

CHROM. 6787

STATIONÄRE PHASEN MIT $\equiv\text{Si-N}=\text{}$ BINDUNG FÜR DIE FLÜSSIGKEITSCROMATOGRAPHIE

OTTO-ERNST BRUST, IMRICH SEBASTIAN und ISTVÁN HALÁSZ

Fachrichtung Physikalische Chemie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (B.R.D.)

SUMMARY

$\equiv\text{Si-N}=\text{}$ bonded stationary phases for liquid chromatography

The preparation of $\equiv\text{Si-N}=\text{}$ bonded stationary phases for high-pressure liquid chromatography on the surface of silica with a specific surface area of 370 m²/g is described. The organic part of the stationary phase has a monomeric structure. In order to "modify" the selectivity to a required value, one or more functional groups, such as -COOH, -SO₃H, -NH₂, -CN or -NO₂, are introduced into the aliphatic chain. The spatial requirement of the organic "bristles" varies between 55 and 400 Å².

Peak broadening, capacity ratios and mass transfer terms were determined in the linear velocity range 0.5-10 cm/sec with *n*-heptane, methanol and water as eluents. The change in the relative retention as a function of the eluent and of the functional groups is discussed.

EINLEITUNG

Die Verwendung poröser anorganischer Adsorbentien (z.B. Silicagel) zur Durchführung von Trennungen in der Flüssigkeitschromatographie (FC) ist bekannt; wegen ihrer hohen Aktivität sind diese jedoch manchmal nur begrenzt hierfür geeignet. Der manchmal erwünschte, jedoch oft störende Einfluss der sauren Silanolgruppen des Silicagels lässt sich durch Modifizierung der Oberfläche mit organischen Reagenzien verringern bzw. beseitigen. Dabei sind zwei grundsätzliche Methoden zu unterscheiden:

- (1) Belegung der Oberfläche des Silicagels mit flüssigen stationären Phasen;
- (2) Umsetzung der sauren Silanolgruppen mit geeigneten organischen Reagenzien unter Erhalt chemisch gebundener Phasen, wobei die gesamte -OH-Gruppe oder nur das Wasserstoffatom substituiert werden kann.

Derartige Methoden und die chromatographischen Untersuchungen der resultierenden Phasen wurden in der Literatur eingehend beschrieben. Während z.B. durch Veresterung mit primären Alkoholen für die Gaschromatographie (GC) geeignete stationäre Phasen, ausgezeichnet durch schnellen Massentransport etc., zugänglich sind, genügen diese weniger gut den Anforderungen der schnellen FC¹, da derartige stationäre Phasen hydrolyseempfindlich sind.

Damit die stationären Phasen für die FC geeignete Sorptionseigenschaften aufweisen ist es meistens erforderlich, Moleküle mit funktionellen Gruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, etc.) an die Oberfläche des Trägers chemisch zu binden; die resultierende chemische Bindung sollte hydrolysestabil sein. Zu diesem Zweck wurden die organischen Moleküle mit Hilfe von $\equiv\text{Si}-\text{N}=\text{}$ Bindung mit der Silicagelunterlage gekoppelt. Versuche, die Oberfläche poröser Adsorbentien unter Ausbildung der $\equiv\text{Si}-\text{N}=\text{}$ Bindung zu modifizieren, sind in der Literatur beschrieben^{2,3}. So gelang es Deuel *et al.*⁴ Montmorillonit, ein Alumosilicat, nach dessen Chlorierung mit Äthylen-diamin umzusetzen. Das so erhaltene Produkt und Montmorillonit selbst sind als stationäre Phasen für die Chromatographie wegen ihrer ungünstigen mechanischen Eigenschaften völlig ungeeignet. Über die Anwendung stationärer Phasen mit $\equiv\text{Si}-\text{N}=\text{}$ Bindung wurde schon kurz berichtet⁵.

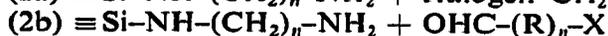
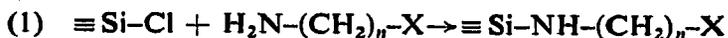
Im folgenden sollen die Probleme der Auswahl, Herstellung und chromatographischer Anwendung derartiger Phasen in Einzelheiten beschrieben werden. Um die Präparation der stationären Phasen zu vereinfachen, wurde mit einer in der FC ungewöhnlich grossen Siebfraktion (56–90 μm) des Silicagels gearbeitet.

EXPERIMENTELLES

Herstellung der stationären Phasen

Da die direkte Umsetzung von Aminen mit Silanolgruppen nicht gelingt, müssen die Silanolgruppen mit Thionylchlorid in $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ -Gruppen übergeführt werden. Diese können danach in einem Reaktionsschritt, gegebenenfalls in Gegenwart organischer Lösungsmittel, mit aliphatischen Aminen —oder deren durch funktionelle Gruppen substituierte Derivate— umgesetzt werden. Die funktionellen Gruppen sollten in diesen Verbindungen möglichst in ω -Stellung zur Aminogruppe angeordnet sein, da somit eine mögliche nachteilige Beeinflussung der $\equiv\text{Si}-\text{N}=\text{}$ Bindung durch die vorliegenden funktionellen Gruppen vermieden werden kann. Ausserdem sind endständige funktionelle Gruppen im Hinblick auf die Anwendung der resultierenden stationären Phasen in der Chromatographie günstiger, da die Wechselwirkung der Probemoleküle mit jenen Gruppen erleichtert und die Wechselwirkung mit den Silanolgruppen des Festkörpers zurückgedrängt wird.

Modifiziert man die Silicageloberfläche mit Diaminen, so ist es möglich die endständigen Aminogruppen der bereits an die Oberfläche gebundenen Diaminmoleküle mit geeigneten Verbindungen, z.B. substituierten Alkyl-, Aralkylhalogeniden sowie Aldehyden und Ketonen nach aus der organischen Chemie bekannten Methoden umzusetzen. Die Reaktionsbedingungen müssen jedoch so gewählt werden, dass die bereits geknüpfte $\equiv\text{Si}-\text{N}=\text{}$ Bindung nicht angegriffen wird. Um die Selektivität der stationären Phasen in weitem Rahmen zu variieren, können folglich zwei grundsätzliche Darstellungsmethoden unterschieden werden:



wobei $n = 1, 2, 3, \dots$, $\text{X} = \text{z.B. CH}_3, \text{NH}_2, \text{COOH}$, etc. und $\text{R} = \text{z.B. CH}_2, \text{C}_6\text{H}_4$, etc.

Für alle durchgeführten Umsetzungen gilt die Voraussetzung, dass keine Quer-

vernetzungen zwischen den an die Oberfläche gebundenen Molekülen eintreten, sondern dass sie unter Erhalt monomerer oberflächenständiger Gruppen ablaufen. Bifunktionelle Reaktionen primärer Amine mit $\equiv\text{Si-Cl}$ -Gruppen der Oberfläche sollten aus sterischen Gründen auszuschliessen sein.

Vorbereitung des Silicagels. Als anorganischer Träger wurde Silicagel mit einer spezifischen Oberfläche von $370\text{ m}^2/\text{g}$, einem Gesamtporenvolumen von 0.74 ml/g und mit einem mittleren Porendurchmesser von 80 \AA verwendet.

Die Umsetzungen an der Silicageloberfläche konnten nicht ohne Vorbehandlung des Trägers vorgenommen werden, da die Silanolgruppen teilweise durch Fremdionen blockiert sind. Nach Aussieben der Fraktion von $56\text{--}90\text{ }\mu\text{m}$ wurde das Silicagel ca. 2 Std. mit 2 N HCl gekocht, danach säurefrei gewaschen und bei 200° ca. 12 Std. getrocknet.

Chlorierung der Silicageloberfläche. Die Silanolgruppen der Silicageloberfläche wurden mit jeweils frisch über Leinöl destilliertem Thionylchlorid unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit unter Bildung hydrolyseempfindlicher $\equiv\text{Si-Cl}$ -Gruppen umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 7 Std. wurde das unumgesetzte Thionylchlorid und der wesentlichste Anteil der Reaktionsprodukte (SO_2 und HCl) im Vakuum (0.1 Torr) bei ca. $160\text{--}180^\circ$ entfernt. Durch Analyse wurden $1.76\text{ mval Cl}^-/\text{g SiO}_2$ bestimmt.

Reaktionen der $\equiv\text{Si-Cl}$ -Gruppen mit Aminen. Als Lösungsmittel für die Umsetzung der $\equiv\text{Si-Cl}$ -Gruppen mit Aminen und Aminoderivaten sind solche geeignet, die keine Reaktionen mit diesen Gruppen eingehen; folglich sind z.B. Wasser, Alkohole, etc. auszuschliessen. Die Wahl der für die Umsetzung geeigneten Lösungsmittel, z.B. Äther, Dimethylsulfoxyd, Dioxan, etc. richtet sich nach der Löslichkeit der Reaktionskomponenten. Bei flüssigen Aminen erübrigt sich im allgemeinen die Verwendung eines Lösungsmittels.

Die Umsetzungen werden normalerweise bei Temperaturen zwischen 60 und 100° durchgeführt, oder aber bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels, sofern diese 120° nicht übersteigt. Die Reaktionsdauer beträgt ca. $8\text{--}10$ Std. Alle Reaktionen müssen unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit durchgeführt werden, da die $\equiv\text{Si-Cl}$ -Gruppen äusserst hydrolyseempfindlich sind. Nach der Umsetzung behandelt man das Gemisch mit Alkohol und Alkohol-Wasser, um einerseits die nicht umgesetzten Reaktionskomponenten, andererseits die bei diesen Umsetzungen aus freiwerdendem Chlorwasserstoff und überschüssigen Aminen gebildeten Ammoniumsalze zu entfernen. Die unumgesetzten $\equiv\text{Si-Cl}$ -Gruppen werden gleichzeitig zu Silanolgruppen hydrolysiert. Nach Extraktion der stationären Phasen oder Waschen mit Äther trocknet man die Phasen im Vakuum (ca. 0.1 Torr) und bei ca. 80° .

Die stationären Phasen, die aus der Umsetzung der $\equiv\text{Si-Cl}$ -Gruppen mit Alkylendiaminen resultieren lassen sich, wie bereits erwähnt, weiter modifizieren, indem endständige Aminogruppen mit geeigneten Reagenzien z.B. durch funktionelle Gruppen substituierte Alkyl-, Arylhalogenide umgesetzt werden. Diese Verbindungen werden im allgemeinen im Überschuss zugegeben, bzw. in einem der bereits angegebenen Lösungsmittel (Äther, Dioxan etc.) gelöst. Die Reaktionszeiten betragen ca. $6\text{--}10$ Std., die Phasen werden in der bereits beschriebenen Weise nachbehandelt.

Die qualitative und quantitative Bestimmung der an die Oberfläche gebundenen Aminoderivate ist erschwert, da die aus der organischen Chemie bekannten

Nachweisreaktionen funktioneller Gruppen bzw. ultraviolett- und infrarot-spektroskopische Methoden nicht ohne weiteres auf die Oberfläche übertragbar sind. Ausser den C- und N-Werten der Elementaranalyse erhält man einen weiteren Anhaltspunkt bezüglich des quantitativen Verlaufs der Modifizierungen, indem man mit den Phasen die Methylrotadsorption durchführt. Während das unmodifizierte Silicagel eine tiefrote Färbung aufweist⁶, tritt nach der Modifizierung mit Aminen eine abweichende Farbintensität bzw. ein Farbumschlag nach Gelb in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad und Art der an die Aminokomponente gebundenen funktionellen Gruppe auf.

Die Hydrolysestabilität der Phasen. Die Hydrolysestabilität der Phasen wurde über einen längeren Zeitraum (10–14 Tage) mit Wasser bzw. Pufferlösungen verschiedener pH-Werte oder mit HCl und NaOH unterschiedlicher Normalität untersucht. Nach der Behandlung mit Wasser und Pufferlösungen (pH 5–7) konnte keine Veränderung der oberflächenständigen Moleküle oder deren Ablösung von der Oberfläche und damit Spaltung der $\equiv\text{Si}-\text{N}=\text{}$ Bindung festgestellt werden. Erst bei pH-Werten unter 4 kann mit Hilfe der Methylrotadsorption und der Elementaranalyseergebnisse auf die Spaltung der $\equiv\text{Si}-\text{N}=\text{}$ Bindung bzw. eine Einwirkung auf die funktionellen Gruppen innerhalb der Moleküle geschlossen werden. Durch Alkalien, Säuren bzw. Pufferlösungen (unter pH 3 und über pH 8) tritt eine vollständige Abspaltung der oberflächenständigen Moleküle ein. Phasen, die aus der Umsetzung von oberflächenständigen Äthylendiaminmolekülen und Carbonylverbindungen resultieren, können ohnehin nicht diesen Bedingungen, wegen der Empfindlichkeit Schiffscher Basen gegen saure Medien, ausgesetzt werden.

Elementaranalyse und Platzbedarf. In Tabelle I sind die auf oben skizzierten Wege dargestellten Bürsten zusammengefasst. Neben den aus der Elementaranalyse erhaltenen Prozentgehalten an Kohlenstoff und Stickstoff ist jeweils der aus Mittelwerten der Analyse errechnete Platzbedarf der einzelnen Borsten angegeben. Für Silicagel wurde ein Wert von 5 -OH-Gruppen/100 Å² angenommen⁹, d.h. es ergibt sich ein Platzbedarf von 20 Å². Bei den Berechnungen wurde angenommen, dass die spezifische Oberfläche des Kieselgels von 370 m²/g für die chemische Umsetzung als homogen zu betrachten ist. Die letzte Annahme stellte eine sehr grobe Näherung dar, insbesondere mit zunehmender Grösse der chemisch an die Oberfläche zu bindenden Komponenten, da der mittlere Porenradius nur 80 Å beträgt. Dadurch kann die chemische Reaktionsgeschwindigkeit und der Umsetzungsgrad wesentlich herabgesetzt werden. Die Umsetzung der $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ -Gruppen mit aromatischen und sekundären aliphatischen Aminen verlief sehr unzureichend. Diese Phasen wurden nicht weiter in die Untersuchungen einbezogen. Beim Vergleich der Daten in Tabelle I für die oberflächenständigen Gruppierungen zeigt sich deutlich die unterschiedliche Reaktivität der $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ -Gruppen gegenüber Aminen in Abhängigkeit von deren Konstitution bei jeweils konstanten Reaktionsbedingungen. Dies lässt sich aus sterischen Gründen und mit der unterschiedlichen Basizität der eingesetzten Amine erklären. Mit Äthylendiamin reagierte der grösste Prozentsatz der vorhandenen $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ -Gruppen (63%).

Obwohl die Zweitumsetzungen der chemisch gebundenen Diaminmolekülen mit Aldehyden und Ketonen zu den Azomethinen unter schonendsten Bedingungen durchgeführt wurden, entstanden bei der Folgereaktion wieder neue Silanolgruppen. Das Reaktionsprodukt zeigte nach der Zweitreaktion wieder Methylrotadsorption. Analoges wurde bei den Alkylierungsreaktionen beobachtet.

TABELLE I

STATIONÄRE PHASEN MIT $\equiv\text{Si-N}=\text{BINDUNG}$

| Stationäre phase | %C | %N | Moleküle /100 Å^2 | Platzbedarf (Å^2) |
|---|------|------|-------------------------------|---------------------------------|
| $\equiv\text{Si-OH}$ | — | — | 5.0 | 20 |
| $\equiv\text{Si-Cl}$ | — | — | 2.85 | 36 |
| $\equiv\text{Si-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ | 1.5 | 0.4 | 0.6 | 178 |
| $\equiv\text{Si-N(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3)_2$ | 0.6 | 0.1 | 0.13 | 740 |
| $\equiv\text{Si-NH-C}_{18}\text{H}_{37}$ | 6.85 | 1.2 | 1.0 | 102 |
| $\equiv\text{Si-NH-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ | 0.95 | 0.1 | 0.13 | 740 |
| $\equiv\text{Si-NH-(CH}_2)_6\text{-NH}_2$ | 2.8 | 1.1 | 0.65 | 158 |
| $\equiv\text{Si-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ | 3.1 | 2.6 | 1.8 | 55 |
| $\equiv\text{Si-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ | 1.0 | 0.3 | 0.52 | 194 |
| $\equiv\text{Si-NH-(CH}_2)_3\text{-COOH}$ | 1.6 | 1.45 | 1.1 | 90 |
| $\equiv\text{Si-NH-(CH}_2)_{10}\text{-COOH}$ | 3.5 | 0.3 | 0.4 | 255 |
| $\equiv\text{Si-N(CH}_3\text{)-(CH}_2)_2\text{-C}\equiv\text{N}$ | 4.8 | 1.9 | 1.4 | 74 |
| $\equiv\text{Si-NH-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}(p)$ | 0.6 | 0.05 | 0.13 | 740 |
| $\equiv\text{Si-NH-(CH}_2)_6\text{-N}=\text{C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ | 3.1 | 1.4 | 0.6 | 168 |
| $\equiv\text{Si-NH-(CH}_2)_2\text{-N}=\text{C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ | 1.7 | 0.3 | 0.25 | 390 |
| $\equiv\text{Si-NH-(CH}_2)_2\text{-N}=\text{CH-C}_6\text{H}_5$ | 2.0 | 0.8 | 0.4 | 263 |
| $\equiv\text{Si-NH-(CH}_2)_2\text{-N}=\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2(p)$ | 3.35 | 1.75 | 0.6 | 168 |
| $\equiv\text{Si-NH-(CH}_2)_2\text{-N}=\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{N}(p)$ | 2.5 | 0.9 | 0.35 | 285 |
| $\equiv\text{Si-NH-(CH}_2)_2\text{-N}=\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}(p)$ | 2.3 | 0.5 | 0.3 | 336 |
| $\equiv\text{Si-NH-(CH}_2)_2\text{-N}=\text{CH-C}_5\text{H}_4\text{N}$ | 4.3 | 2.2 | 0.8 | 128 |
| $\equiv\text{Si-NH-(CH}_2)_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ | 1.7 | 0.3 | 0.3 | 352 |
| $\equiv\text{Si-NH-(CH}_2)_2\text{-NH-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{N}(p)$ | 0.8 | 0.5 | 0.15 | 616 |
| $\equiv\text{Si-NH-(CH}_2)_2\text{-NH-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2(p)$ | 8.6 | 1.8 | 1.0 | 100 |

Chromatographische Messungen

Die dargestellten stationären Phasen wurden durch FC untersucht. Um den Einfluss der mobilen Phasen auf die Messergebnisse zu untersuchen, wurden Eluenten unterschiedlicher Polarität (*n*-Heptan, Methanol, Wasser) verwendet. Bestimmt wurden Kapazitätsverhältnisse (k' -Werte), die relativen Retentionen, die relative Peakverbreiterung (h -Werte), h vs. u -Kurven und daraus die Massentransportgeschwindigkeit charakterisierenden C-Terme der Van Deemter Gleichung; die Analysengeschwindigkeiten wurden durch die Bodenzahl/sec-Werte (n/t -Werte) bestimmt.

Apparatur. Die FC Messungen wurden mit einer in ihrem Aufbau und ihrer Funktion in der Literatur beschriebenen im Eigenbau hergestellten Apparatur¹⁰ durchgeführt. Die Detektion der mit Probendosierspritzen (Gesamtvolumen 10 μl) der Fa. Hamilton, Whittier, Calif., U.S.A., auf die Kolonne aufgegebenen Komponenten erfolgte durch ein Differentialrefraktometer der Fa. Waters Ass., Framingham, Mass., U.S.A., Typ R 4, mit einem Zellenvolumen von 10 μl .

Zur Förderung der mobilen Phase durch das FC Gerät diente eine dreiköpfige Kolbenmembranpumpe (Fa. Orlita KG, Giessen, Typ M 3 S 4/4).

Packung der Kolonnen. Als Kolonnenmaterial dienten Kupferrohre mit einem Innendurchmesser von 2 mm und 50 cm Länge. Die Kolonnen wurden trocken mit der stationären Phase (Siebfraktion 56–90 μm) gepackt, nach in der GC gebräuchlichen Methoden¹¹. Vor jeder Messreihe wurden die auf einen Radius von 8 cm ge-

wendelten Kolonnen mit dem jeweiligen Eluenten konditioniert. Für alle Kolonnen wurde eine spezifische Permeabilität $K = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ bestimmt.

Chromatographische Parameter. Die Sorptionseigenschaften der oberflächenständigen Gruppen sowie die kinetischen Daten der stationären Phasen wurden mit Proben unterschiedlicher chemischer Konstitution bzw. Polarität für das unveränderte und das modifizierte Silicagel bestimmt und verglichen. Die Wahl der Probestoffen richtete sich nach der Polarität der mobilen Phase. Die Probenmengen wurden so gewählt, dass keine Einflüsse auf die k' - und h -Werte feststellbar waren; sie betragen *ca.* $50 \mu\text{g}$ pro Komponente. Aus den gleichen Gründen galten für die Messungen aller Kolonnen hinsichtlich Messtemperatur ($23\text{--}25^\circ$) und Geschwindigkeitsbereich ($u = 1.8\text{--}1.9 \text{ cm/sec}$) vergleichbare Bedingungen.

Als Inertsubstanzen dienten für die Messungen mit *n*-Heptan, *n*-Pentan; für Methanol, *n*-Heptan; und für Wasser, Deuteriumoxid.

DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

Bandenverbreiterung

Die Teilchengröße der stationären Phasen war mit $56\text{--}90 \mu\text{m}$ ungewöhnlich

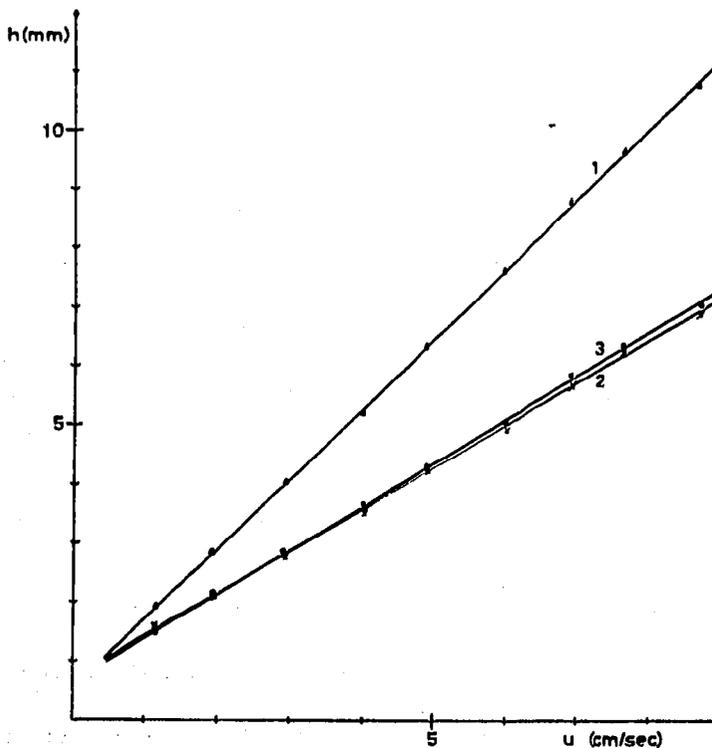


Fig. 1. h vs. u -Kurven bei 25° . Stationäre Phase, Silicagel/ $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$; Eluent, *n*-Heptan; Proben, 1 = Aldrin, 2 = Anisol, 3 = *p*-Nitrotoluol; L , 50 cm; I.D., 2 mm; $K \sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$; Siebfraction, $56\text{--}90 \mu\text{m}$; Detektor, Differentialrefraktometer; Probenmenge, $\sim 50 \mu\text{g}$ /Komponente.

gross für die Hochdruck-FC. Daran gemessen sind die h vs. u -Kurven mit n -Heptan als Eluenten aussergewöhnlich günstig.

In Fig. 1 sind die h vs. u -Kurven für Aldrin mit einem k' -Wert von 0.41, für Anisol ($k' = 1.56$) und für p -Nitrotoluol ($k' = 4.9$) im Geschwindigkeitsbereich von 0.5–10 cm/sec dargestellt. In diesem Bereich ist die Kurve in guter Näherung mit der vereinfachten Formel $h = A + C u$ zu beschreiben. Die für die Massentransportgeschwindigkeit charakteristischen C-Terme betragen 70 msec für die zuletzt austretenden Komponenten und 116 msec für Aldrin. Es ist für diese und viele andere Messungen charakteristisch, dass mit zunehmender Molmasse bzw. Polarität der Probesubstanzen die C-Werte zunehmen, während die A-Terme annähernd konstant bleiben. Der in Fig. 1 gezeigte Verlauf der h vs. u -Kurven ist dem an chemisch unmodifiziertem Silicagel mit derselben Siebfraktion ähnlich.

Verwendet man an Stelle n -Heptan als Eluent Methanol, so bleiben die h bzw. C-Werte annähernd unverändert. Arbeitet man mit Wasser als Eluent, so nehmen die h bzw. C-Werte mit einem Faktor bis zu 3 zu, unabhängig davon, ob man als stationäre Phase chemisch modifiziertes oder "nacktes" Silicagel verwendet.

Analysengeschwindigkeit

Mit den vorher beschriebenen stationären Phasen wurden 1–12 theoretische Böden/sec erzeugt. Diese Werte zeigen neben der zu erwartenden Abhängigkeit vom Kapazitätsverhältnis auch einen Einfluss des Systems stationäre Phase (chemisch modifiziert)/mobile Phase und von der Molmasse und Polarität der Probe.

Relative Retentionen

Die meisten der dargestellten stationären Phasen hatten polaren Charakter. Wie zu erwarten, ergaben sich die interessantesten Anwendungsmöglichkeiten mit dem apolaren n -Heptan-Eluenten.

TABELLE II

RELATIVE RETENTIONEN BEI 25° MIT n -HEPTAN ALS ELUENT

Bezugssubstanz: Anthracen.

| Stationäre Phase | α | | | k' |
|--|----------|--------|------------------|-----------|
| | Aldrin | Anisol | p -Nitrotoluol | Anthracen |
| Silicagel | 0.33 | 1.81 | 5.1 | 1.41 |
| $\equiv\text{Si-NH}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$ | 0.36 | 0.86 | 3.2 | 0.84 |
| $\equiv\text{Si-NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ | 0.35 | 0.78 | 2.83 | 1.8 |
| $\equiv\text{Si-NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ | 0.32 | 1.2 | 3.77 | 1.3 |
| $\equiv\text{Si-N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$ | 0.28 | 0.69 | 1.84 | 2.4 |
| $\equiv\text{Si-NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2(p)$ | 0.25 | 1.04 | 3.15 | 1.63 |
| $\equiv\text{Si-NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2(p)$ | 0.18 | 0.34 | 1.46 | 3.64 |

In Tabelle II sind die relativen Retentionen bezogen auf Anthracen für drei Probesubstanzen aufgeführt. Um die Kapazitätsverhältnisse der einzelnen Komponenten errechnen zu können, ist in der letzten Spalte das Kapazitätsverhältnis für Anthracen angegeben. Zu Vergleichszwecken sind in der ersten Zeile die Werte für das unmodifizierte Silicagel aufgeführt. Aus Tabelle II ist zu ersehen, dass man die

relativen Retentionen mit der hier beschriebenen chemischen Modifizierung wesentlich beeinflussen kann. Der Einfluss der chemischen Konstitution der organischen "Borsten" auf die relativen Retentionen kann mit beiden letzten Phasen in der Tabelle II demonstriert werden. Die Änderung der relativen Retentionen an diesen Phasen ist besonders deutlich. Der einzige Unterschied zwischen beiden "Borsten" besteht darin, dass eine stationäre Phase eine Azomethin-Gruppierung in der Mitte der Kette aufweist, während die andere stationäre Phase über eine sekundäre Aminogruppe verfügt. Zweifelsohne ist der Einfluss der funktionellen Gruppen in ω -Stellung der "Borsten" (betrachtet von der Silicageloberfläche) gross; "funktionelle Gruppen" in der Mitte der Kette können die relativen Retentionen ebenfalls beeinflussen. Beide Phasen unterscheiden sich allerdings auch im Bedeckungsgrad der Oberfläche mit organischen Resten, so dass durch Einflüsse des Trägermaterials die relativen Retentionen ebenfalls verändert werden können. Die Unterschiede sind bei diesen Phasen jedoch minimal, so dass ein Vergleich des Einflusses des gebundenen organischen Restes möglich erscheint.

In Fig. 2 sind die relativen Retentionen bezogen auf Anthracen für 14 Kompo-

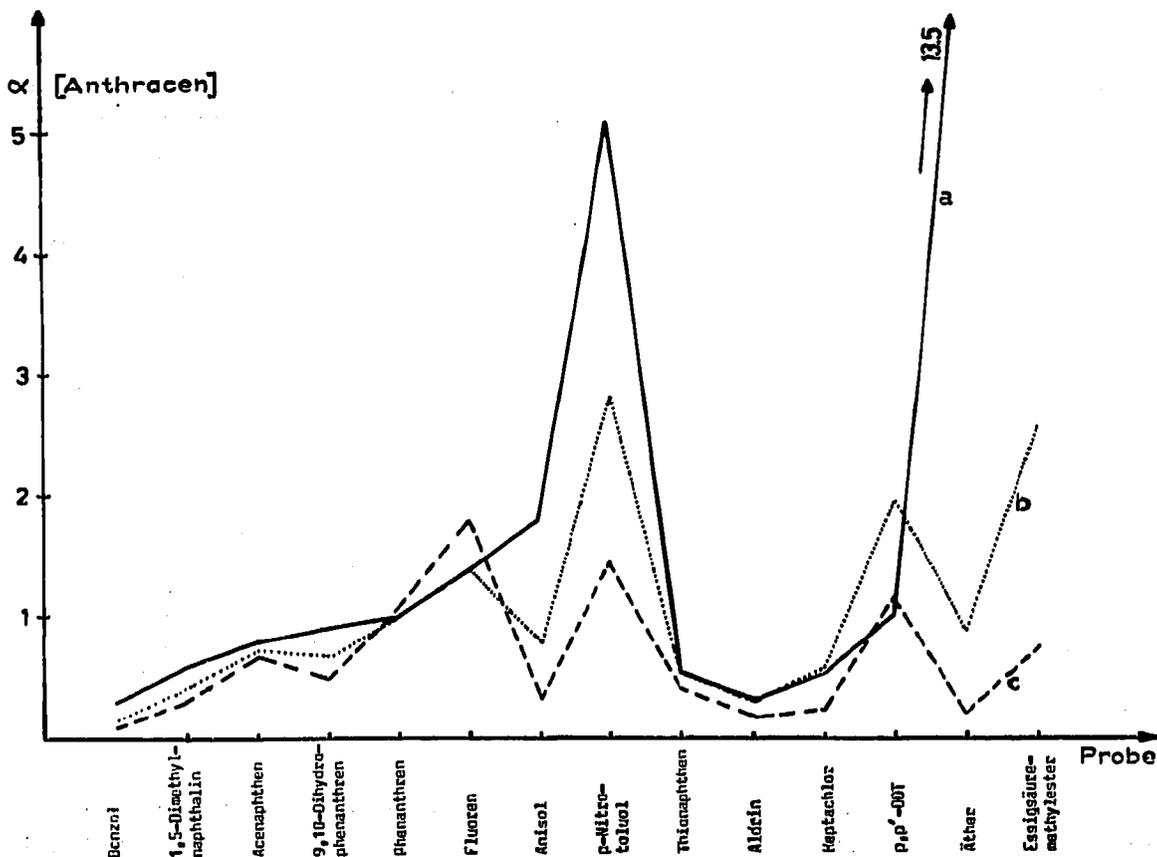


Fig. 2. Relative Retentionen (α) für verschiedene Komponenten. Bezugssubstanz, Anthracen; Temperatur, 25°; Eluent, *n*-Heptan; Stationäre Phasen, a, "nacktes" Silicagel; b, \equiv Si-NH-(CH₂)₂-NH₂; c, \equiv Si-NH-(CH₂)₂-NH-CH₂-C₆H₄-NO₂(*p*).

nenten für Silicagel und zwei weitere chemisch modifizierte Phasen mit *n*-Heptan als mobiler Phase bei Zimmertemperatur dargestellt, um die in Tabelle II dargestellten Prinzipien zu erweitern. Insbesondere soll auf die Selektivität der Phase mit Nitrogruppen in *p*-Stellung am Ende der "Borsten" gegenüber substituierten Aromaten als Probesubstanzen hingewiesen werden. Diese Selektivität ist nicht überraschend, da am Kieselgel, das mit aromatischen Nitroverbindungen belegt wurde, ähnliche Selektivitätsveränderungen beobachtet wurden¹². Es ist bemerkenswert, dass diese Eigenschaften ohne besondere Schwierigkeiten auf chemisch gebundene Phasen übertragen werden konnten.

In Tabelle III sind die relativen Retentionen an Si-N-Bürsten mit Wasser als

TABELLE III

RELATIVE RETENTIONEN BEI 25° MIT WASSER ALS ELUENT

Bezugssubstanz: γ -Aminobuttersäure.

| Stationäre Phase | α | | | | | k' |
|--|-------------------|------|--------|-----------------|--------|----------------------------|
| | <i>n</i> -Butanol | DÄG* | EMEt** | β -Alanin | Betain | γ -Aminobuttersäure |
| Silicagel | 0.47 | 0.37 | 0.49 | 1.68 | 2.26 | 0.54 |
| $\equiv\text{Si-NH}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$ | 2.92 | 0.83 | 1.56 | 0.63 | 3.9 | 0.24 |
| $\equiv\text{Si-NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ | 1.04 | 0.71 | 0.93 | 3.57 | 3.4 | 0.28 |
| $\equiv\text{Si-NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ | 1.23 | 0.73 | 1.18 | 2.27 | 3.63 | 0.22 |
| $\equiv\text{Si-N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$ | 1.53 | 0.71 | 1.47 | 1.18 | 4.0 | 0.17 |
| $\equiv\text{Si-NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}(p)$ | 1.76 | 1.18 | 1.65 | 0.76 | 5.53 | 0.17 |
| $\equiv\text{Si-NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2(p)$ | 2.26 | 0.96 | 1.74 | 1.22 | 4.77 | 0.23 |

* DÄG = Diäthylenglycol.

** EMEt = Essigsäuremethylester.

Eluenten aufgeführt. Die Kapazitätsverhältnisse der einzelnen Komponenten sind hier, wie zu erwarten, wesentlich niedriger als mit dem *n*-Heptan als mobile Phase, da die polaren Gruppen der stationären Phasen durch Wasser weitgehend blockiert werden. Wie zu erwarten, tritt dieser Effekt am stärksten bei "nacktem" Silicagel und am schwächsten bei der Phase mit dem Octadecylrest auf. Unter Beachtung dieser Beschränkung ist es bemerkenswert, dass man auch hier mit der chemischen Modifizierung der Oberfläche die relativen Retentionen weitgehend variieren kann und dem Trennproblem angepasste stationäre Phasen hergestellt werden können. Die Phase mit dem Octadecylrest ist hydrophob und ist für die "reversed-phase" Chromatographie geeignet. Mit Methanol als Eluent waren die Kapazitätsverhältnisse der meisten Probesubstanzen aussergewöhnlich niedrig; deswegen sollen sie auch hier nicht diskutiert werden.

An den oben beschriebenen stationären Phasen werden zur Zeit mit kleinen Teilchengrößen (8–10 μm) und dem Trennproblem angepassten Eluentengemischen analytische Anwendungen durchgeführt.

DANK

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 52 (Analytik, Saarbrücken) aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Weiterhin gilt unser Dank Herrn Prof. Dr. H. Kelker und den Farbwerken Hoechst AG für die organischen Elementaranalysen und Herrn Dr. Kl. de Haas für die Messung der spezifischen Oberflächen.

SYMBOLVERZEICHNIS

$h = (L/16)(w/t_R)^2$ = relative Peakverbreiterung;

$K = u\eta L/\Delta p$ = Permeabilität;

$k' = \frac{t_R}{t_0} - 1$ = Kapazitätsverhältnis;

$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1}$ = relative Retention.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Darstellung stationärer Phasen für die Flüssigkeitschromatographie mit $\equiv\text{Si-N}=\text{}$ Bindung an Silicagel mit einer spezifischen Oberfläche von $370 \text{ m}^2/\text{g}$ beschrieben. Die organischen Moleküle der stationären Phasen weisen monomere Struktur auf. Um die Selektivität günstig zu beeinflussen, sind an die aliphatische Kette eine oder mehrere funktionelle Gruppen, wie z.B. $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$ und $-\text{NO}_2$, gebunden. Der Platzbedarf der organischen "Borsten" beträgt zwischen 55 und 400 \AA^2 .

Bandenverbreiterung, Kapazitätsverhältnisse, Massentransportterme wurden in einem Geschwindigkeitsbereich von $0.5\text{--}10 \text{ cm/sec}$ mit *n*-Heptan, Methanol und Wasser als Eluenten bestimmt. Die Änderung der relativen Retentionen als eine Funktion des Eluenten und der funktionellen Gruppen ist diskutiert.

LITERATUR

- 1 I. Halász und I. Sebastian, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 464.
- 2 H. Wistuba, *Dissertation*, Universität Heidelberg, Heidelberg, 1967.
- 3 M. Folman, *Trans. Faraday Soc.*, 57 (1961) 1000.
- 4 H. Deuel, G. Huber und R. Iberg, *Helv. Chim. Acta*, 33 (1950) 1229.
- 5 I. Sebastian, O.-E. Brust und I. Halász, in S. G. Perry (Editor), *Gas Chromatography 1972*, Applied Science Publ., Barking, 1973, p. 281.
- 6 R. K. Iler, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1955, S. 238ff.
- 7 O.-E. Brust, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1972.
- 8 I. Sebastian, O.-E. Brust und I. Halász, Patentanmeldung, *Sorptionmittel für die Chromatographie*, B.R.D., 1972.
- 9 M. Uihlein, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1971, S. 38.
- 10 G. Deininger und I. Halász, *J. Chromatogr. Sci.*, 60 (1971) 65.
- 11 F. H. Huyten, W. van Beersum und G. W. A. Rijnders, in R. P. W. Scott (Editor), *Gas Chromatography 1960*, Edinburgh, Butterworths, London, 1960, S. 224.
- 12 B. L. Karger, M. Martin, J. Loheac und G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 496.