

CHROM. 13,484

HOCHLEISTUNGS-GASCHROMATOGRAPHIE AN FLÜSSIGKRISTALL-GLASKAPILLAREN

II. TRENNUNG VON ISOMEREN KOHLENWASSERSTOFFEN AN SMEKTISCHEN A- UND C-MODIFIKATIONEN*

LADISLAV SOJÁK*

Chemisches Institut, Comenius Universität, Mlynská dolina CH-2, 816 50 Bratislava (Tschechoslowakei)

GÜNTER KRAUS

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie, 4020 Halle/Saale (D.D.R.)

IVAN OSTROVSKÝ und EVA KRÁĽOVIČOVÁ

Chemisches Institut, Comenius Universität, Mlynská dolina CH-2, 816 50 Bratislava (Tschechoslowakei)

und

JÁN KRUPČÍK

Slowakische Technische Hochschule, Chemisch-Technologische Fakultät, Lehrstuhl für analytische Chemie, 880 37 Bratislava (Tschechoslowakei)

SUMMARY

High-resolution gas chromatography with liquid crystal glass capillaries. II. Separation of hydrocarbon isomers on smectic A and C modifications

High-performance glass capillary columns with 5-*n*-heptyl-2-(4-*n*-nonyloxyphenyl)-pyrimidine were applied for separations of isomeric alkylbenzenes and *n*-alkenes in smectic C and smectic A also in the nematic, isotropic and crystalline range.

Structure-retention correlations were discussed from calculated retention indices and their dependence on temperature.

The smectic modifications shows better separations in comparison with previous methods.

EINLEITUNG

Die Problematik der Trennung isomerer Kohlenwasserstoffe wurde diskutiert und an nematischen Mesophasen untersucht¹. Dabei konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung von Hochleistungstrennsystemen mit Flüssigkristallen bessere Trennungen bei kürzeren Analysenzeiten erzielt werden können.

Smektische Flüssigkristalle wurden in der Gaschromatographie bisher wenig

* Presented at the 6th International Symposium "Advances and Application of Chromatography in Industry", Bratislava, September 16–19, 1980.

eingesetzt. Sie sind zweidimensional angeordnet mit einer schichtenförmigen Anordnung der Moleküle. Die Modifikation smektisch A ist durch eine statistische Verteilung der Moleküle innerhalb der Schichten charakterisiert. Smektisch C unterscheidet sich von A nur dadurch, dass die Moleküllängsachsen in den Schichten geneigt angeordnet sind.

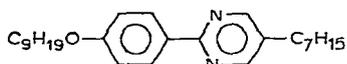
Die Löseeigenschaften smektischer A-, B- und C-Modifikationen wurden bereits in Glaskapillaren untersucht². Die Verwendung smektischer Mesophasen in Hochleistungstrennsystemen ist neu. Sie lassen aufgrund ihrer höheren Ordnung andere Trenneigenschaften erwarten. Unsere Untersuchungen galten zunächst den Tieftemperaturmodifikationen smektisch A und smektisch C.

Es wurden die bereits an nematischen Phasen eingesetzten Modellgemische verwendet, um den Einfluss der Mesophasenstruktur auf die Selektivität der Trennung isomerer Kohlenwasserstoffe zu ermitteln.

EXPERIMENTELLER TEIL

Als Substrate dienten ein Mischung aller 40 isomeren *n*-Alkene C₁₀–C₁₃ sowie die korrespondierenden *n*-Alkane und die C₇–C₁₁-*n*-Alkylbenzene einschliesslich der isomeren Xylene.

Es wurde ein Gaschromatograph Carlo Erba GI 452 mit Flammenionisationsdetektor verwendet und als Trennsäule eine Glaskapillare von 69 m × 0.25 mm I.D. Trägergas war Wasserstoff bei einem Säulenvordruck von 0.11 MPa und einer linearen Geschwindigkeit von $\bar{u} = 31$ cm/sec. Die Vorbehandlung der Säule wurde bereits beschrieben¹, als stationäre Phase wurde 5-*n*-Heptyl-2-(4-*n*-nonyloxy-phenyl)-pyrimidin (NPP) verwendet:



K — 45.5°C — sm C — 51°C — sm A — 56.5°C — N — 70°C — I

Die Trennleistung der verwendeten Kapillare betrug für *n*-Dodecane mit einem Kapazitätsverhältnis von $k = 4.18$ bei 70°C $n = 238,000$ theoretische und $N = 155,000$ effektive Böden.

Das Retentionsverhalten wurde in smektisch A (sm A) und smektisch C (sm C) sowie im kristallinen (K), nematischen (N) und isotropen (I) Bereich gemessen. Die Standardabweichung der berechneten Retentionsindices betrug 0.3.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Auswahl der stationären Phase erfolgte nach dem Temperaturbereich ihrer Mesophasen, um einen Vergleich der Modellgemische mit bereits an nematischen Flüssigkristallen durchgeführten Messungen zu ermöglichen. Es wurde eine trimorphe Substanz verwendet, die innerhalb eines schmalen Temperaturbereichs zwei smektische und eine nematische Mesophase bildet.

Trennung von Alkylbenzenen

Wie bereits an der untersuchten nematischen Phase¹ wurden die C₈-Alkylbenzene auch zur Einschätzung der Selektivität von NPP eingesetzt. Fig. 1 zeigt ge-

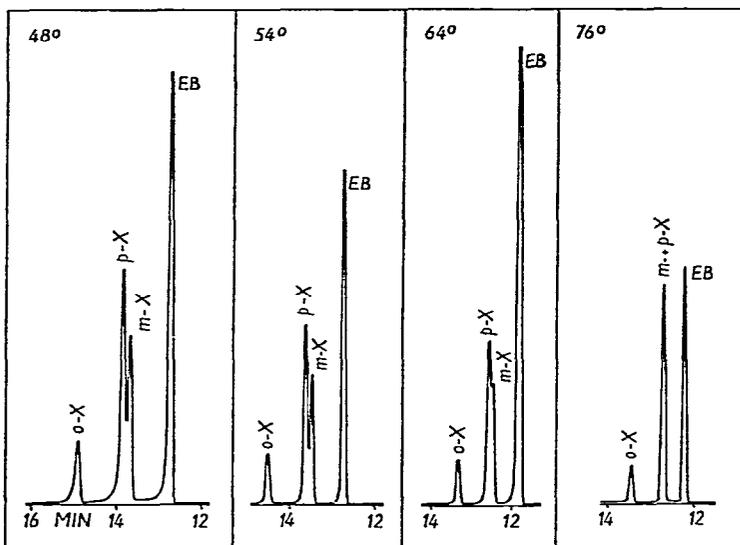


Fig. 1. Trennung von isomeren C_8 -Alkylbenzenen an NPP in Abhängigkeit von der Säulentemperatur (Heizung). EB = Ethylbenzen; *o*-, *m*-, *p*-X = *o*-, *m*-, *p*-Xylen.

ringe Unterschiede in der Selektivität für *p*-/*m*-Xylene in den Mesophasenbereichen und grösste Selektivität im Bereich smektisch A. Im isotropen Bereich erfolgte keine Auftrennung der Isomere.

Der kristalline Bereich wurde bei 36°C (Heizung und Kühlung) untersucht. Die Chromatogramme zeigen interessante Unterschiede für die Löseeigenschaften von *p*-Xylen (Fig. 2). Es ist zu erkennen, dass bei Unterkühlung der Phase die Mesophasenstruktur zumindest teilweise erhalten bleibt (Auftrennung der *p*-/*m*-Xylene).

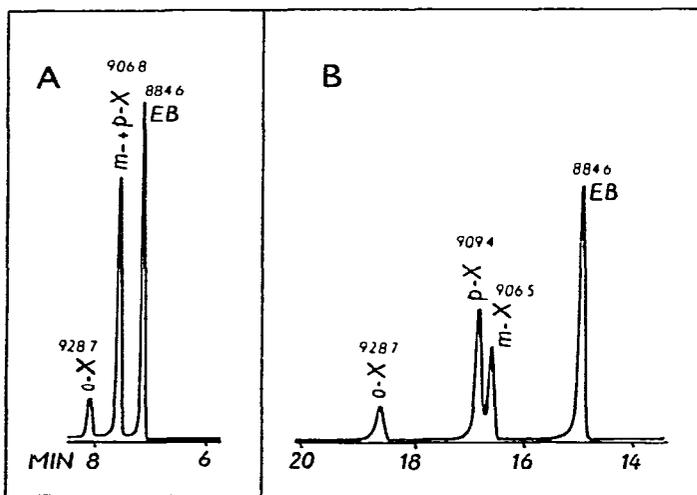


Fig. 2. Trennung von isomeren C_8 -Alkylbenzene und Retentionsindices an NPP bei 36°C. A = Heizung, B = Kühlung. Symbole siehe Fig. 1.

In Tabelle I ist die Abhängigkeit der Retentionsindices von der Säulentemperatur (δI) für isomere C₈-Alkylbenzene dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Retentionsindices für diese Isomere zeigt Fig. 3.

TABELLE I

ABHÄNGIGKEIT DER δI -WERTE VON DER SÄULENTEMPERATUR FÜR *p*-/*m*-XYLENE UND *o*-XYLEN/ETHYLBENZEN AN NPP

H = Heizung, K = Kühlung; $\delta I_{p/m} = I_{p\text{-Xylen}} - I_{m\text{-Xylen}}$; $\delta I_{o/EB} = I_{o\text{-Xylen}} - I_{\text{Ethylbenzen}}$.

	Temperatur (°C)									
	40		48		54		64		76	
	H	K	H	K	H	K	H	K	H	
$\delta I_{p/m}$	0	2.8	3.1	3.3	3.6	3.4	2.8	2.1	0	
$\delta I_{o/EB}$	44.0	44.4	44.8	44.6	45.0	45.0	46.8	47.2	45.2	

Im Vergleich der an NPP gemessenen Werte mit denen an 4-*n*-Pentylaceto-phenon-(*O*-4-*n*-octyloxybenzoyloxim) (OBO)¹ zeigt sich, dass OBO eine bessere Selektivität für die Trennung von *p*-/*m*-Xylen besitzt (OBO: $\alpha = 1.078$; NPP: $\alpha = 1.034$). In der Polarität unterscheiden sich OBO und NPP in der Weise, dass an NPP um 30 Indexeinheiten kleinere Retentionsindices gemessen wurden.

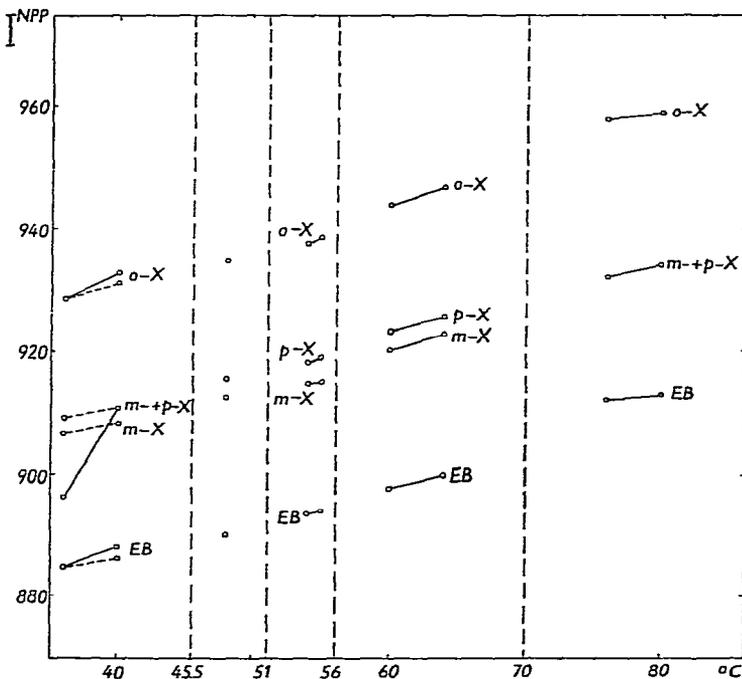


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Retentionsindices von C₈-Alkylbenzene an NPP, Symbole siehe Fig. 1; — = Heizung, - - - = Kühlung.

Trennung von isomeren *n*-Alkenen C_{10} - C_{13}

In Figs. 4-7 sind die Chromatogramme der Trennungen von C_{10} - C_{13} -*n*-Alkenen und -*n*-Alkanen zu sehen. Dabei wurden optimale Trennungen im unterkühlten Mesophasenbereich gefunden (mit Ausnahme der C_{13} -Isomere, die beste Trennungen

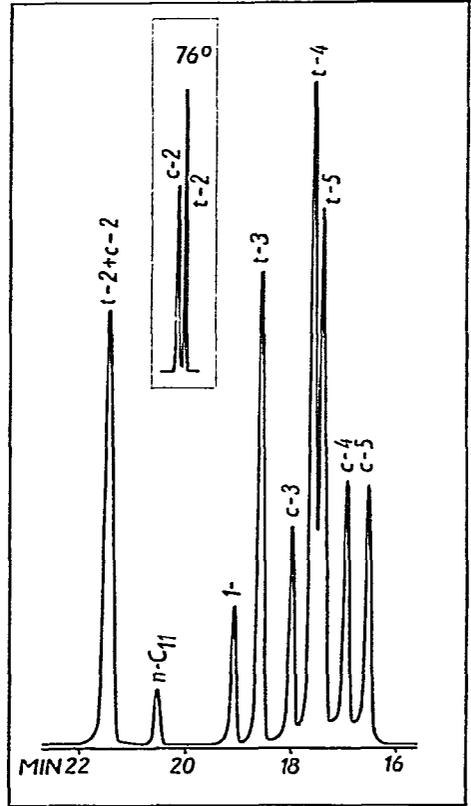
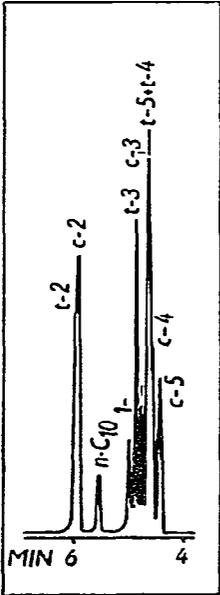


Fig. 4. Trennung von isomeren *n*-Decenen an NPP bei 40°C (Kühlung); 0.15 MPa H₂ und $\bar{u} = 39$ cm/sec. Symbole siehe Fig. 8.

Fig. 5. Trennung von isomeren *n*-Undecenen an NPP bei 36°C (Kühlung). Symbole siehe Fig. 8.

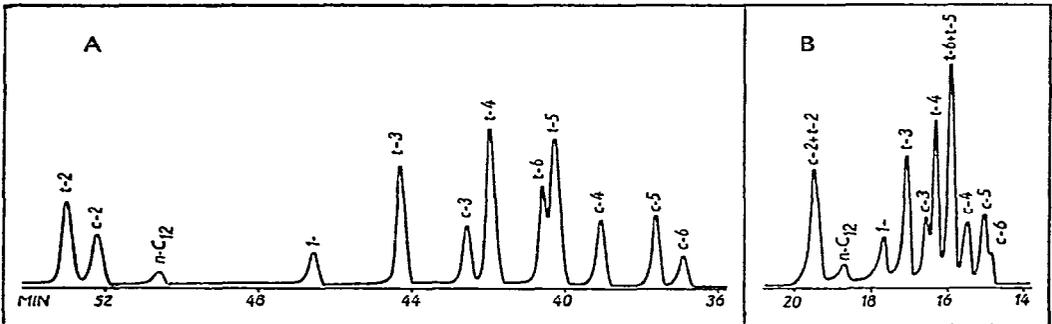


Fig. 6. Trennung von isomeren *n*-Dodecenen an NPP bei 36°C, A = Kühlung, B = Heizung. Symbole siehe Fig. 8.

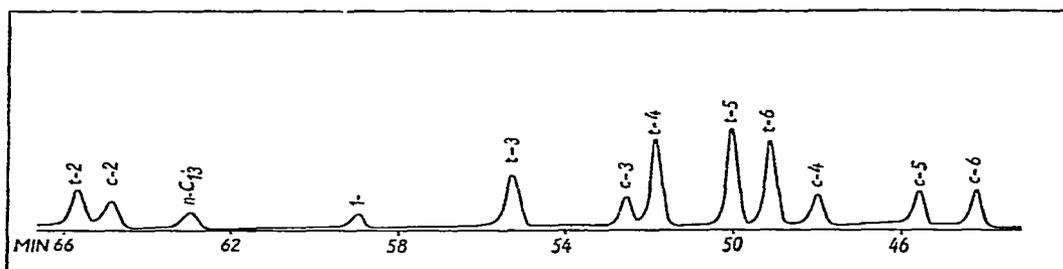


Fig. 7. Trennung von isomeren *n*-Tridecenen an NPP bei 48°C (Heizung). Symbole siehe Fig. 8.

TABELLE II

RETENTIONSINDICES DER *n*-DECENE, *n*-UNDECENE, *n*-DODECENE UND *n*-TRIDE-
CENE, GEMESSEN AN NPP BEI 40, 48, 54, 64 UND 76°C

<i>n</i> -Alkene	I_{40}^{NPP}	I_{48}^{NPP}	I_{54}^{NPP}	I_{64}^{NPP}	I_{76}^{NPP}
<i>cis</i> -5-Decene	983.1	980.8	981.4	982.4	989.4
<i>cis</i> -4-Decene	986.7	983.5	985.9	986.5	989.4
<i>trans</i> -5-Decene	986.7	984.8	985.9	986.5	989.4
<i>trans</i> -4-Decene	986.7	984.8	985.9	986.5	989.4
<i>cis</i> -3-Decene	990.6	987.3	987.5	990.9	994.6
<i>trans</i> -3-Decene	990.6	988.9	989.7	990.9	994.6
1-Decene	992.7	992.0	993.0	994.3	998.5
<i>trans</i> -2-Decene	1007.4	1006.7	1008.0	1007.8	1011.3
<i>cis</i> -2-Decene	1007.4	1007.4	1008.0	1009.6	1014.3
<i>cis</i> -5-Undecene	1077.8	1074.2	1074.5	1075.3	1083.0
<i>cis</i> -4-Undecene	1080.5	1077.3	1078.0	1079.1	1086.5
<i>trans</i> -5-Undecene	1085.4	1080.9	1082.9	1083.8	1089.3
<i>trans</i> -4-Undecene	1085.4	1082.1	1084.0	1084.9	1089.3
<i>cis</i> -3-Undecene	1087.6	1084.8	1086.0	1087.7	1095.0
<i>trans</i> -3-Undecene	1091.0	1088.6	1089.9	1090.9	1095.0
1-Undecene	1093.3	1092.3	1093.4	1096.1	1098.8
<i>trans</i> -2-Undecene	1106.7	1106.2	1108.0	1108.4	1110.2
<i>cis</i> -2-Undecene	1106.7	1105.9	1107.3	1109.8	1113.3
<i>cis</i> -6-Dodecene	1170.4	1167.2	1168.1	1169.6	1177.4
<i>cis</i> -5-Dodecene	1172.1	1169.5	1170.6	1172.0	1179.2
<i>cis</i> -4-Dodecene	1176.0	1173.5	1175.0	1176.3	1183.7
<i>trans</i> -6-Dodecene	1179.5	1177.3	1181.6	1180.5	1185.6
<i>trans</i> -5-Dodecene	1179.5	1176.9	1179.7	1180.5	1185.6
<i>trans</i> -4-Dodecene	1182.9	1181.0	1183.5	1183.7	1187.7
<i>cis</i> -3-Dodecene	1184.9	1182.8	1184.8	1186.2	1192.5
<i>trans</i> -3-Dodecene	1188.6	1186.7	1188.8	1189.5	1193.9
1-Dodecene	1193.0	1192.3	1193.6	1195.4	1198.6
<i>trans</i> -2-Dodecene	1206.1	1205.8	1207.0	1209.0	1210.7
<i>cis</i> -2-Dodecene	1205.5	1204.7	1206.5	1209.0	1213.5
<i>cis</i> -6-Tridecene	1263.9	1260.6	1260.7	1264.7	1273.8
<i>cis</i> -5-Tridecene	1267.0	1263.9	1264.0	1268.2	1276.9
<i>cis</i> -4-Tridecene	1272.4	1269.8	1269.9	1274.3	1281.7
<i>trans</i> -6-Tridecene	1274.4	1272.3	1272.7	1276.6	1282.5
<i>trans</i> -5-Tridecene	1276.5	1274.4	1274.9	1278.9	1284.5
<i>trans</i> -4-Tridecene	1279.9	1278.1	1278.6	1282.3	1286.7
<i>cis</i> -3-Tridecene	1281.9	1279.8	1280.2	1284.7	1291.4
<i>trans</i> -3-Tridecene	1287.1	1285.4	1285.9	1288.8	1293.4
1-Tridecene	1293.3	1292.8	1293.0	1295.7	1298.7
<i>trans</i> -2-Tridecene	1305.1	1304.7	1306.1	1307.7	1310.4
<i>cis</i> -2-Tridecene	1303.9	1303.3	1305.0	1307.7	1313.3

im Bereich smektisch C zeigen). Fig. 6 zeigt ausserdem einen Vergleich der Trennungen von C_{12} -Isomeren bei $36^{\circ}C$ zwischen Heizung und Kühlung und damit den deutlichen Unterschied zwischen kristallinem und unterkühltem Bereich.

Die Retentionsindices für n -Alkene C_{10} - C_{13} sind in Tabelle II zusammengestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Retentionsindices zeigt Fig. 8, die Homomorphiefaktoren (H_{64}^{NPP}) sind in Fig. 9 zu sehen. Die Regelmässigkeit der Struktur-Retentions-Korrelationen bestätigt die Identifikation der Isomere. Aus der Sicht der Mesophasenstruktur sind Unterschiede zwischen den einzelnen Bereichen erkennbar.

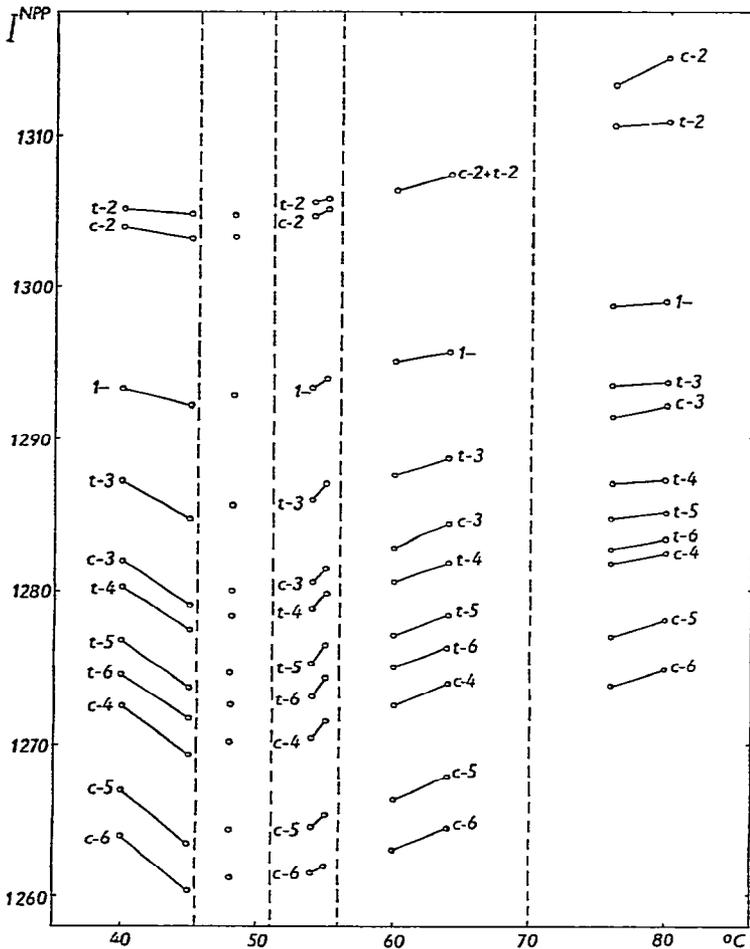


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit der Retentionsindices von isomeren n -Tridecenen an NPP; c = *cis*-, t = *trans*-Isomere.

Die bereits an nematischen Phasen¹ gemessenen Effekte wie Behinderung des Propyl-Effekts (Fig. 4), anomale Reihenfolge der Retention von *trans*-6-,*trans*-5-Dodecenen (Fig. 6) und Alternation der relativen Retention mit der C-Zahl wurden auch am smektischen Bereich von NPP gefunden.

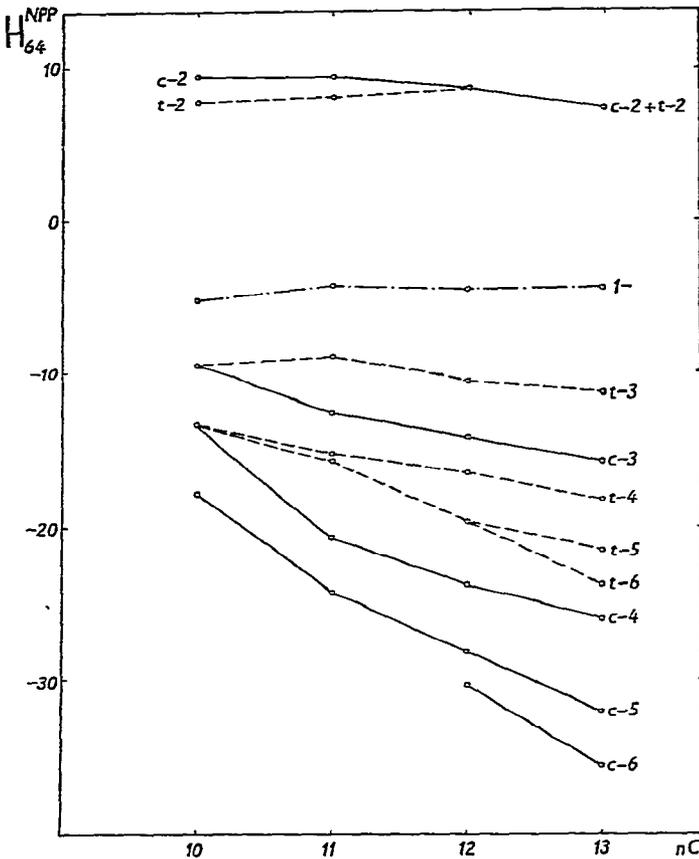


Fig. 9. Homomorphiefaktoren H_{64}^{NPP} von C_{10} - C_{13} - n -Alkenen an NPP bei 64°C . Symbole siehe Fig. 8.

Die geringere Polarität von NPP im Vergleich mit OBO^1 zeigt für n -Alkene im Mittel um fünf Indexeinheiten kleinere Retentionsindices. Ausserdem wird eine Verschiebung der Retention von *cis*- gegen *trans*-Isomere und eine Änderung in der Reihenfolge der Retention der n -Alkane und 1-Alkene bewirkt.

Die Selektivität für positionsisomere n -Alkene vergrössert sich mit der Verschiebung der Doppelbindung zum Ende des Substratmoleküls.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Messungen zeigten den Einfluss der smektischen Struktur auf die Retention von isomeren Alkylbenzenen und n -Alkenen und die grösste Selektivität für *p*-/*m*-Xylen im smektischen A-Bereich.

Die Ergebnisse im unterkühlten Bereich bieten interessante Möglichkeiten für die Optimierung von Trennungen von Mehrkomponentengemischen und zugleich für Aussagen über die Struktur vorliegender Phasen.

Insgesamt zeigten die smektischen Modifikationen eine grössere Selektivität für isomere Kohlenwasserstoffe als der nematische Bereich.

DANK

Die Autoren danken Herrn Dr.sc. H. Zschke (Halle) für die Überlassung der Pyrimidin-Verbindung.

ZUSAMMENFASSUNG

Hochleistungs-Glaskapillaren mit 5-*n*-Heptyl-2-(4-*n*-nonyloxyphenyl)-pyrimidin als stationärer Phase wurden in den Bereichen smektisch C und smektisch A sowie im nematischen, isotropen und kristallinen Bereich zur Trennung von isomeren Alkylbenzenen und *n*-Alkenen verwendet. Struktur-Retentions-Korrelationen konnten aus berechneten Retentionsindices und ihrer Temperaturabhängigkeit diskutiert werden.

Die smektischen Modifikationen zeigen im Vergleich mit bisher angewandten Trennsystemen bessere Trennungen für isomere *n*-Alkene.

LITERATUR

- 1 L. Soják, G. Kraus, I. Ostrovský, E. Královičová und J. Krupčík, *J. Chromatogr.*, 206 (1981) 463.
- 2 K. Seifert und G. Kraus, *J. Chromatogr.*, 192 (1980) 97.