



## Doctoral Thesis

# Einsatz von elektrisch neutralen, nicht makrozyklischen Liganden in der Flüssig-Flüssig- und in der Flüssig-Fest-Chromatographie

**Author(s):**

Loesch, Charles Henri

**Publication Date:**

1983

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000311992> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 7320

EINSATZ VON ELEKTRISCH NEUTRALEN,  
NICHT MAKROZYKLISCHEN LIGANDEN IN  
DER FLUESSIG-FLUESSIG- UND IN DER  
FLUESSIG-FEST-CHROMATOGRAPHIE

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften  
der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZUERICH

vorgelegt von

CHARLES HENRI LOESCH

dipl. chem. ETH

geboren am 13. August 1954

luxemburgischer Staatsangehöriger



Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. Simon, Referent

Prof. Dr. E. Carafoli, Korreferent

Zürich 1983

## 8. ZUSAMMENFASSUNG

Ungeladene, nicht makrozyklische Liganden aus der Klasse der 3,6-Dioxakorksäure-, der 3,7-Dioxanonandisäure- und der Bernsteinsäurediamide zeigen in Flüssigmembranelektroden zum Teil ausserordentlich hohe Selektivitäten für Alkali- und Erdalkalitionen. Im Hinblick auf die Ausnützung dieser Kationenselektivität wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Einsatz einiger dieser Liganden in der Flüssigchromatographie untersucht.

Als flüssige stationäre Phasen wurden sechs verschiedene Liganden mit *o*-Nitrophenyloctyläther als Lösungsmittel in der Flüssig-Flüssig-Chromatographie eingesetzt. Die Selektivitäten und die Parameter, welche die Retention von Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumpikraten beeinflussen, wurden untersucht. Mit allen Liganden wurde eine zum Teil starke Bevorzugung der Erdalkalitionen (ausser Magnesiumionen) gegenüber Alkaliionen festgestellt. Calciumpikrat wurde in den untersuchten Trennsystemen besonders stark zurückgehalten. Für den  $\text{Ca}^{2+}$ -selektiven Liganden 1 stimmen die in Flüssigmembransystemen und in extraktionschromatographischen Systemen gemessenen Selektivitätsreihenfolgen für Erdalkalitionen qualitativ überein.

Die eingehende Untersuchung des Verhaltens von zwei unterschiedlich lipophilen  $\text{Li}^+$ -selektiven Liganden in der Flüssig-Flüssig-Chromatographie zeigte, dass die Verteilungskoeffizienten der einzelnen Salze stark von der Konzentration der Probelösungen sowie von der Temperatur des Trennsystems abhängig waren. Es wurde keine signifikante Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Flussgeschwindigkeit der mobilen Phase gefunden. Die Bedingungen, unter welchen Elutionsprofilverbreiterungen und -verzerrungen auftreten sowie der Einfluss von thermodynamisch und kinetisch bedingten Effekten auf die beobachteten Signalverbreiterungen und -verzerrungen wird diskutiert.

Das Retentionsverhalten von Alkali- und Erdalkalitionen bei Zugabe von Ligand 1 in die mobile Phase wurde an lipophilen stationären Phasen untersucht. Für ungepufferte, aus Methanol/Wasser-Gemischen bestehende mobile Phasen wurde die gleiche Elutionsreihenfolge von Kationen gefunden wie beim Einsatz dieses Liganden in der Flüssig-Flüssig-Chromatographie. Bei der Verwendung von gepufferten mobilen Phasen mit Ligand 1 wurde ein Verlust an Selektivität festgestellt.

Der Einsatz in der Flüssig-Fest-Chromatographie unter Umkehrphasen-Bedingungen von einer stationären Phase mit chemisch an einem Kieselgelträger gebundenen Liganden wurde beschrieben. Diese stationäre Phase war lipophiler als herkömmliche Aminophasen, zeigte jedoch einen hydrophileren Charakter als C<sub>8</sub>-Alkyl- und Cyanophasen. Mit ihr konnten neuartige Selektivitäten für ungeladene Substrate wie Steroide und Zucker nachgewiesen werden. Verschiedene Vertreter dieser Substanzklassen wurden erfolgreich chromatographisch getrennt. Es konnte gezeigt werden, dass der mit dieser Phase und für geladene Substrate beobachtete Abfall der theoretischen Trennstufenzahl für ungeladene Substrate nicht auftritt.

## SUMMARY

In liquid-membrane ion-selective electrodes neutral non-macrocyclic ligands of the 3,6-dioxaoctane, 3,7-dioxanonane and succinic diamide class often show exceedingly high selectivities for alkali and alkaline earth cations. In order to exploit this cation selectivity some of these ligands were investigated in liquid chromatographic systems.

Six ligands dissolved in o-nitrophenyloctylether were used as liquid stationary phases. The selectivity behavior and other parameters influencing the retention of alkali, alkaline earth and ammonium picrates were studied. For all the ligands a sometimes strong preference of alkaline earth (exception: magnesium) versus alkali cations was observed. The calcium picrate retention was particularly high. The selectivity sequences obtained for the  $\text{Ca}^{2+}$ -selective ligand 1 for liquid membranes and extraction chromatography systems are in qualitative agreement.

A detailed investigation of the behavior of two different  $\text{Li}^{+}$ -selective ligands in liquid-liquid chromatography showed the partition coefficients of the individual salts to vary strongly with the concentration of the sample and the temperature of the separation systems. No significant dependence of the partition coefficients on the flowrate of the mobile phase was found. The conditions under which broadening and skewing of the elution profiles appear as well as the influence of thermodynamically and kinetically determined effects thereon are discussed.

The addition of ligand 1 to the mobile phase in respect to the resolution of alkali and alkaline earth cations was studied on lipophilic stationary phase systems. For unbuffered methanol/water mobile phases the elution sequence of cations

is the same as was found for this ligand in liquid-liquid chromatography. Buffering of the mobile phase led to a loss of selectivity.

The use of a reversed-phase system containing a ligand chemically bonded to a silica gel support is described. This stationary phase was more lipophilic than the usual amino phases but more hydrophilic than C<sub>8</sub>-alkyl and cyano phases. Novel selectivities for neutral species like steroids and sugars were demonstrated. Mixtures of such compounds were successfully separated. The decrease in theoretical plate number measured for this phase and charged species was not observed for neutral species.