

# NUCLEOSHELL® Biphenyl – Biphenylmodifiziertes Kieselgel mit verbesserter pH-Stabilität

Helmut Riering, Düren/D, Natalie Bilmann, Düren/D, Maria Ganin, Düren/D

Dr. H. Riering, MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG, Valencienner Str. 11 · 52355 Düren/D



## Einführung

Arylmodifizierte Kieselgele stellen eine interessante Alternative zu alkylsubstituierten Sorbentien in der RP-Chromatographie dar [1]. Das konjugierte  $\pi$ -System erweitert die Wechselwirkungen zwischen den Analyten und der stationären Phase um  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen. Die Selektivität kann auch durch sterische Effekte, verursacht durch die sperrigen Biphenylgruppen, beeinflusst werden. Dadurch unterscheiden sich die Selektivitäten von Biphenyl- und konventionellen Alkylphasen signifikant.

Die Anbindung von Liganden an die Kieselgelmatrix erfolgt in der Regel durch eine Siloxanbindung. Unter sauren Bedingungen sind diese jedoch hydrolyselabil. Eine Verbesserung der Stabilität kann durch sperrige Substituenten erzielt werden [2]. Dieses Konzept konnte hier erfolgreich auf biphenylmodifiziertes Kieselgel übertragen werden.

## Experimentelles

Die Oberflächenmodifizierungen wurden mit dem Core-Shell Kieselgel NUCLEOSHELL®, 2,7  $\mu$ m hergestellt und die synthetisierten Sorbentien in Edelstahlsäulen (100 mm x 3 mm ID) mittels Slurry-Pack-technik gefüllt. Die für die Modifizierung eingesetzten Substituenten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die untersuchten Mitbewerbersäulen wurden direkt anwendbar erworben. Für die chromatographischen Untersuchungen wurde ein Vanquish™ UHPLC-System (Thermo Scientific) eingesetzt. Die Chemikalien wurden von diversen Quellen bezogen und sind chemisch rein oder von höherer Qualität. Die Eluenten wiesen HPLC-Qualität auf.

## Ergebnisse

Unter sauren Bedingungen unterliegen Siloxanbindungen einer langsamen Hydrolyse (Abb. 1), die sich als Säulenbluten insbesondere bei MS-Detektion bemerkbar macht. Aufgrund der starken UV-Absorption der hydrolytisch abgespaltenen Biphenylgruppen unter 300 nm kann es bei einer Biphenylpropylmodifizierung aber auch bei der UV-Detektion zu erheblichen Störsignalen kommen (Abb. 2, Kurven 1–3). Ein Zurückdrängen der Hydrolysereaktion ist durch sperrige Seitenketten am Siliciumatom des Liganden möglich [2] Dieses Konzept wurde erfolgreich bei Biphenylliganden durch Einführung von zwei Isobutylgruppen durchgeführt (Abb. 2, Kurve 4, NUCLEOSHELL® Biphenyl). Vergleiche der Selektivitäten von NUCLEOSHELL® Biphenyl mit verschiedenen RP-Phasen werden in den Abbildungen 3 bis 5 gezeigt. Die Beispieltrennungen belegen, dass sich NUCLEOSHELL® Biphenyl deutlich von den Vergleichsphasen unterscheidet. NUCLEOSHELL® Biphenyl zeigt sowohl Alkyl- wie auch Arylwechselwirkungen.

Abb. 1: Hydrolyse der Biphenylliganden

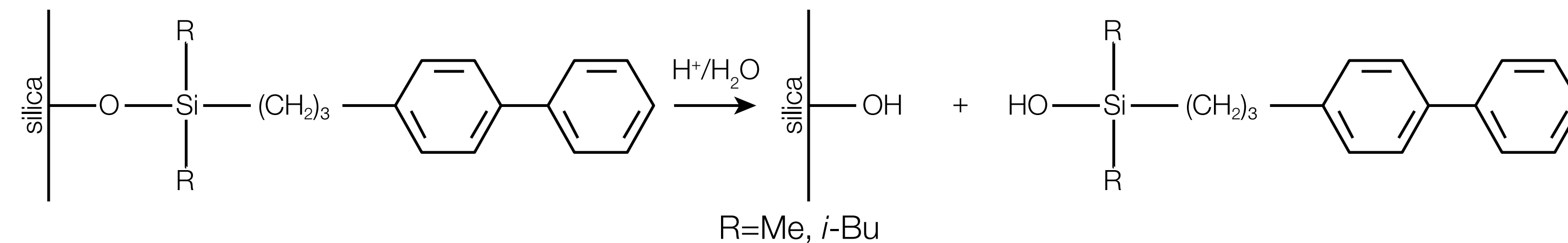
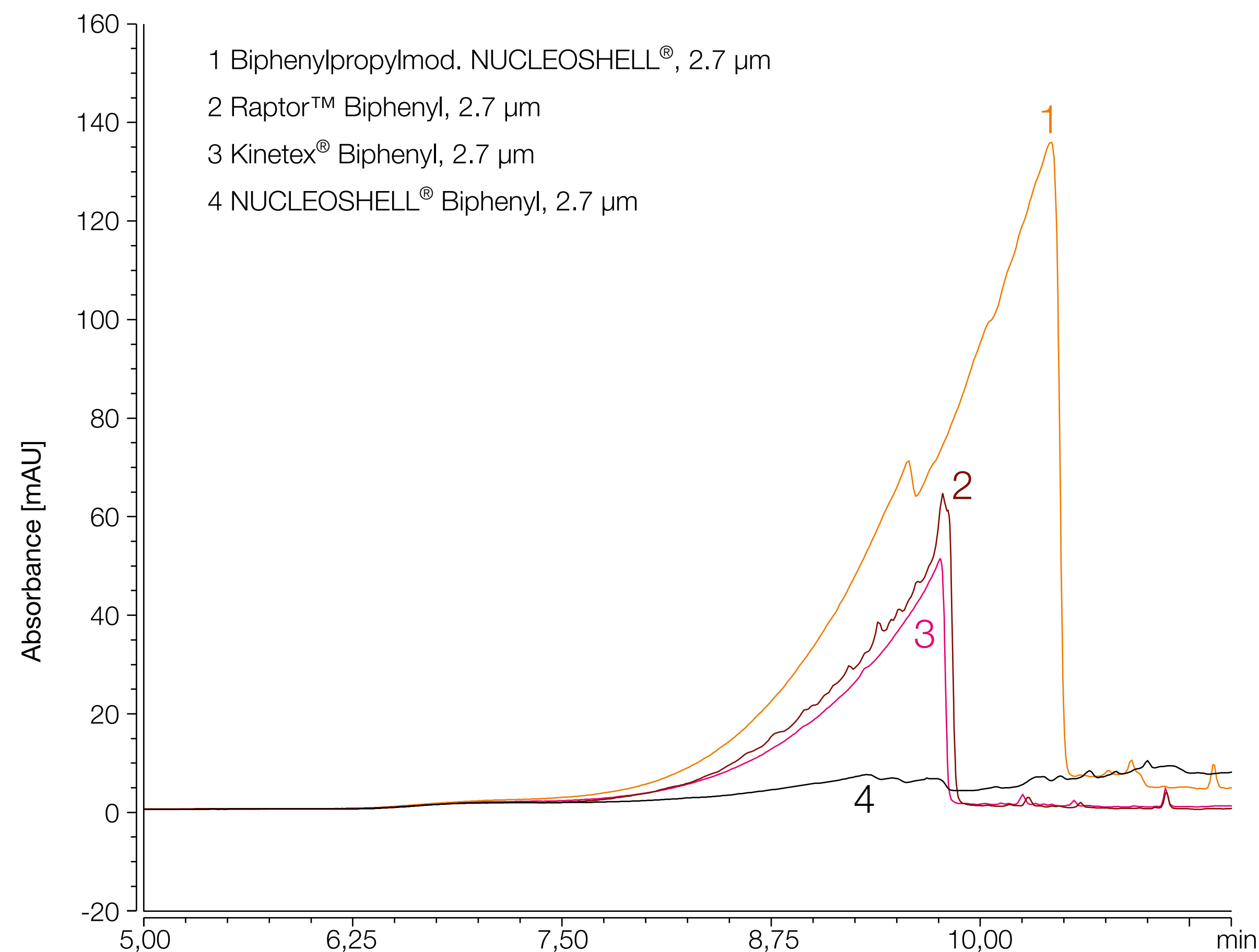


Abb. 2: Verhalten von verschiedenen Biphenylphasen unter sauren Bedingungen.



Bedingungen:

Säule: 100 mm x 3 mm ID

Temperatur: 40 °C

Eluent A: 1 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

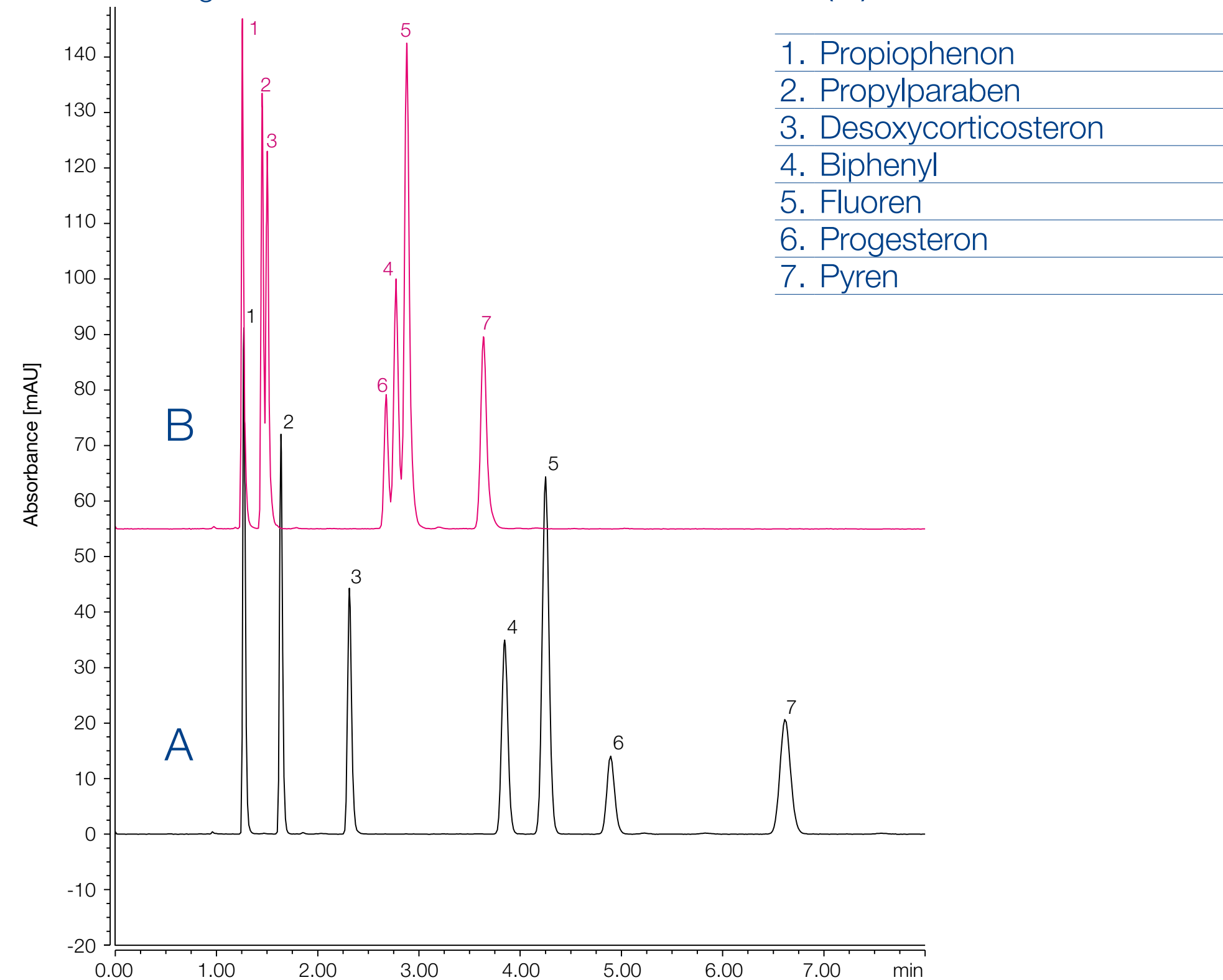
Eluent B: ACN

Gradient: 5 min 10% B (Equilibration), in 5 min von 10% auf 90% B, 3 min 90% B, in 1 min auf 10% B.

Detektion: UV, 254 nm

## Selektivitätsvergleich von NUCLEOSHELL® Biphenyl mit NUCLEOSHELL® Sorbentien

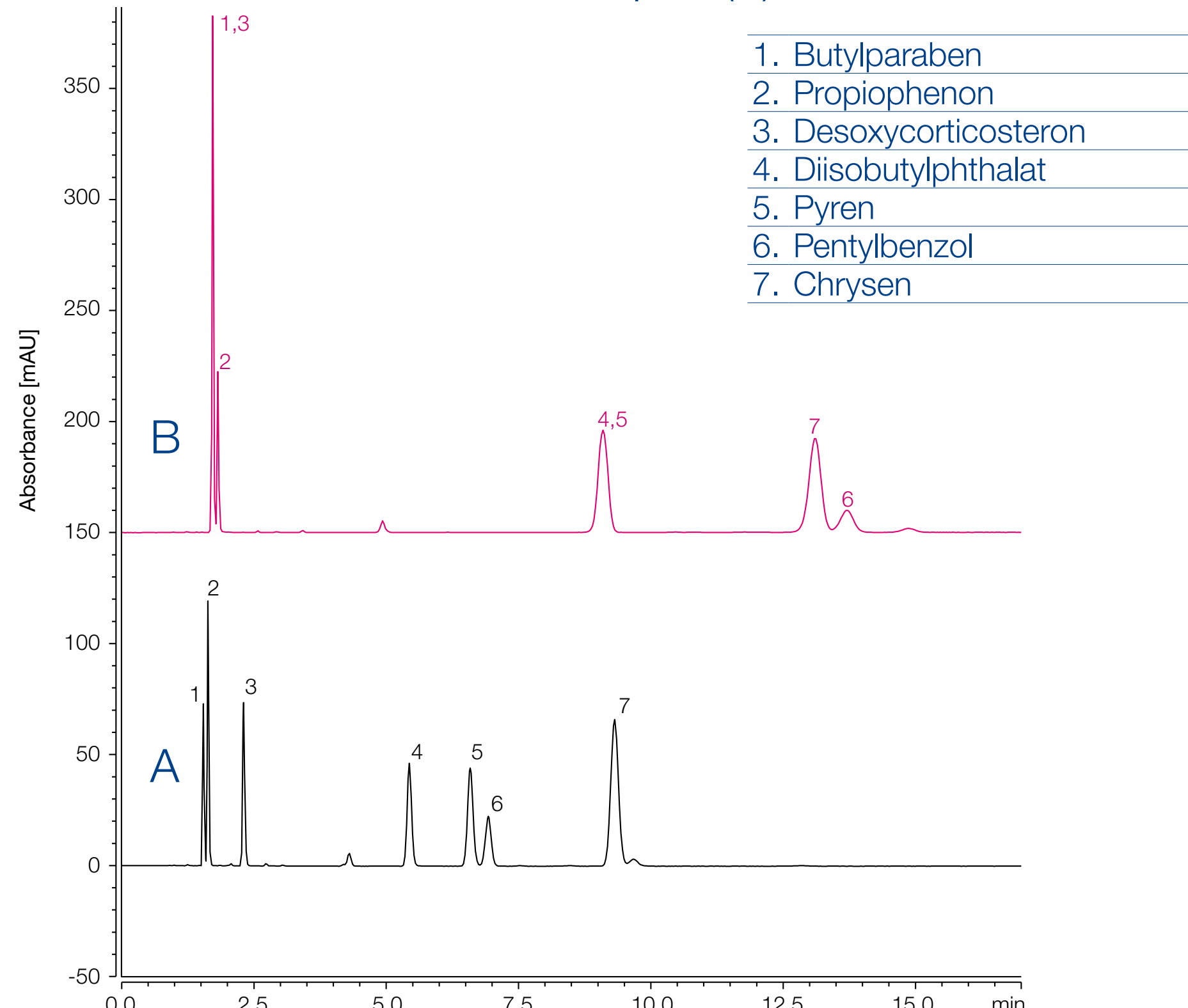
Abb. 3: Vergleich von NUCLEOSHELL® Biphenyl (A) mit C<sub>8</sub>-modifiziertem NUCLEOSHELL® (B)



Bedingungen:

100 mm x 3 mm ID, ACN/Wasser 55:45 (v/v), 0,56 mL/min, 40 °C, 254 nm

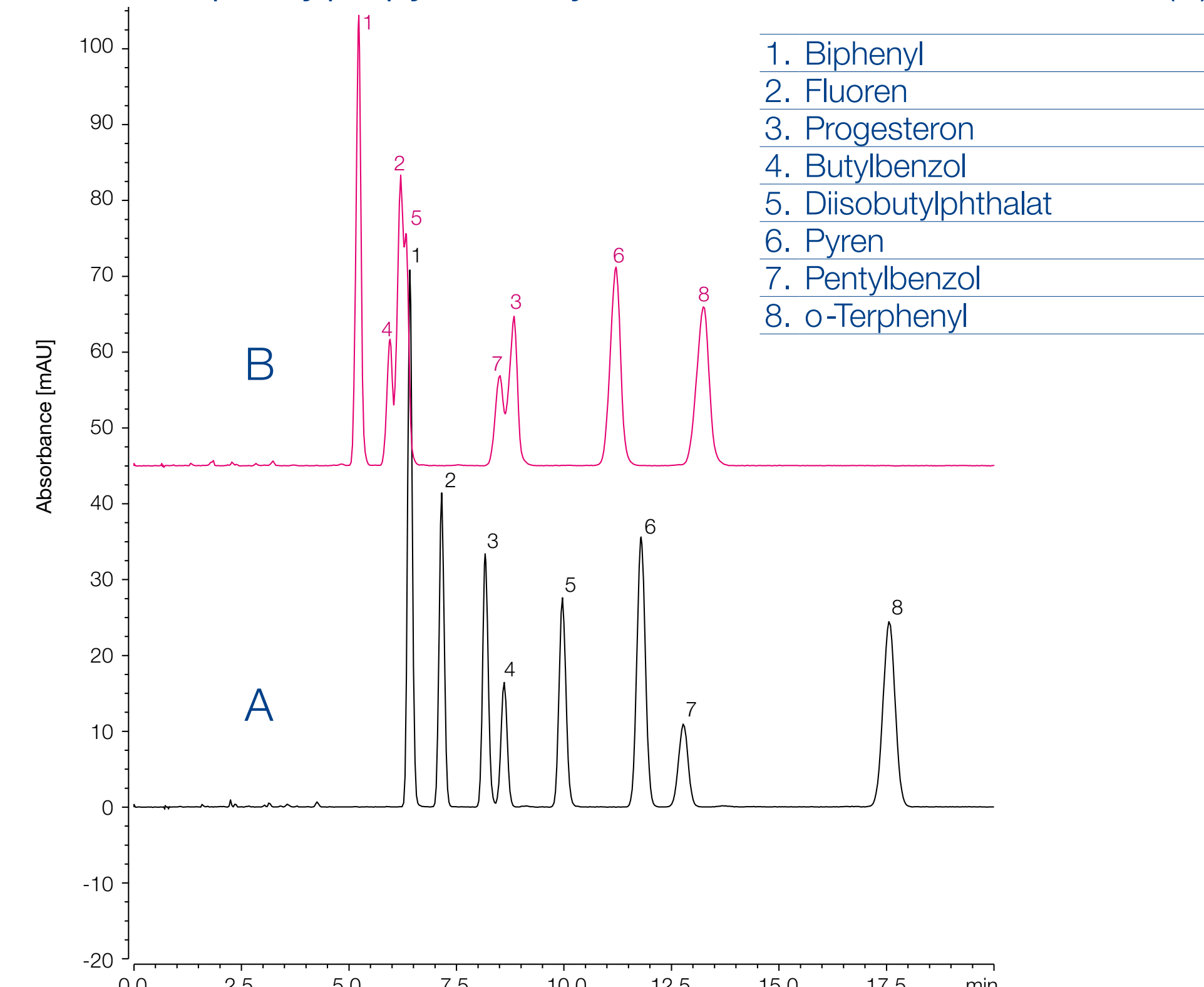
Abb. 4: Vergleich von NUCLEOSHELL® Biphenyl (A) mit NUCLEOSHELL® RP 18plus (B)



Bedingungen:

100 mm x 3 mm ID, ACN/Wasser 55:45 (v/v), 0,56 mL/min, 40 °C, 254 nm

Abb. 5: Vergleich von NUCLEOSHELL® Biphenyl (A) mit biphenylpropyl-dimethylmodifiziertem NUCLEOSHELL® (B)



Bedingungen:

100 mm x 3 mm ID, ACN/Wasser 50:50 (v/v), 0,50 mL/min, 35 °C, 254 nm

Tab. 1: Oberflächenmodifizierungen der Sorbentien

Stationäre Phase	Struktur
Biphenylpropyl-dimethylmodifiziertes NUCLEOSHELL® (1)	
Raptor™ Biphenyl (2)	
Kinetex® Biphenyl (3)	
NUCLEOSHELL® Biphenyl (4)	
Octyl-diisobutylmodifiziertes NUCLEOSHELL® (5)	
NUCLEOSHELL® RP 18plus (6)	

## Zusammenfassung

NUCLEOSHELL® Biphenyl 4 ist ein biphenylpropyl-diisobutylmodifiziertes Kieselgel. Durch die sperrigen Isobutylgruppen konnte die Hydrolysestabilität der Oberflächenmodifizierung erheblich verbessert werden. Die Selektivität der Phase wird durch Wechselwirkungen der Analyten sowohl mit den Biphenyl- wie auch den Isobutylgruppen bestimmt, so dass sie sich von der biphenylmodifizierten Phase 1 wie auch von den Alkylphasen 5 und 6 unterscheidet. NUCLEOSHELL® Biphenyl vereinigt die Vorteile einer robusten Core-Shell Phase mit den hochselektiven Wechselwirkungen einer Biphenylmodifizierung.

## Literatur:

[1] H. Riering, N. Bilmann, G. Cozzupoli, Comparison of various aryl and alkyl modified sorbents in RP chromatography, Poster ISC 2016, Cork, [www.mn-net.com](http://www.mn-net.com).

[2] J. J. Kirkland, J. L. Glajch, R. D. Farlee, Anal. Chem. 61(1989), 2–11.

