

CHROM. 7715

NEUARTIGE KATIONENAUSTAUSCHER AUF KIESELGELBASIS

I. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

NORBERT WEIGAND, IMRICH SEBESTIAN und ISTVÁN HALÁSZ

Angewandte Physikalische Chemie, Universität Saarbrücken (B.R.D.)

SUMMARY

New types of cation exchanger based on silica gel. I. Preparation and properties

The preparation and the properties of cation exchangers based on silica gel chemically modified with alkyl groups ("brushes" with $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ bond) are described. A maximum exchange capacity with a minimum cleavage of the $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ bond was achieved after sulfochloration by a gas-solid reaction. The exchange capacity depends on the specific surface of the silica gel carrier (250 $\mu\text{equiv./g}$ with 300 m^2/g).

The cation exchangers are stable against high pressure, and neither swell nor shrink. The bed volume is independent of the pH value and the ionic strength is independent of the eluent. The exchangers are stable in the pH range 0-8; their temperature stability is excellent.

EINLEITUNG

Die in der Säulenchromatographie verwendeten Ionenaustauscher mit organischer Matrix sind u.a. wegen ihrer relativ geringen Druckstabilität und ihrem Quellverhalten in Abhängigkeit von der Eluentenzusammensetzung für die Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) nur bedingt einsetzbar. Daher wurden für die HPLC druckstabile Ionenaustauscher entwickelt, bei denen auf einem inkompressiblen und nicht porösen Kern (Glaskugel) eine dünne Schicht eines organischen Ionenaustauschers aufgebracht wurde (pellicular ion exchanger)¹⁻³. Trotz ihrer niedrigen Kapazität (ca. 10 $\mu\text{equiv.}$) gelangen mit derartigen Austauschern vor allem auf dem Gebiet der Nucleinsäuren eine Vielzahl von Trennungen innerhalb weniger Minuten (zur Übersicht vgl. Lit. 4). Auch bei den anderen, teilweise handelsüblichen, Ionenaustauschern, die alle auf Dünnschichtkügelchen (z.B. auf Zipax, Corasil, u.a.) aufgebracht bzw. chemisch verankert sind, ist die Kapazität nicht oder nur unwesentlich grösser.

In der HPLC wird hauptsächlich Kieselgel als Adsorbens oder als Träger für die stationäre Phase verwendet. Werden Siebfraktionen mit kleinen Teilchendurchmessern verwendet, so erhält man Trennsäulen mit ausgezeichneter Trennleistung und hohen möglichen Analysengeschwindigkeiten. Zum anderen bietet gerade das Kiesel-

gel die Möglichkeit, durch einfache Reaktionen an der Oberfläche organische Moleküle mit verschiedenen funktionellen Gruppen chemisch zu verankern⁵⁻⁷. Die guten chromatographischen Trenneigenschaften und die mechanische Stabilität des Kieselgels bleiben bei derartigen Reaktionen erhalten, während die Selektivität auf Grund der neu eingeführten funktionellen Gruppen verändert wird. Wegen der hohen spezifischen Oberfläche von Kieselgel ist zu erwarten, dass die Zahl der eingeführten funktionellen Gruppen, d.h. die Ionenaustauschkapazität, relative gross sein wird.

Für die Darstellung von Ionenaustauschern ist allerdings die Verankerung von organischen Resten über $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ Bindungen erforderlich. Die Ionenaustauschgruppen werden nachträglich in die auf dem Kieselgel verankerten organischen Reste eingeführt. Am einfachsten ist die Sulfonierung von Arylgruppen, die auf dem Kieselgel über $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ Bindung verankert sind. Derartige Ionenaustauscher wurden bereits mehrfach beschrieben⁸⁻¹¹. Bei der Sulfonierung derartiger mit Aromaten bedeckter Kieselgele scheint jedoch immer ein nicht zu vernachlässigender Anteil der $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ Bindungen an der Oberfläche gespalten zu werden, so dass neben den gewünschten stark sauren Sulfogruppen auch die schwach sauren Silanolgruppen am Ionenaustausch beteiligt sind.

Nachdem die $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ Bindung zu aliphatischen organischen Resten stabiler ist als zu aromatischen Gruppen¹², wurde versucht auf Kieselgeloberflächen, die mit aliphatischen Resten bedeckt waren, Kationenaustauschergruppen (Sulfogruppen) mittels in Substanz bekannter Reaktionen der organischen Chemie einzuführen. Dabei wurde die Sulfonierungsreaktion sowohl in Richtung maximalem Sulfonierungsgrad als auch in Richtung minimalster $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ Spaltung optimiert. Durch Veränderung der Eigenschaften des Ausgangsträgermaterials konnte die Kapazität der synthetisierten Austauscher variiert werden.

EXPERIMENTELLES

In Tabelle I sind die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Kieselgele (Merck, Darmstadt, B.R.D.) zusammengefasst.

TABELLE I

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER VERWENDETEN KIESELGELE (MERCK)*

Kieselgel	Poren-Durchmesser (\AA)	Spezifische Oberfläche (m^2/g)	Porenvolumen (ml/g)	Teilchengrösse, d_p (μm)
SI 100	100	300	1.0	36-40
SI 100	100	350	1.0	10
SI 200	180-200	150	0.7	40-63
SI 500	500	35	0.9	10
SI 1000	1000	10	0.75	10

* Die physikalischen Daten wurden den Datenblättern der Firma Merck entnommen.

Silanisierungsreaktion

Die handelsüblichen Kieselgele wurden mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen und bei 200° getrocknet. Die

Umsetzung des gereinigten Kieselgels mit den Chloralkylsilanen erfolgte in siedendem Toluol. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Toluol, Methanol, Methanol-Wasser (1:1), Wasser, Methanol und Äther in der hier angegebenen Reihenfolge gewaschen und anschliessend bei 110° im Vakuum getrocknet. Zeigte das Produkt infolge nicht umgesetzter Silanolgruppen noch Methylrotadsorption¹³, so wurde so lange mit Hexamethyldisilazan bzw. Bis(trimethylsilyl)acetamid nachsilanisiert bis der Test negativ ausfiel.

Sulfonierung

Sulfurylchlorid. Das silanisierte Kieselgel (25 ml) wurde mit 20 ml Sulfurylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen zur Reaktion gebracht. Neben der Temperatur wurde auch die Reaktionsdauer variiert.

Chlorsulfonierung. Zur Chlorsulfonierung mit Chlor und Schwefeldioxid wurde ein drehbar gelagertes Glasrohr (13 cm Durchmesser, 25 cm lang) verwendet. Um eine gute Durchmischung der Probe während der Chlorsulfonierung zu gewährleisten, wurde das Reaktionsgefäss in einem 2-Sekundenrhythmus jeweils um 270° hin und her gedreht. Innerhalb des Reaktionsgefässes befand sich eine wassergekühlte 100 W UV-Lampe (Typ TQ 150; Heraeus). Eine im Reaktionsgefäss befindliche Kühlschleife erlaubte die Thermostatisierung auch auf Temperaturen unterhalb Raumtemperatur. Die Gase wurden über H₂SO₄ getrocknet und anschliessend auf 0° abgekühlt. Bei einem Gesamtgasstrom von 5–10 ml/min war das SO₂:Cl₂-Verhältnis auf etwa 3:2 eingestellt.

Bestimmung der Austauschkapazität

1 g des trockenen Austauschers in der H⁺-Form wurde mit 50 ml 5% KCl-Lösung versetzt. Nach einigen Minuten wurde die Lösung abgesaugt und die freigesetzte Menge HCl mit 0.1 N NaOH Lösung bestimmt. Bei direkter Titration des Austauschers wurden die gleichen Kapazitätswerte ermittelt.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Übertragung der aus der klassischen organischen Chemie bekannten Reaktionen auf an der Oberfläche von Kieselgel gebundenen Silane gestaltet sich schwierig. Vor allem bei den Substitutionsreaktionen von Bromalkylsilanen mit Sulfit, Bisulfit und Sulfiden mit nachfolgender Oxydation zu Sulfogruppen war die erzielte Austauschkapazität gering, während die Spaltung der ≡Si-C≡ Bindung auch unter den hier relativ milden Bedingungen nicht unerheblich war.

In Tabelle II sind die durchgeführten Substitutionsreaktionen mit den verwendeten Bedingungen sowie der erreichten Austauschkapazität zusammengestellt. In der letzten Spalte ist der Anteil der ≡Si-C≡ Spaltung angegeben, wie er aus den Werten der C,H-Analyse vor und nach der Reaktion errechnet wurde. (Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Aussagekraft der C,H-Analyse im Falle der Bestimmung von Kohlenstoff auf Kieselgeloberfläche nur beschränkte Gültigkeit hat, da der relative Fehler der C,H-Analyse in diesen Fällen gross ist!)

Die höchste Austauschkapazität, die auf diese Art erzielt wurde, lag bei 100 $\mu\text{equiv./g}$ (spezifische Oberfläche des Silikagels: 150 m²/g), wenn ein Alkylmercaptan

TABELLE II

DARSTELLUNGSMETHODEN DER KATIONENAUSTAUSCHER DURCH SUBSTITUTIONSREAKTIONEN

Träger SI 200.

Funktionelle Gruppe am Kieselgel	Reaktionspartner	Reaktionsbedingungen*	Austauschkapazität (equiv./g)	≡Si-C≡ Spaltung (%)
Si-C ₄ Br	NaHSO ₃	DMSO/24 h/60°	0	40
Si-C ₄ Br	Na ₂ SO ₃	DMSO/24 h/60°	0	30
Si-C ₄ Br	(NH ₄) ₂ SO ₃	Autoklav/4 h/150°	66	40
		Autoklav/10 h/150°	65	65
Si-C ₄ Br	NaHS	Abs. Äthanol/24 h/55°	—	—
Si-C ₄ SH	H ₂ O ₂ /Eisessig	2 h/25°	20	25
		3 h/25°	54	30
		15 h/25°	103	50
		1 h/70°	64	40
	20% HNO ₃	3 h/25°	15	40

* DMSO = Dimethylsulfoxid.

(gebunden auf der Oberfläche) mit H₂O₂ in Eisessig oxydiert wurde. Dabei wurde allerdings etwa die Hälfte der vorhandenen ≡Si-C≡ Bindungen gespalten.

Einen besseren Umsetzungsgrad erhielt man durch Sulfochlorierung mit Sulfurylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff und anschliessender Hydrolyse mit Natriumsulfidlösung (pH 8). Konstante Werte der Austauschkapazität wurden bereits nach einer Reaktionsdauer von 2 h erzielt. Bei einer Reaktionstemperatur von 10° war die erzielte Kapazität im Endprodukt höher als bei höheren Temperaturen (bis 55°). Bei einem Kieselgel mit einer spezifischen Oberfläche von 370 m²/g und Butylgruppen an der Oberfläche wurde eine maximale Austauschkapazität von 260 μequiv./g erhalten. Waren an der Oberfläche Octadecylgruppen gebunden, so wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen eine Austauschkapazität von 360 μequiv./g erzielt. Derartige Austauscher mit "C₁₈-Bürsten" sind allerdings für flüssigchromatographische Zwecke weniger geeignet, da die Oberfläche trotz der eingeführten Sulfonsäuregruppen immer noch hydrophob ist. Ausserdem schien die Diffusion der Probenmoleküle in die Poren behindert zu sein, was sich durch weit schlechtere *h*-Werte als bei den "Butylbürsten" mit gleicher Korngrössenverteilung bemerkbar machte. Für die flüssigchromatographischen Untersuchungen wurden daher ausschliesslich Austauscher mit *n*-Butylgruppen verwendet.

Die höchsten Austauschkapazitäten bei vergleichbar geringer ≡Si-C≡ Spaltung wurden jedoch bei der Sulfochlorierung mit SO₂/Cl₂ in einer Gas-Festkörper-Reaktion erhalten. Die erzielte Austauschkapazität war abhängig von der Leistung der Bestrahlungslampe. Mit der 100 W-Lampe wurde eine um etwa 20% höhere Austauschkapazität erzielt als mit einer 8 W-Lampe. Bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur (0-5°) war die erreichte Austauschkapazität ebenfalls grösser (ca. 30%) als bei 20°.

In Tabelle III sind die Austauschkapazitäten der mittels Gasphasen-Sulfochlorierung synthetisierten Kationenaustauscher mit den verschiedenen Kieselgelträgern zusammengestellt.

TABELLE III

EIGENSCHAFTEN DER KATIONENAUSTAUSCHER, HERGESTELLT MIT GASPHASEN-SULFOCHLORIERUNG

Kieselgel	Korngrösse, d_p (μm)	Oberflächenkonzentration ($\mu\text{Mol}/\text{m}^2$)		Austausch- kapazität ($\mu\text{equiv.}/\text{g}$)	Sulfonierungsgrad
		Vor Sulfonierung	Nach Sulfonierung		
SI 100	10	4.86	3.16	254	0.23
SI 100	36-40	4.26	3.18	230	0.24
SI 200	40-63	6.93	4.85	120	0.165
SI 500	10	13.10	8.05	43	0.153
SI 1000	10	13.0	11.4	18.5	0.11

Der Ionenaustauscher auf SI 100 hat etwa die doppelte Austauschkapazität als der auf SI 200, was in etwa den Verhältnissen der spezifischen Oberflächen entspricht. Die erzielte Austauschkapazität ist unabhängig von der Teilchengrösse, gleiches Ausgangsmaterial vorausgesetzt, was für die heterogene Oberflächenreaktion unter UV-Bestrahlung nicht vorauszusetzen war. Erstaunlich hoch ist die Oberflächenkonzentration der organischen Reste an den weitporigen Kieselgelen. Bei dem insgesamt sehr niedrigen Gesamtkohlenstoffwert (*ca.* 2%) führen geringfügige Verschiebungen der C-Analyse zu grossen Änderungen der Oberflächenkonzentrationswerte. Derartige Werte sind daher nur bedingt verwendbar und nur qualitativ zu betrachten.

Die Austauschkapazität dagegen kann sehr exakt gemessen werden. Da der Sulfonierungsgrad bei den weitporigen Kieselgelen trotz des hohen C-Gehaltes, im Gegensatz zu den Erwartungen, nur etwa halb so gross ist wie beim relativ engporigen SI 100, deutet dies auf einen Fehler entweder der C-Analyse oder der Oberflächenbestimmung hin.

Der Sulfonierungsgrad zeigt an, dass maximal nur jeder fünfte Butylrest eine Sulfogruppe enthält. Weder durch Verlängerung der Reaktionszeit, noch durch Variation des Schwefeldioxid/Chlor-Verhältnisses konnte diese Austauschkapazität erhöht werden. Als optimale Versuchsbedingungen erwiesen sich: SO_2/Cl_2 -Verhältnis 3:2; Temperatur $+5^\circ$; Lampenleistung 100 W bei 90 Min Reaktionsdauer.

Eigenschaften der Kationenaustauscher

Die Austauschkapazität der Ionenaustauscher, bestimmt nach der Verseifung der Sulfochloride mit Natriumsulfidlösung, nimmt mit jedem Regenerierungszyklus ab. Erst nach mehr als fünfzehn Beladungs- und Regenerationszyklen wird immer die gleiche Austauschkapazität bestimmt. (Nur diese konstanten Werte wurden in den Tabellen als Austauschkapazität angegeben). Ähnliches wird von Arylsulfonsäureaustauscher auf Kieselgelbasis berichtet¹¹ und auf physikalisch adsorbierte Organosiloxane mit sauren Gruppen zurückgeführt, die bei den Zyklen langsam ausgewaschen werden. Es ist denkbar, dass derartige Produkte bei der Photoreaktion in unserem Falle auch entstehen. Auch Säure, die in sehr engen Poren des Kieselgels festgehalten wird und nur sehr langsam herausdiffundieren kann, mag für den anfänglichen Abfall der titrimetrisch bestimmten Austauschkapazität verantwortlich sein.

Fig. 1 zeigt eine potentiometrische Titrationskurve eines Kationenaustauschers mit *n*-Butylgruppen auf SI 100, der eine konstante Austauschkapazität von 250 $\mu\text{equiv./g}$ hatte. Bis pH 5 erfolgte die Gleichgewichtseinstellung sehr rasch. Bei $\text{pH} > 5$ verlangsamte sie sich zunehmend, bis bei $\text{pH} > 8$ eine Gleichgewichtseinstellung nicht mehr möglich war, da die Natronlauge zur Hydrolyse des Kieselgelträgers verbraucht wurde. Sehr langsam war vor allem die Gleichgewichtseinstellung bei der Titration des zum Vergleich mit angegebenen "nackten" Kieselgels.

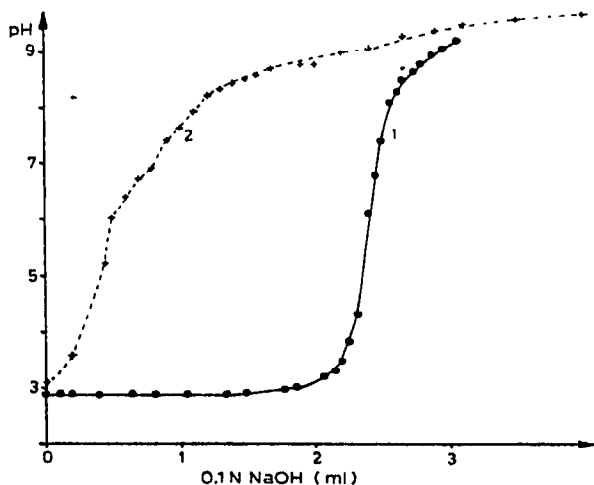


Fig. 1. Potentiometrische Titrationskurven. 1 = Kationenaustauscher: *n*-Butylsulfonsäure auf SI 100; 250 $\mu\text{equiv./g}$. 2 = Kieselgel SI 200, "nackt". Titriert wurde jeweils 1 g suspendiert in 30 ml Wasser mit 0.1 *N* NaOH. Gleichgewichtsänderungen nach 30 sec wurden nicht erfasst.

Die Kationenaustauscher sind im pH-Bereich von 0–8 gegen Säuren und Laugen stabil. Das Bettvolumen in der gepackten Säule ist unabhängig vom pH-Wert und der Konzentration des Eluenten. Nur bei $\text{pH} > 8$ beginnt die Kieselgelmatrix zu quellen, sich aufzulösen und die Permeabilität der Trennsäule bei fixiertem Bett nimmt ab.

In trockenem Zustand konnten die Austauscher auch längere Zeit Temperaturen um 150° ausgesetzt werden, ohne dass merkliche Veränderungen des C-Gehaltes und (oder) der Austauschkapazität festgestellt werden konnten. Die Differentialthermoanalyse zeigt erst bei Temperaturen $> 250^\circ$ merkliche Zersetzung an. In Gegenwart von Eluenten (Pufferlösungen unterschiedlichen pH-Wertes) wurde selbst bei längerem Arbeiten bei Temperaturen von 80–90° keine Veränderung der Austauschkapazität beobachtet.

Fig. 2 zeigt die Anwendung der hier beschriebenen Ionenaustauscher bei der Trennung von Nucleinsäurederivaten. Die *h*-Werte lagen bei dieser Trennsäule um 0.7 mm ($u = 0.4 \text{ cm/sec}$), das entspricht in der 30 cm langen Säule etwa 400 theoretischen Böden, bei einem Teilchendurchmesser (d_p) von 10 μm . Obwohl in nichtwässrigen Systemen mit dem gleichen Teilchendurchmesser wesentlich niedrigere *h*-Werte bestimmt werden, ist die Trennleistung für Ionenaustauschchromatographie ausreichend. Mit weitporigen Kieselgelträgern wurden bei gleicher Eluentengeschwindigkeit

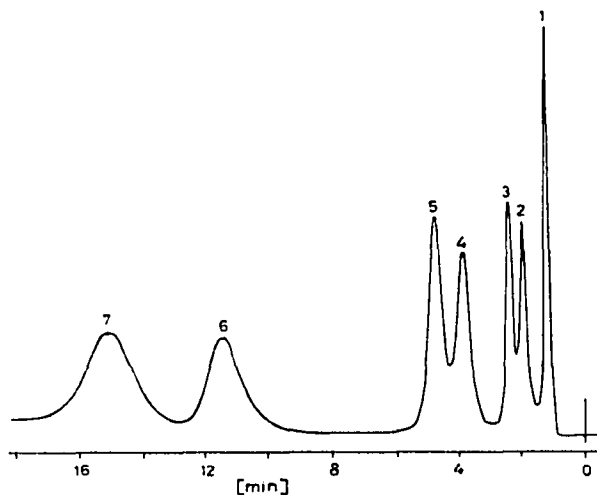


Fig. 2. Trennung von Nucleinsäurederivaten. Stationäre Phase: *n*-Butylsulfonsäure auf SI 100; 250 μ equiv./g; $d_p = 10 \mu$ m. Eluent: 0.1 M Natriumphosphatpuffer pH 4.7. Säule: 30 cm \times 4.2 mm I.D.; Lineargeschwindigkeit, $u = 0.36$ cm/sec; Druckabfall, $\Delta p = 100$ atm. 1 = Guanosintriphosphat (Kapazitätsverhältnis, $k' = 0$); 2 = Uracil (0.46); 3 = Guanosin (0.8); 4 = Guanin (1.85); 5 = Adenosin (2.44); 6 = Cytosin (7.35); 7 = Adenin (10.0).

keit bedeutend niedrigere h -Werte erhalten (0.1–0.2 mm). Über die anderen chromatographischen Eigenschaften dieser Ionenaustauscher wird in einer folgenden Arbeit berichtet.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 52, Analytik, Saarbrücken.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Darstellung und die Eigenschaften von Kationenaustauschern auf der Basis von chemisch mit Alkylgruppen modifiziertem Kieselgel ("Bürsten" mit $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ Bindung) werden beschrieben. Die höchsten Austauschkapazitäten bei minimaler Spaltung der $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ Bindung wurden durch Sulfochlorierung in einer Gas-Festkörper-Reaktion erzielt. Die Austauschkapazität ist abhängig von der spezifischen Oberfläche des Kieselgelträgers (250 μ equiv./g bei 300 m^2/g).

Die erhaltenen Kationenaustauscher sind druckstabil und nicht quellbar. Dadurch ist das Bettvolumen unabhängig vom pH-Wert und von der Ionenstärke des Eluenten. Die Austauscher sind im pH-Bereich 0–8 stabil; ihre Temperaturstabilität ist ausgezeichnet.

LITERATUR

- 1 C. Horvath, B. Preiss und S. R. Lipsky, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 1422.
- 2 C. Horvath und S. R. Lipsky, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 1227.

- 3 C. Horvath, in J. A. Marinsky, and Y. Marcus (Herausgeber), *Ion Exchange and Solvent Extraction* Vol. 5, Marcel Dekker, New York, 1973, p. 207.
- 4 P. R. Brown, *High Pressure Liquid Chromatography, Biochemical and Biomedical Applications*, Academic Press, New York, 1973.
- 5 I. Halász und I. Sebestian, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 464.
- 6 O.-E. Brust, I. Sebestian, und I. Halász, *J. Chromatogr.*, 83 (1973) 15.
- 7 I. Sebestian und I. Halász, *Chromatographia*, 8 (1974) 371.
- 8 K. Unger und K. Berg, *Z. Naturforsch.*, 24b (1969) 454.
- 9 K. Unger, W. Thomas und P. Adrian, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, 251 (1973) 45.
- 10 K. Unger, K. Berg, D. Nyamah und Th. Lotte, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, 252 (1973) 317.
- 11 K. Unger und D. Nyamah, *Chromatographia*, 7 (1974) 63.
- 12 W. Noll, *Chemie und Technologie der Silikone*, Verlag-Chemie, Weinheim, 1968.
- 13 I. M. Kolthoff und I. Shapiro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 776.