

CHROM. 14,255

## HOCHLEISTUNGS-GASCHROMATOGRAPHIE AN FLÜSSIGKRISTALL-GLASKAPILLAREN

### IV. EINFLUSS DER ALTERNATION AUF DIE TRENNUNG VON ISOMEREN KOHLENWASSERSTOFFEN

LADISLAV SOJÁK\*

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

GUNTER KRAUS

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

und

IVAN OSTROVSKÝ und EVA KRÁĽOVIČOVÁ

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

(Eingegangen am 17. Juli 1981)

---

#### SUMMARY

*High-resolution gas chromatography on liquid crystal glass capillaries. IV. Influence of alternation on the separation of isomeric hydrocarbons*

The influence of the effect of alternation on separation of isomeric *n*-alkenes C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> was investigated on nematic, smectic and cholesteric mesophases. The results were compared with solution behaviour on common stationary phases.

It was found that, as a result of the effect of alternation on liquid crystals, *trans* isomers with an odd number of carbon atoms and the double bond between an odd number of carbon chains and *cis* isomers with an odd number of carbon atoms and the double bond between an even number of carbon chains have a higher retention.

---

#### EINLEITUNG

Flüssigkristalle zeigen in homologen Reihen eine Alternation der Klärpunkte<sup>1</sup>. Dabei ist mit zunehmender Kettenlänge ein absteigender Trend zu beobachten. An einer homologen Reihe von Oximestern wurde durch gaschromatographische Messungen eine Alternation der partiellen molaren Lösungsenthalpien und -entropien von verschiedenen Substraten gefunden, die zur Klärpunktsoszillation invers verlief<sup>2</sup>.

Die in vorangegangenen Arbeiten studierten Trennungen von isomeren Alkenen an Flüssigkristall-Glaskapillaren ermöglichen die Untersuchung des Einflusses der Alternation auf die Trennung in Abhängigkeit von der Kettenlänge der eingesetzten Substrate<sup>3-5</sup>.

## EXPERIMENTELLES

Als Substrate wurden Mischungen aller 66 isomeren *n*-Alkene  $C_{10}$ - $C_{15}$  sowie die korrespondierenden *n*-Alkane eingesetzt.

Die Messungen wurden mit einem Gaschromatographen Carlo Erba GI 452 mit Flammenionisationsdetektor durchgeführt. Es wurden Glaskapillaren mit nematischer [4-*n*-Pentylacetophenon-(*O*-4-*n*-octyloxybenzoyloxim) (OBO)]<sup>3</sup>, smektischer [5-*n*-Heptyl-2-(4-*n*-nonyloxyphenyl)-pyrimidin (NPP)]<sup>4</sup> und cholesterinischer [Cholesterylbutyrate (CHOB)]<sup>5</sup> Phase verwendet, deren Vorbehandlung, Säulenparameter und Retentionsverhalten bereits beschrieben wurden<sup>3-5</sup>.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Aus Ergebnissen an nematischen und smektischen Flüssigkristallen postulierten wir eine Zunahme der spezifischen Selektivität für die Trennung von benachbarten lageisomeren *n*-Alkenen mit der Verschiebung der Doppelbindung zum Ende des Moleküls<sup>3-5</sup>. Neben diesem wurden auch noch andere Effekte gefunden, die im Folgenden diskutiert werden sollen.

Besonders bemerkenswert war die unerwartete Retention von *trans*-6 nach *trans*-5-Dodecen an nematischer und smektischer Phase. Dabei handelt es sich um den einzigen Fall, dass Lageisomere mit der Doppelbindung in der Mitte des Moleküls nach Isomeren mit der Doppelbindung mehr zum Ende des Moleküls eluiert werden. Eine ähnliche Ausnahme an üblichen stationären Phasen ist die Elution von *trans*-4- vor *trans*-5-Decenen, was jedoch mit dem Einfluss des Propyleffektes erklärt werden kann<sup>6</sup>. Flüssigkristalle behindern den Propyleffekt<sup>3</sup>, sodass diese Isomere nicht getrennt werden.

Fig. 1 zeigt den Einfluss der Art der stationären Phase auf die Trennung isomerer *trans*-5- und *trans*-6-Dodecene. Dabei ist zu erkennen, dass an üblichen apolaren (Squalan) und polaren (Carbowax 20M) stationären Phasen die Reihenfolge der Retention *trans*-6 vor *trans*-5 ist. Im Gegensatz zu nematischen und smektischen Phasen wurde an der cholesterinischen Mesophase keine Trennung für *trans*-6- und *trans*-5-Dodecene gefunden (Mesophasetemperatur ist zu hoch). Die Trennung gehört im

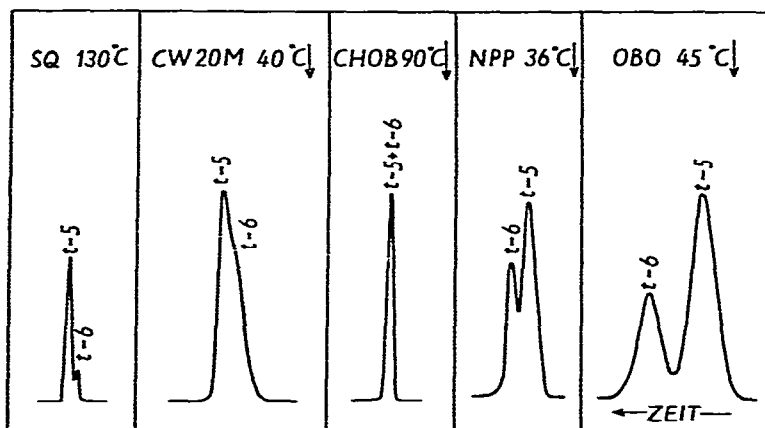


Fig. 1 Trennung der *trans*-5- und *trans*-6-Dodecene an Glaskapillaren mit Squalan (SQ), Carbowax 20M (CW 20M), CHOB, NPP und OBO. ↓ = Kühlung; ↑ = Heizung; *t* = *trans*.

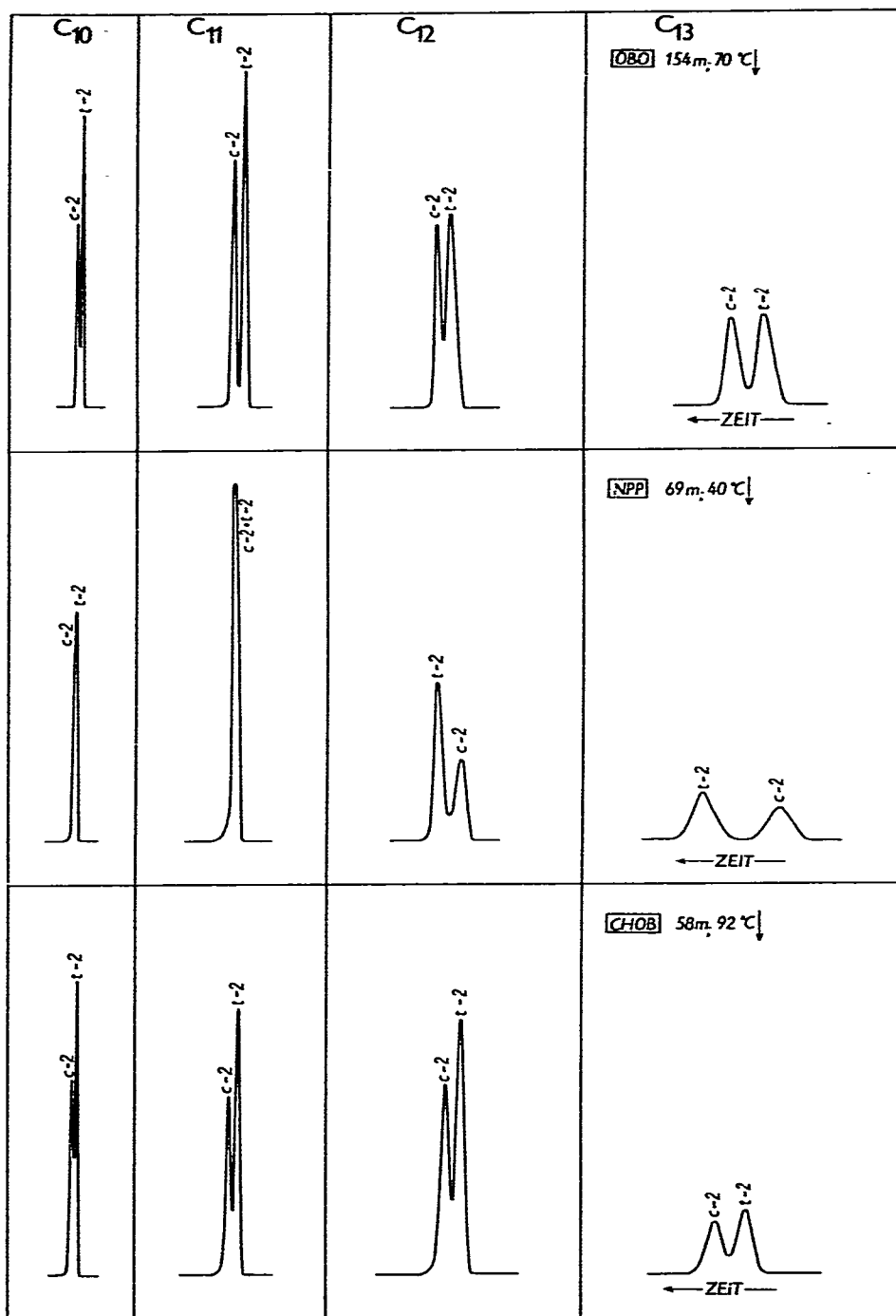


Fig. 2. Trennung von geometrischen  $C_{10}$ - $C_{13}$ -2-Alken-Isomeren an OBO, NPP und CHOB.  $t$  = *trans*;  $c$  = *cis*.

allgemeinen zu den schwierigsten Trennproblemen und ist bisher an Flüssigkristallen am besten gelungen. Das anomale Verhalten kann auf den Einfluss der Alternation zurückgeführt werden.

Der Effekt der Alternation der Trennung von geometrischen isomeren *cis*-2- und *trans*-2-*n*-Alkenen  $C_{10}$ - $C_{13}$  konnte an nematischer Phase (OBO) gezeigt werden<sup>3</sup>. In Fig. 2 wird dieser Effekt mit der Trennung an smektischer (NPP) und cholesterinischer (CHOB) Phase verglichen. Tabelle I zeigt die Trennfaktoren  $\alpha$  für diese Trennungen im Vergleich mit Squalan. Dabei ist zu sehen, dass die Werte für Squalan nicht alternieren, was für die smektische und cholesterinische Phase nicht klar erkennbar ist. Zwischen OBO und NPP sind einige Unterschiede in der Selektivität als Folge der umgekehrten Retention dieser Isomere zu erkennen.

TABELLE I

TRENNFAKTOREN  $\alpha$  VON GEOMETRISCHEN  $C_{11}$ - $C_{13}$ -2-ALKEN-ISOMEREN AN OBO, NPP, CHOB UND SQUALAN

‡ = Kühlung.

<i>cis</i> -2-/ <i>trans</i> -2-	$\alpha$ OBO 70 C ‡	$\alpha$ NPP 40 C ‡	$\alpha$ CHOB 92 C ‡	$\alpha$ SQ 90 C
<i>n</i> -Undecene	1.016	1.000	1.017	1.037
<i>n</i> -Dodecene	1.009	0.986	1.013	1.036
<i>n</i> -Tridecene	1.010	0.982	1.013	1.035

Tabelle II zeigt die Trennfaktoren  $\alpha$  für OBO, NPP und CHOB für lageisomere *trans*- und *cis*-*n*-Alkene  $C_{11}$ - $C_{13}$  sowie für Squalan. Während die  $\alpha$ -Werte für *trans*- und *cis*-Isomere an Squalan mit zunehmender C-Zahl monoton steigen, zeigen die *trans*- und *cis*-Isomere an OBO, NPP und CHOB eine Alternation. Der Vergleich der Trennfaktoren an OBO und Squalan ist in Fig. 3 zu sehen. Es ist auch erkennbar, dass sich der Alternationseffekt im isotropen Bereich verkleinert. Die Temperaturabhängigkeit der Trennfaktoren für *trans*-4-/*trans*-5- und *trans*-5-/*trans*-6-Dodecenen an OBO ist in Fig. 4 dargestellt. Der Alternationseffekt ist auch erkennbar durch Vergleich der  $\alpha$ -Werte für korrespondierende geometrische Isomere (Tabelle III).

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass alle *trans*-Isomere mit gerader C-Zahl und mit der Doppelbindung zwischen geradzahligem Kohlenstoffketten an Flüssigkristallen selektiver zurückgehalten werden als andere *trans*-Isomere. Der Vergleich der korrespondierenden Strukturen von *trans*-Isomeren zeigt, dass solche Isomere sich der Mesophasenstruktur starker anpassen können (Fig. 5). Ein ähnlicher Effekt wurde für *cis*-Isomere mit gerader C-Zahl und der Doppelbindung zwischen ungeradzahligem Kohlenstoffketten gefunden (Fig. 6).

Aus den Ergebnissen folgt weiter, dass die Koelution von *trans*-4- mit *trans*-5-Decen auf Flüssigkristallen<sup>3</sup> auch durch die Alternationseffekt beeinflusst wird.

Die Klärpunktsoszillation und die parallel dazu verlaufende Oszillation der Aktivitätskoeffizienten an einer homologen Reihe von 4-*n*-Pentylacetophenon-/O-4-*n*-alkoxybenzoyloximen zeigte bei geradzahligem Kettenlängen der Alkoxykette die größten Werte, was auf eine Alternation in der Polarisierbarkeitsanisotropie der Moleküle und im Ordnungsgrad der Phase schliessen lässt<sup>2</sup>. Die den höheren

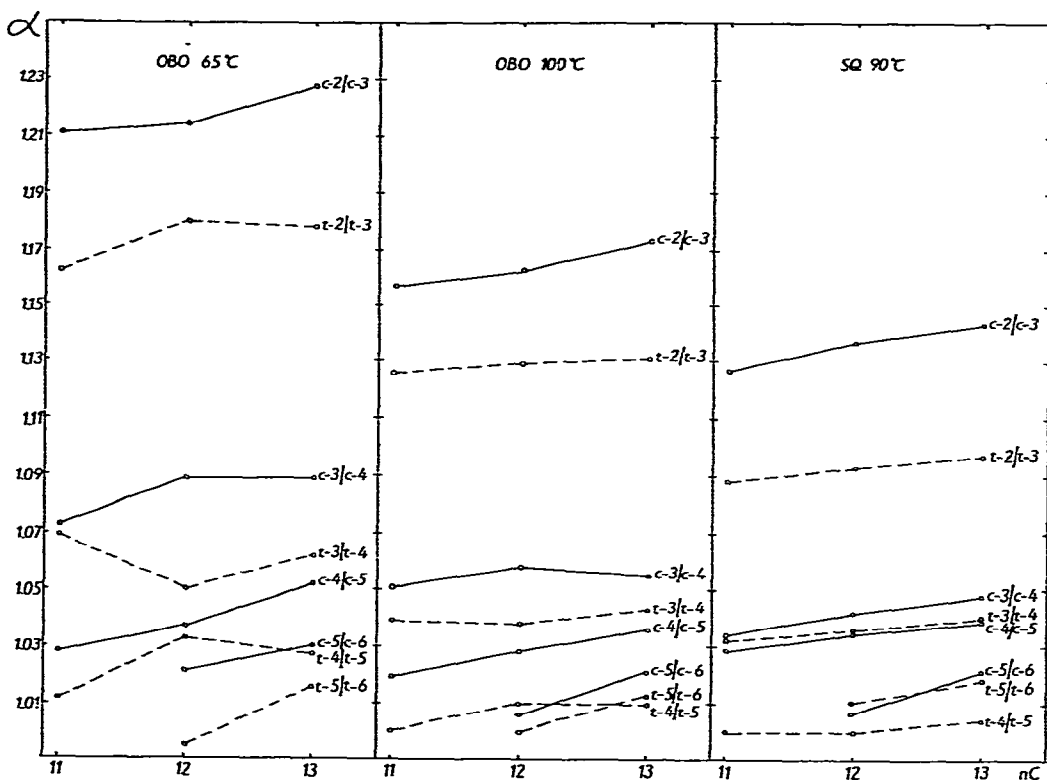


Fig. 3. Trennfaktoren  $\alpha$  von  $C_{11}$ - $C_{13}$ - $n$ -Alkene an OBO und Squalan.

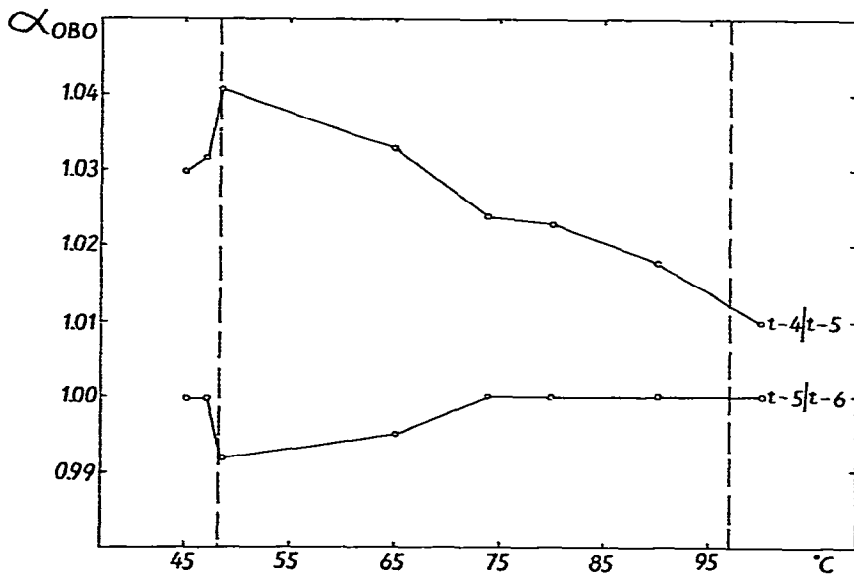


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der Trennfaktoren  $\alpha$  für  $trans-4/trans-5$ - und  $trans-5/trans-6$ -Dodecene an OBO.

TABELLE II  
 TRENNFAKTOREN  $\alpha$  VON LAGEISOMEREN C<sub>11</sub>, C<sub>13</sub>-*n*-ALKENEN AN OBO, NPP, CHOB UND SQUALAN (SQ)

	OBO 65°C ↑			NPP 40°C ↓			CHOB 90°C ↓			SQ 90°C		
	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
<i>t</i> -2-/ <i>t</i> -3-	1.163	1.180	1.178	1.177	1.205	1.207	1.139	1.143	1.146	1.088	1.093	1.097
<i>t</i> -3-/ <i>t</i> -4-	1.069	1.050	1.062	1.063	1.058	1.075	1.049	1.046	1.054	1.033	1.036	1.040
<i>t</i> -4-/ <i>t</i> -5-	1.012	1.033	1.037	1.011	1.042	1.040	1.000	1.022	1.023	1.000	1.000	1.004
<i>t</i> -5-/ <i>t</i> -6-	—	0.995	1.016	—	0.993	1.021	—	1.000	1.017	—	1.011	1.018
<i>c</i> -2-/ <i>c</i> -3-	1.211	1.214	1.227	1.218	1.237	1.257	1.182	1.180	1.189	1.127	1.137	1.143
<i>c</i> -3-/ <i>c</i> -4-	1.073	1.089	1.089	1.072	1.095	1.103	1.066	1.078	1.081	1.034	1.042	1.048
<i>c</i> -4-/ <i>c</i> -5-	1.028	1.037	1.052	1.028	1.041	1.059	1.024	1.036	1.049	1.029	1.035	1.039
<i>c</i> -5-/ <i>c</i> -6-	—	1.021	1.030	—	1.015	1.032	—	1.019	1.029	—	1.007	1.021

TABELLE III

TRENNFAKTOREN  $\alpha$  VON GEOMETRISCHEN C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub> *n*-ALKEN-ISOMEREN AUF OBO, NPP UND CHOB

	OBO 65°C ↑			NPP 40°C ↓			CHOB 90°C ↓		
	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
<i>cis</i> -2-/ <i>trans</i> -2-	1.013	1.003	1.006	1.000	0.986	0.982	1.017	1.013	1.013
<i>cis</i> -3-/ <i>trans</i> -3-	0.972	0.979	0.966	0.966	0.961	0.943	0.984	0.981	0.977
<i>cis</i> -4-/ <i>trans</i> -4-	0.957	0.939	0.942	0.958	0.928	0.919	0.967	0.954	0.952
<i>cis</i> -5-/ <i>trans</i> -5-	0.942	0.936	0.919	0.943	0.929	0.902	0.944	0.940	0.929
<i>cis</i> -6-/ <i>trans</i> -6-	—	0.911	0.906	—	0.909	0.893	—	0.923	0.918

Klärpunkt bewirkende grössere intermolekulare Wechselwirkung der Moleküle der nematischen Phase erschwert den Lösevorgang für Substratmoleküle. Dadurch ist es wahrscheinlich nur für die o.g. *trans*- und *cis*-Isomere möglich, stärker in die Mesophasenstruktur einzudringen.

Messungen der Länge/Breite-Relation ("shape parameter") der *n*-Alken-Moleküle an Kalottenmodellen sind in Tabelle IV zusammengestellt. Sie nehmen in homologer Reihe mit zunehmender C-Zahl zu und sind für *trans*-Isomere grösser als für *cis*-Isomere. Der Unterschied zwischen benachbarten *trans*-Isomeren ist jedoch nicht signifikant. Bei *cis*-Isomeren mit der Verschiebung der Doppelbindung von der Mitte zum Ende des Moleküls wachsen diese Parameter, was in Übereinstimmung steht mit der bereits beschriebenen Selektivität für diese Substrate<sup>3,4</sup>. Die Selektivität für *trans*-Isomere konnte damit jedoch nicht erklärt werden. Die Messgenauigkeit reicht auch nicht aus für die Beschreibung der Alternation, d.h. die gaschromatographische Messung ist für diese Effekte empfindlicher.

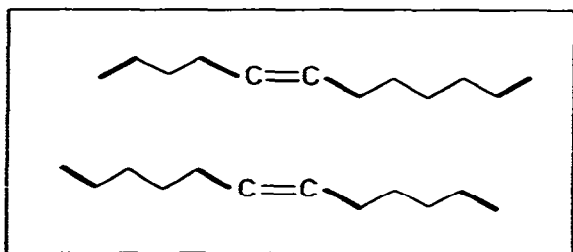
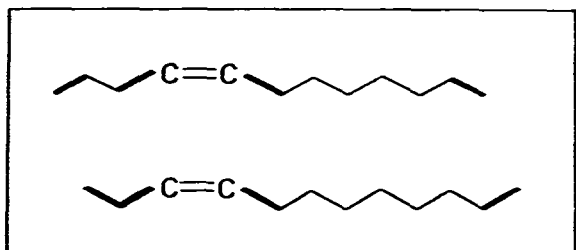
Fig. 5. Strukturschema von *trans*-5- und *trans*-6-Dodecen.Fig. 6. Strukturschema von *cis*-4- und *cis*-3-Dodecen.

TABELLE IV  
LÄNGE/BREITE-VERHÄLTNIS DER C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> *n*-ALKEN-MOLEKÜLE

	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
<i>trans</i> -2-	2.98	3.33	3.59	3.77
<i>trans</i> -3-	3.03	3.29	3.55	3.77
<i>trans</i> -4-	3.03	3.29	3.53	3.77
<i>trans</i> -5-	3.08	3.29	3.55	3.73
<i>trans</i> -6-	—	—	3.53	3.77
<i>cis</i> -2-	2.77	2.90	3.04	3.31
<i>cis</i> -3-	2.63	2.77	2.93	3.29
<i>cis</i> -4-	2.42	2.62	2.73	2.92
<i>cis</i> -5-	2.45	2.56	2.70	2.81
<i>cis</i> -6-	—	—	2.65	2.73
1-	3.08	3.34	3.61	3.88

Untersuchungen des Retentionsverhaltens von Tetradecen und Pentadecen wurden an NPP durchgeführt. Der Einfluss der Alternation auf die Trennung von *trans*-5- und *trans*-6-C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> *n*-Alkenen ist in Fig. 7 zu sehen. Die Alternation für *trans*-6-Tetradecen zeigt sich deutlich, da *trans*-6- entgegen den Regeln für das Retentionsverhalten<sup>7</sup> aufgrund der Alternation näher zum *trans*-5-Tetradecen eluiert wird (Fig. 8).

Für die praktische Seite der Trennung von isomeren *n*-Alkenen ist der Alternationseffekt sehr wichtig, da er die Trennbedingungen beeinflusst. Lageisomere mit der Doppelbindung in der Mitte des Moleküls sind gewöhnlich die am schwersten zu trennenden Isomerenpaare. Gerade bei Isomeren mit der Doppelbindung zwischen geradzahligem Kohlenstoffketten z.B. bewirkt der Alternationseffekt eine Vergrößerung der Retention für *trans*-6-Dodecen und *trans*-6-Tetradecen. Dadurch lassen sich an Flüssigkristallen bessere Trennungen in kürzeren Zeiten als an üblichen stationären Phasen erzielen. Die negative Beeinflussung der Auflösung benachbarter Lageisomere durch den Alternationseffekt wird in andere Arbeit<sup>8</sup> diskutiert.

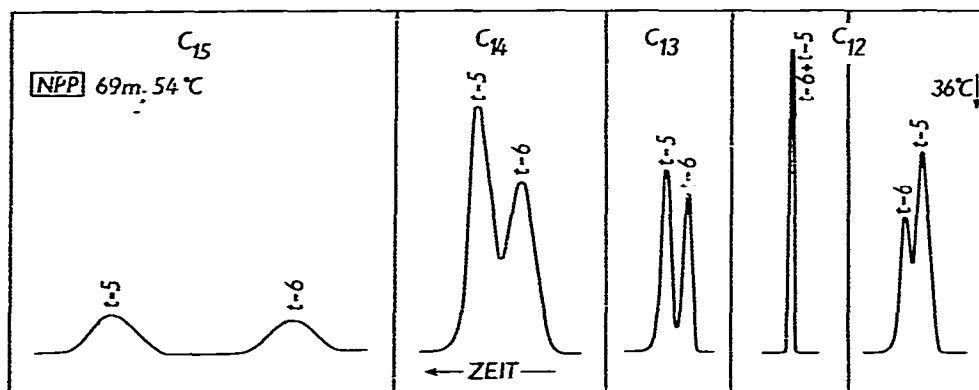


Fig. 7. Trennung der *trans*-5- und *trans*-6-C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-*n*-Alkene an NPP.



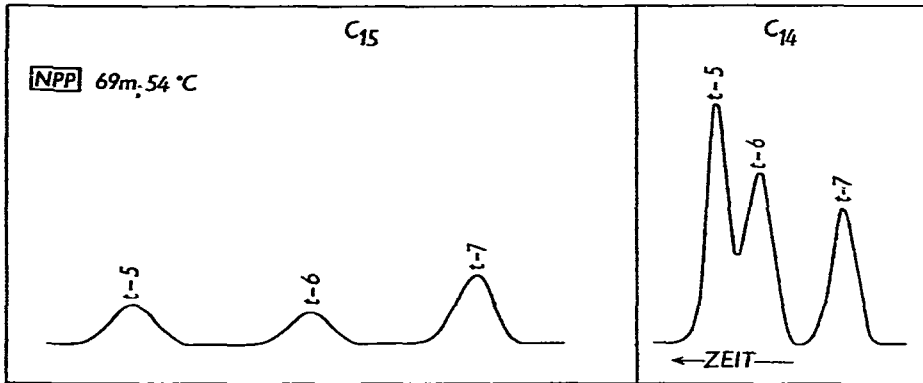


Fig. 8. Trennung der *trans*-5-, *trans*-6- und *trans*-7-  $C_{14}$ - und  $C_{15}$ -*n*-Alkene an NPP.

### SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Leistungsfähigkeit von nematischen, smektischen und cholesterinischen Mesophasen-Trennsystemen konnte an Trennungen von isomeren *n*-Alkenen gezeigt werden. Aufgrund des Alternationseffektes werden *trans*-Isomere mit geradzahlicher C-Zahl und der Doppelbindung zwischen geradzahlichen Kohlenstoffketten relativ stärker gelöst als andere benachbarte *trans*-Isomere. Ein ähnlicher Einfluss wurde für *cis*-Isomere mit geradzahlicher C-Zahl und der Doppelbindung zwischen ungeradzahlichen Kohlenstoffketten gefunden.

Der Einfluss der Alternation auf die Retention ist relativ klein, er ist jedoch bei Verwendung von Hochleistungs-Glaskapillaren signifikant.

Der Alternationseffekt ist sehr wichtig für die schwierige Trennung von isomeren *n*-Alkenen mit der Doppelbindung in der Mitte des Moleküls. Aufgrund der diskutierten Ergebnisse soll seine Anwendung auch für die Trennung von *trans*-7- und *trans*-8-Hexadecenen und *trans*-8 und *trans*-9-Oktadecenen und den entsprechenden *cis*-Isomeren untersucht werden, für welche an üblichen stationären Phasen Trennstufenzahlen von  $N = 10^6$ – $10^7$  theoretischen Böden benötigt werden.

### ZUSAMMENFASSUNG

Der Einfluss der Alternationseffektes auf die Trennung von isomeren  $C_{10}$ – $C_{15}$ -*n*-Alkenen wurde an nematischen, smektischen und cholesterinischen Mesophasen untersucht. Die Ergebnisse wurden mit dem Löseverhalten an üblichen stationären Phasen verglichen.

Der Einfluss der Alternation auf die Retention an Flüssigkristallen wurde gefunden für *trans*-Isomere mit geradzahlicher C-Zahl und der Doppelbindung zwischen geradzahlichen Kohlenstoffketten sowie für *cis*-Isomere mit geradzahlicher C-Zahl und der Doppelbindung zwischen ungeradzahlichen Kohlenstoffketten.

### LITERATUR

- 1 D. Demus, Z. Chem., 15 (1975) 1.
- 2 G. Kraus, K. Seifert und H. Schubert, J. Chromatogr., 100 (1974) 101.

- 3 L. Soják, G. Kraus, I. Ostrovský, E. Královičová und J. Krupčík, *J. Chromatogr.*, 206 (1981) 463.
- 4 L. Soják, G. Kraus, I. Ostrovský, E. Královičová und J. Krupčík, *J. Chromatogr.*, 206 (1981) 475.
- 5 L. Soják, G. Kraus, I. Ostrovský, E. Královičová und P. Farkaš, *J. Chromatogr.*, 219 (1981) 225.
- 6 L. Soják, P. Zahradník, J. Leška und J. Janák, *J. Chromatogr.*, 174 (1979) 97.
- 7 L. Soják, J. Janák und J. A. Rijks, *J. Chromatogr.*, 135 (1977) 71.
- 8 L. Soják, G. Kraus, P. Farkaš und I. Ostrovský, *J. Chromatogr.*, submitted for publication.