

CHROM. 7487

Note

Gel-chromatographie polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

H.-J. KLIMISCH und D. AMBROSIOUS

Forschungsinstitut der Cigarettenindustrie e.V., Gazellenkamp 38, D 2 Hamburg 54 (B.R.D.)

(Eingegangen am 22. Februar 1974)

Die Trennung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) an organischen Gelen kann nach zwei Prinzipien erfolgen: *adsorptionchromatographisch*, in der Reihenfolge zunehmender Ringgröße, oder *gelchromatographisch*, in der Reihenfolge abnehmender Molekülgröße. Welcher chromatographische Prozess die Trennung bestimmt, hängt von der chemischen Struktur des Gelmaterials und von der Wahl des Lösungsmittels ab. Die Ursachen für die Verschiedenheit der Trennprinzipien können in folgenden Reaktionsmöglichkeiten liegen: (1) energetische Wechselwirkungen zwischen Gelträger und PAH, (2) Assoziationsreaktionen zwischen Lösungsmittel und PAH und (3) intermolekulare Reaktionen der PAH.

Wir konnten zeigen, dass bei der Verwendung protischer Lösungsmittel energetische Wechselwirkungen zwischen Gelträger und PAH bevorzugt auftreten¹. Daraus resultiert ein adsorptionchromatographisches Trennverhalten. Am stärksten erwies sich dieser Effekt an Gelen aus quervernetztem Dextran oder Polyvinylacetat in alkoholischen Lösungsmitteln. An Polystyrolgelen konnten wir ebenfalls ein adsorptionchromatographisches Trennprinzip nachweisen. Allerdings reagieren nur die perikondensierten PAH als stärkere Dipole unter Wechselwirkungen mit dem Gel, während kata-kondensierte PAH bereits ein gelchromatographisches Trennverhalten zeigen.

Bei unserer Suche nach einer Trennmethode, die alle PAH nur nach gelchromatographischem Prinzip trennt, fanden wir ein Verfahren, das durch Assoziationsreaktionen zwischen PAH und Lösungsmittel diese Forderung erfüllt.

MATERIAL UND METHODEN

Chemikalien

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden von den Firmen Rütig AG (Frankfurt, B.R.D.), Th. Schuchard (München, B.R.D.) und Eastman Kodak (Rochester, N.Y., U.S.A.) geliefert. Ihre Reinheit wurde dünnschichtchromatographisch überprüft. Dimethylanilin, Merck AG (Darmstadt, B.R.D.) wurde frisch destilliert.

Sephadex LH-20 (Deutsche Pharmacia, Frankfurt, B.R.D.) und Bio-Beads SX-8, 200-400 mesh (Bio-Rad Labs., München, B.R.D.) wurden als Gele eingesetzt.

* Direktor: Prof. Dr. W. Döntenwill.

Geräte

Glassäulen 1.27 × 58 cm. Chromatronix wurden von Bender & Hobein (Karlsruhe, B.R.D.) bezogen; der Septum-Injektor war Eigenbau; als Detektor diente ein Spektralphotometer PMQ II mit Mikroküvetteneinrichtung und einer 8 μ l Durchflussküvette (Zeiss, Oberkochen, B.R.D.).

Arbeitsvorschrift

Das Gel wurde in Dimethylanilin über Nacht gequollen und anteilweise in die Säule gefüllt, die anschliessend 3 h mit dem Lösungsmittel gespült wurde. 10 μ l einer gesättigten Lösung des PAH in Dimethylanilin wurden durch den Septuminjektor injiziert, bei einer Durchflussrate von 30 ml/h chromatographiert und das Elutionsvolumen gemessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die in der Tabelle I angegebenen Elutionsvolumina peri- und kata-kondensierter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe zeigen deutlich, dass den Trennungen das Prinzip der Gelchromatographie zugrunde liegt. Beide Geltypen zeigen ein ähnliches Trennverhalten, so dass die PAH in der Reihenfolge abnehmender Ringgröße von der Säule eluieren.

TABELLE I

ELUTIONSVOLUMINA EINIGER PAH IM LÖSUNGSMITTEL DMA

Substanz	$V_{e,max.}$ (ml)	
	Sephadex LH-20	Bio-Beads SX-8
Benzol	34.2	38.6
Naphthalin	32.0	37.3
Anthracen	30.6	36.2
Pyren	28.7	34.9
Naphthacen	28.5	34.8
Perylen	26.4	33.0
1,12-Benzperylen	25.5	31.6
Coronen	24.0	30.2

Die Ausbildung von charge-transfer-Komplexen, die zwischen Dimethylanilin und PAH bekannt ist, dürfte in diesem System bevorzugt vor energetischen Wechselwirkungen der PAH zur Gelmatrix verlaufen. Eine solche Assoziation zwischen PAH und dem Lösungsmittel macht damit eine Trennung der PAH nach gelchromatographischem Prinzip möglich.

Die Trennleistung solcher Systeme ist geringer im Vergleich zu Verfahren, die bei der Verwendung von Gelen in protischen Lösungsmitteln auf dem Prinzip der Adsorptionschromatographie basieren¹. Sie liessen sich durch Verlängerung der Säulen verbessern.

LITERATUR

1 H.-J. Klimisch und D. Reese, *J. Chromatogr.*, 80 (1973) 266.