somit über der Öffnung der sekundären Seite und behinderte die Inklusion von Enantiomeren.

Die Monofunktionalisierung von permethyliertem β -Cyclodextrin mit einem Pentyl- bzw. Acetyl-Rest wurde über zwei unterschiedliche Wege erreicht. Die Darstellung von 3'-Pe-2,3*,6-Me- β -CD (**40**) erfolgte über 3'-Pe-6-TBDMS-2,3*-Me- β -CD (**37**) als Ausgangsverbindung. Nach Desilylierung und anschließender Methylierung der primären Hydroxygruppen konnte das Produkt erhalten werden. Die Darstellung von 3'-Ac-2,3*,6-Me- β -CD (**56**) erfolgte dagegen über 2,6-Me- β -CD (**49**), das durch Reaktion mit *tert*-Butyldimethylsilyltrifluormethansulfonat und 2,6-Lutidin in Dichlormethan^[249] in Position 3 zu 3'-TBDMS-2,6-Me- β -CD (**50**) monofunktionalisiert werden konnte. Anschließend erfolgte eine Methylierung und Desilylierung, so dass permethyliertes 3'-OH-2,3*,6-Me- β -CD (**55**) mit einer freien Hydroxygruppe in Position 3' erhalten wurde. Die Acylierung mit Essigsäureanhydrid ergab 3'-Ac-2,3*,6-Me- β -CD (**56**) (Abb. 124).

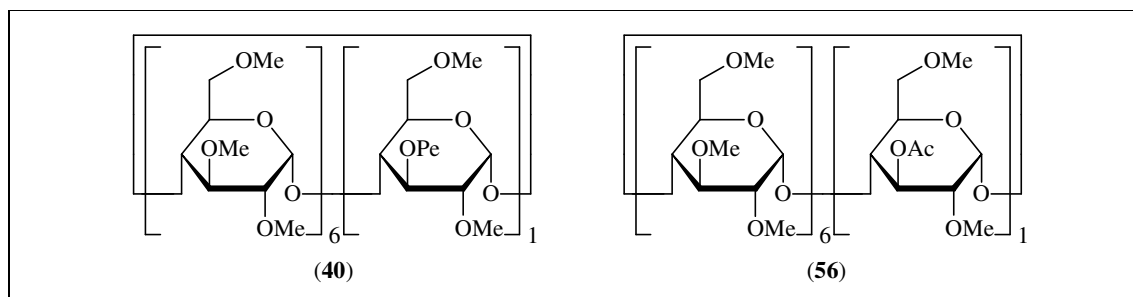


Abb. 124: Monofunktionalisierte Derivate von 2,3,6-Me- β -CD

3'-Pe-2,3*,6-Me- β -CD (**40**) und 3'-Ac-2,3*,6-Me- β -CD (**56**) waren ebenfalls für Enantiomerentrennungen geeignet. Dabei zeigte sich, dass 3'-Pe-2,3*,6-Me- β -CD (**40**) für die Trennungen der unpolaren Agrochemikalien, Alkohole und Phenylcarbonsäuren besser geeignet war als 3'-Ac-2,3*,6-Me- β -CD (**56**), welches dagegen gegenüber den polaren Aminosäuren, Aminen und 2-Hydroxycarbonsäuren eine höhere Enantioselektivität zeigte.

Die Pentylierung von 2',6-TBDMS- β -CD (**33**) führte zu dem ebenfalls umgelagerten 3',6-TBDMS-2,3*-Pe- β -CD (**46**). Nach Desilylierung und vollständiger Methylierung mit Methyljodid wurde 3',6-Me-2,3*-Pe- β -CD (**48**) erhalten. Zur Monofunktionalisierung von 2,6-Me-3-Pe- β -CD in Position 3' wurden die sechs freien Hydroxygruppen in 3-TBDMS-2,6-Me- β -CD (**50**) mit Pentyljodid alkyliert. Nach Abspaltung der einzelnen TBDMS-Gruppe in Position 3' wurde 3-OH-2,6-Me-3-Pe- β -CD (**52**) erhalten, deren freie Hydroxygruppe in Position 3' mit Essigsäureanhydrid zu 3'-Ac-2,6-Me-3-Pe- β -CD (**53**) verestert werden konnte. Die Monofunktionalisierung der Derivate von 3-Bc-2,6-Pe- γ -CD (Lipodex E[®]) erfolgte über das in Position 2 und 6 persubstituierte 2,6-Pe- γ -CD (**57**) und sollte zu drei unterschiedlichen Analoga führen. Durch Pentylierung einer einzelnen Hydroxygruppen in Position 3' und anschließender Veresterung mit Buttersäure und Buttersäureanhydrid wurde 3*-Bc-2,3',6-Pe- γ -CD (**59**) erhalten. Die Silylierung einer einzelnen Hydroxygruppe in Position 3' zu 3'-TBDMS-2,6-Pe- γ -CD (**60**) gelang mit *tert*-Butyldimethylsilyltrifluormethansulfonat und 2,6-Lutidin in Dichlormethan^[249]. Die Acylierung der freien Hydroxygruppen zu 3'-TBDMS-3*-Bc-2,6-Pe- γ -CD (**61**) konnte mit Buttersäureanhydrid und DMAP als Katalysator erfolgreich durchgeführt werden. Die anschließende Desilylierung zu 3'-OH-3*-Bc-2,6-Pe- γ -CD (**62**) ermöglichte dann die Acylierung mit Essigsäureanhydrid und DMAP zu 3'-Ac-3*-Bc-2,6-Pe- γ -CD (**63**). Nach Silylierung der primären Hydroxygruppen in nativem γ -Cyclodextrin und regioselektiver Pentylsubstitution der C-2-Hydroxygruppen konnte 6-TBDMS-2-Pe- γ -CD (**64**) erhalten werden. Die Desilylierung und regioselektive Methylierung der primären

Hydroxygruppen führte schließlich zu 6-Me-2-Pe- γ -CD (**66**), mit dem durch Reaktion mit *tert*-Butyldimethylsilyltrifluormethansulfonat und 2,6-Lutidin in Dichlormethan^[249] erfolgreich eine Monofunktionalisierung in Position 3 vorgenommen wurde. Die Pentylierung der Position 3 und Desilylierung führte dann zu 3'-OH-6-Me-2,3*-Pe- γ -CD (**69**), das mit Essigsäureanhydrid zu 3'-Ac-6-Me-2,3*-Pe- γ -CD (**70**) verestert wurde (**Abb. 125**).

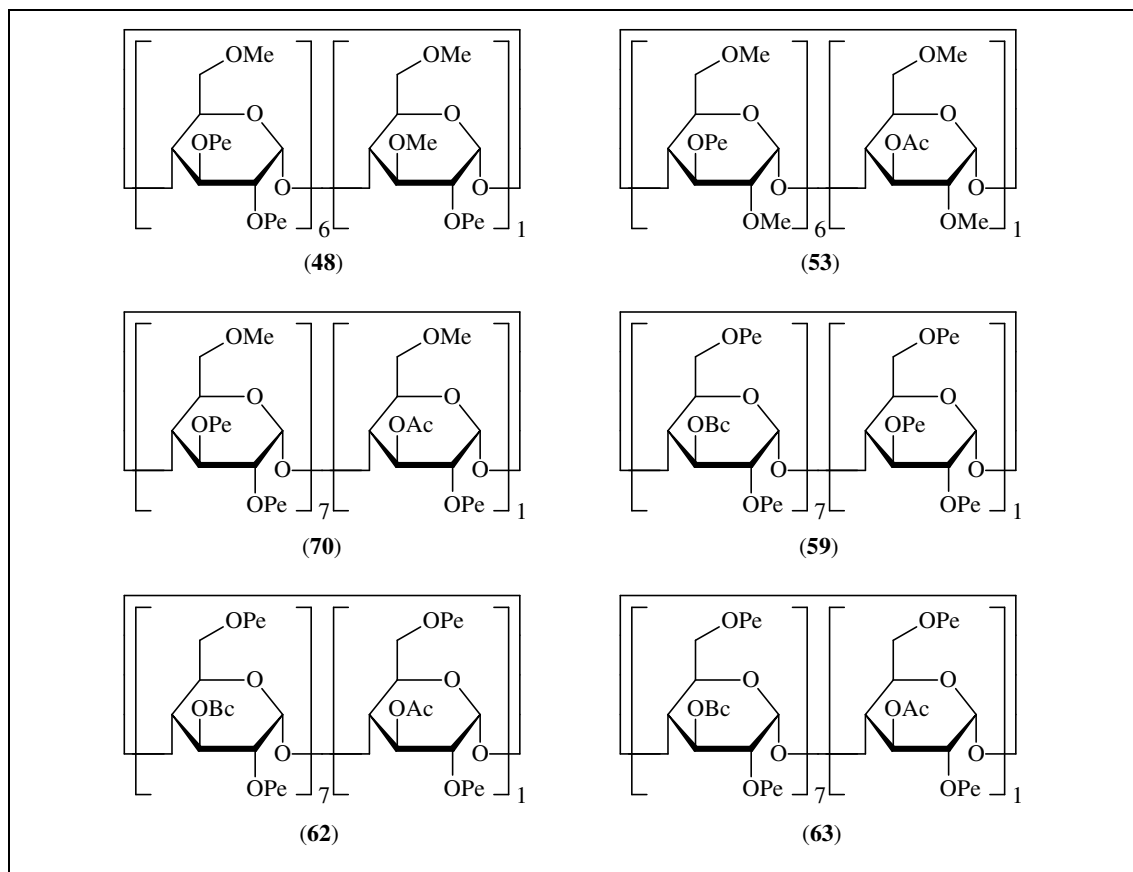


Abb. 125: Monofunktionalisierte Derivate von 6-Me-2,3-Pe- β -CD, 2,6-Me-3-Pe- β -CD, Lipodex E und 6-Me-2,3-Pe- γ -CD

3'-Me-2,3*-Pe- β -CD (**48**), 3'-Ac-3*-Pe-2,6-Me- β -CD (**53**) und 3'-Ac-6-Me-2,3*-Pe- γ -CD (**70**) waren als chirale stationäre Phasen geeignet. Allerdings zeigte sich gegenüber den Mutterphasen ein deutlicher Selektivitätsverlust. Lediglich die Trennungen der 2-Hydroxycarbonsäuren waren an 3'-Ac-3*-Pe-2,6-Me- β -CD (**53**) und 3'-Ac-3*-Pe-2,6-Me- β -CD (**53**) mit ähnlicher Qualität möglich.

Auch 3*-Bc-2,3'-Pe- γ -CD (**59**), 3'-OH-3*-Bc-2,6-Pe- γ -CD (**62**) und 3'-Ac-3*-Bc-2,6-Pe- γ -CD (**63**) zeigten enantioselektive Eigenschaften. Diese Cyclodextrinderivate zeigten im Vergleich zu Lipodex E[®] jedoch Unterschiede. Während die Trennungen an 3*-Bc-2,3'-Pe-

γ -CD (**59**) kaum beeinflusst wurden, waren die Trennungen an 3'-Ac-3*-Bc-2,6-Pe- γ -CD (**63**) häufig verschlechtert. Teilweise war ein vollständiger Verlust der Enantioselektivität zu beobachten. 3*-Bc-2,3' ,Pe- γ -CD (**59**) ergab gegenüber Alkoholen und Halogen-Carbonsäuren eine verbesserte und bei Aminosäuren eine kaum veränderte Enantioselektivität. An 3'-OH-3*-Bc-2,6-Pe- γ -CD (**62**) war die Enantioselektivität ebenfalls in Einzelfällen erhöht. So gelangen hier bessere Trennungen von 2-Hydroxyisohexansäure, -isopentansäure, Bromocyclen, Methyprylon und Mecoprop, während die Aminosäuren schlechter getrennt wurden.

Die 3'-Monofunktionalisierungen führten zu einer veränderten Verteilung der restlichen C-2- und C-3-Substituenten an der Öffnung der sekundären Seite. Diese ungleichmäßige Verteilung könnte aufgrund der wirkenden Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte zu einer Verengung der sekundären Seite führen. Dadurch wurde die Inklusion und Diskriminierung von Enantiomeren gestört. Fehlte dagegen ein Substituent oder war ein längerer Substituent eingebaut, erschien die Verteilung der Substituenten um die Öffnung der sekundären Seite wieder gleichmäßiger. Die Enantioselektivität war weniger stark verändert.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die chirale Erkennung von Enantiomeren hauptsächlich durch Inklusion in den Cyclodextrinhohlraum über die sekundäre Seite erfolgt. Eine Adsorption auf der äußeren Oberfläche des Cyclodextringerüsts spielte nur eine untergeordnete Rolle. Für die Diskriminierung von Enantiomeren war neben einer Konformationsänderung auch die Weite der sekundären Seite von entscheidender Bedeutung. Unterschiedliche Substitutionen in der primären Seite führten zu einer veränderten Enantioselektivität und bestätigten den Einfluss dieser Substituenten auf die Weite der sekundären Seite. Die Substituenten der Positionen 2 und 3 hatten unterschiedliche Einflüsse auf den Trennmechanismus. Monofunktionalisierungen zeigten, dass eine chirale Trennung durch 3'-Substituenten im Vergleich zu 2'-Substituenten positiv beeinflusst werden konnte. Sterische Effekte hatten dabei Einfluss auf die Orientierung der C-3- und C-2-Substituenten im Raum. Wurde durch die Monofunktionalisierung die Anordnung der restlichen Substituenten an der sekundären Seite gestört, konnte ein Enantioselektivitätsverlust beobachtet werden.

Außerdem wurde mit 3'-Ac-6-TBDMS-2,3*-Me- β -CD (**38**) eine stationäre Phase hergestellt, in der die Trenneigenschaften von 6-TBDMS-2,3-Me- β -CD und 6-TBDMS-2,3-Ac- β -CD vereinigt werden konnten. Zusätzlich zeigten sich bei unterschiedlichen Stoffklassen stark verbesserte und ganz neue enantioselektive Eigenschaften.