

CHROM. 14,538

## HOCHLEISTUNGS-GASCHROMATOGRAPHIE AN FLÜSSIGKRISTALL-GLASKAPILLAREN

### V. TRENNUNG VON ISOMEREN *n*-TRIDECENEN UND *n*-TETRADECENEN

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

PAVEL FARKAŠ und IVAN OSTROVSKÝ

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

(Eingegangen am 13. November 1981)

---

#### SUMMARY

*High-resolution gas chromatography with liquid crystal glass capillaries. V. Separation of isomeric *n*-tridecenes and *n*-tetradecenes*

The separation of isomeric *n*-tridecenes and tetradecenes was investigated on high-performance glass capillaries with nematic 4-*n*-pentyl-acetophenone (O-4-*n*-pentyloxybenzoyloxime).

The reproducibility of retention indices of *n*-alkenes in contrast to alkylbenzenes show only a small dependence on the film thickness of stationary phase.

The influence of the effect of alternation on the resolution of neighboring positional isomers could be confirmed.

---

#### EINLEITUNG

Trennungen von isomeren C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-*n*-Alkenen an Flüssigkristall-Glaskapillaren mit nematischer, smektischer und cholesterinischer Mesophase wurden bereits beschrieben<sup>1-3</sup>. Dabei konnten bessere und schnellere Trennungen der Isomerengemische erzielt werden als an üblichen stationären Phasen. Die spezifische Selektivität von Flüssigkristallen für die Trennung dieser Isomere steht in Übereinstimmung mit der Verschiebung der Doppelbindung von der Mitte zum Ende des Moleküls und der damit verbundenen Vergrößerung ihres Länge-Breite-Verhältnisses sowie der in der gleichen Richtung verlaufenden Elutionsfolge. Die Regelmäßigkeit der Retention der Lageisomere wird zusätzlich durch den Alternationseffekt beeinflusst<sup>4</sup>.

Die Selektivität für isomere *n*-Alkene ist in den untersuchten Mesophasen ähnlich, sodass wir uns für die Messungen auf eine nematische Phase beschränkten. Zum Vergleich mit vorangegangenen Untersuchungen an 4-*n*-Pentylacetophenon-(*O*-4-*n*-octyloxybenzoyloxim) (OBO)<sup>1</sup> wurde ein homologer Oximester 4-*n*-Pentylacetophenon-(*O*-4-*n*-pentyloxybenzoyloxim) (PBO) eingesetzt. Darüberhinaus sollten die Trennbedingungen optimiert und die Reproduzierbarkeit der Retentionsdaten untersucht werden.

## EXPERIMENTELLES

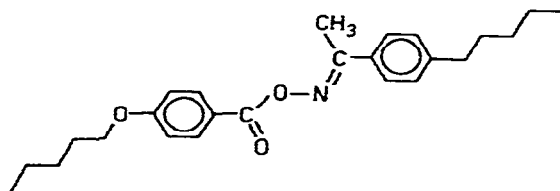
Als Substrate wurden Modellmischungen aller isomeren *n*-Alkene C<sub>13</sub> und C<sub>14</sub> zusammen mit den entsprechenden *n*-Alkanen eingesetzt.

Die Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer F 11 Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor durchgeführt, als Trägergas diente Wasserstoff (35 cm/sec).

Zur Optimierung und Messung der Reproduzierbarkeit der Retentionsdaten wurden 7 Glaskapillaren mit unterschiedlichen Schichtdicken dynamisch belegt (0.2–20% stationäre Phase in Chloroform).

Das Retentionsverhalten wurde an einer 62-m langen Glaskapillare (0.25 mm I.D. und 2.5% stationäre Phase in Chloroform) untersucht. Sie bestand aus weichem Na-Ca-Glas (Typ Unihost; Kavalier, Teplice, Tschechoslowakei) und wurde nach Ätzung mit Chlorwasserstoffgas mit Stickstoff bei 160°C aktiviert.

Die Effektivität dieser Säule für *trans*-2-Tetradecen bei 74°C und einem Kapazitätsverhältnis von  $k = 16.2$ ,  $n = 180,000$  theoretische und  $N = 160,000$  effektive Böden. Als stationäre Phase diente PBO<sup>5</sup> mit einem nematischen Bereich von 63–94°C (unterkühlbar bis 27°C):



Die zum Vergleich verwendete Glaskapillare mit nematischer Phase (OBO) wurde bereits beschrieben<sup>1</sup>. Die Korrelation mit üblichen stationären Phasen erfolgte an einer Squalan-Glaskapillare (50 m, 0.25 mm I.D., deaktiviert mit Dimethyldichlorsilan). Die Effektivität dieser Säule betrug  $n = 210,000$  theoretische und  $N = 180,000$  effektive Böden für *trans*-2-Tridecen bei 90°C und einem Kapazitätsverhältnis von  $k = 14.5$ . Als Trägergas wurde ebenfalls Wasserstoff (33 cm/sec) verwendet.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Trennungen der isomeren *n*-Tridecene und *n*-Tetradecene an PBO und Squalan zeigen Fig. 1 und 2. Die berechneten Retentions indices wurden in Tabelle I zusammengestellt.

Die Reproduzierbarkeit der Retentionsindices für *n*-Alkene wurde an 7 Glas-

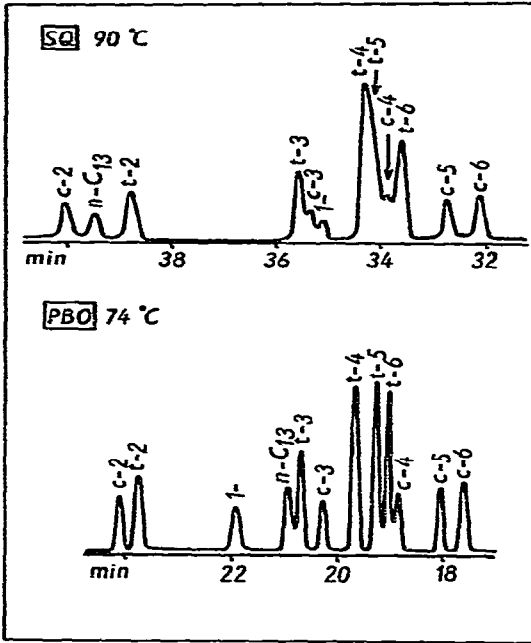


Fig. 1. Trennung von isomeren *n*-Tridecenen an PBO und Squalan (SQ). *c*- = *cis*-, *t*- = *trans*-Isomere. *n*-C<sub>13</sub> = *n*-Tridecan.

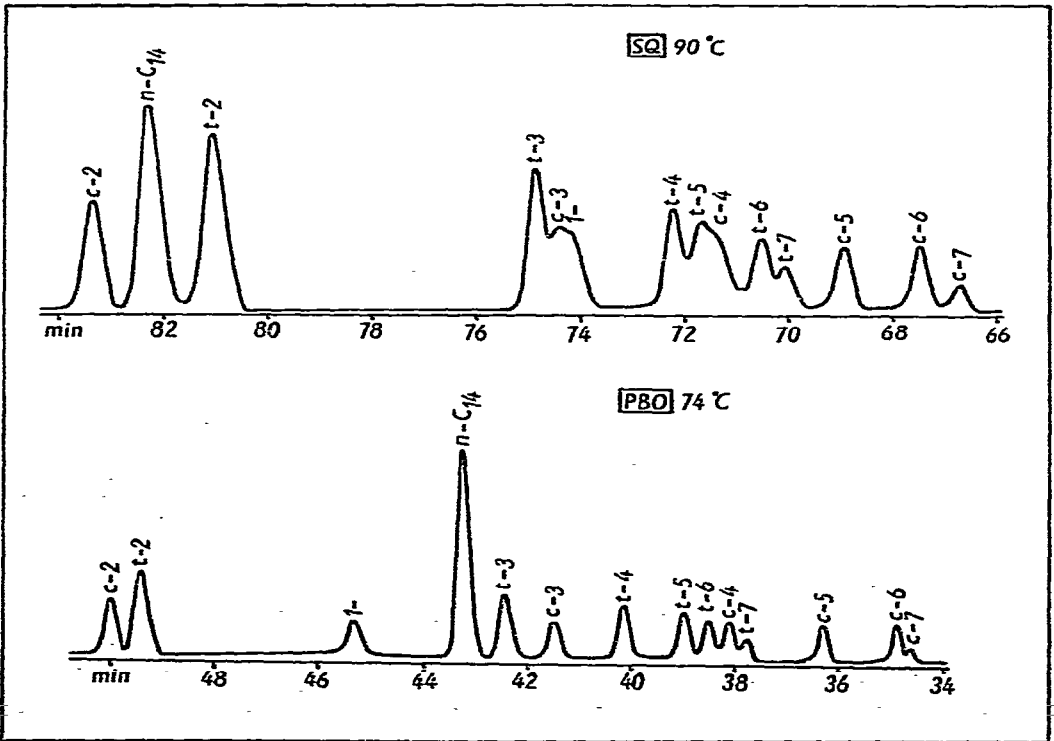


Fig. 2. Trennung von isomeren *n*-Tetradecenen an PBO und Squalan. *c*- = *cis*-, *t*- = *trans*-Isomere. *n*-C<sub>14</sub> = *n*-Tetradecan.

TABELLE I

RETENTIONSINDICES DER *n*-TRIDECENE UND *n*-TETRADECENE AN PBO UND SQUALAN BEI 74°C UND DIE  $dl/dT$ -WERTE FÜR DEN BEREICH 65–74°C

<i>n</i> -Alkene	PBO		Squalan	
	$I_{74}$	$dl/dT$	$I_{74}$	$10 \cdot dl/dT$
<i>cis</i> -6-Tridecen	1275.2	0.49	1270.1	0.73
<i>cis</i> -5-Tridecen	1278.7	0.46	1272.8	0.70
<i>cis</i> -4-Tridecen	1285.0	0.42	1276.5	0.68
<i>cis</i> -3-Tridecen	1295.3	0.32	1283.5	0.43
<i>cis</i> -2-Tridecen	1319.8	0.02	1301.5	0.38
<i>trans</i> -6-Tridecen	1286.4	0.29	1276.8	0.45
<i>trans</i> -5-Tridecen	1288.1	0.23	1279.0	0.39
<i>trans</i> -4-Tridecen	1291.0	0.21	1279.9	0.25
<i>trans</i> -3-Tridecen	1298.4	0.19	1285.6	-0.05
<i>trans</i> -2-Tridecen	1317.8	0.09	1297.7	0.00
1-Tridecen	1306.4	0.10	1288.7	0.23
<i>cis</i> -7-Tetradecen	1369.9	0.43	1365.5	0.93
<i>cis</i> -6-Tetradecen	1371.0	0.48	1367.4	0.90
<i>cis</i> -5-Tetradecen	1376.4	0.38	1370.9	0.87
<i>cis</i> -4-Tetradecen	1383.0	0.30	1376.8	0.70
<i>cis</i> -3-Tetradecen	1394.7	0.34	1383.4	0.43
<i>cis</i> -2-Tetradecen	1419.5	0.09	1401.6	0.43
<i>trans</i> -7-Tetradecen	1381.7	0.21	1373.6	0.63
<i>trans</i> -6-Tetradecen	1384.4	0.19	1375.0	0.60
<i>trans</i> -5-Tetradecen	1386.0	0.20	1377.8	0.50
<i>trans</i> -4-Tetradecen	1390.0	0.10	1379.1	0.37
<i>trans</i> -3-Tetradecen	1397.5	0.16	1385.2	0.10
<i>trans</i> -2-Tetradecen	1417.9	0.09	1397.7	0.03
1-Tetradecen	1406.3	0.13	1383.4	0.27

kapillaren mit verschiedenen Filmdicken untersucht<sup>6</sup>. Am Beispiel von *cis*-3-Tridecen in Fig. 3 ist zu erkennen, dass die Retentionsindices von *n*-Alkenen praktisch unabhängig vom Kapazitätsverhältnis  $k$  (Filmdicke) sind, was auf einen ähnlichen Retentionsmechanismus wie bei den *n*-Alkanen schliessen lässt. Für *n*-Pentylbenzen dagegen wurde eine grosse Abhängigkeit im Bereich kleiner  $k$ -Werte gefunden.

Die Chromatogramme zeigen, dass an PBO unter den geschriebenen Versuchsbedingungen alle isomeren *n*-Alkene  $C_{13}$  und  $C_{14}$  sowie die entsprechenden *n*-Alkane getrennt werden. Im Vergleich mit vorher untersuchten Mesophasen [OBO, 5-*n*-Heptyl-2-(4-*n*-nonyloxyphenyl)-pyrimidin (NPP), Cholesterylbutyrat(CHOB)] konnten an PBO bei ähnlicher Auflösung um das 2–3 fache verkürzte Analysenzeiten erzielt werden. Ursache dafür ist hauptsächlich die optimale Filmdicke der stationären Phase und nicht ihre chemische Struktur, was durch einen Vergleich der  $\alpha$ -Werte von benachbarte Lageisomeren *n*-Alkenen an PBO und OBO gezeigt werden kann (Tabelle II).

Der Vergleich mit Squalan zeigt die Vorteile der Flüssigkristallkapillare, jedoch ist in Fig. 4 zu erkennen, dass *cis*-7/*cis*-6-Tetradecen an Squalan besser getrennt werden. Dieser Resultat lässt sich auf der Basis der Alternationseffekts erklären<sup>4</sup>. *cis*-Isomere mit geradzahligem C-Zahl und der Doppelbindung zwischen un-

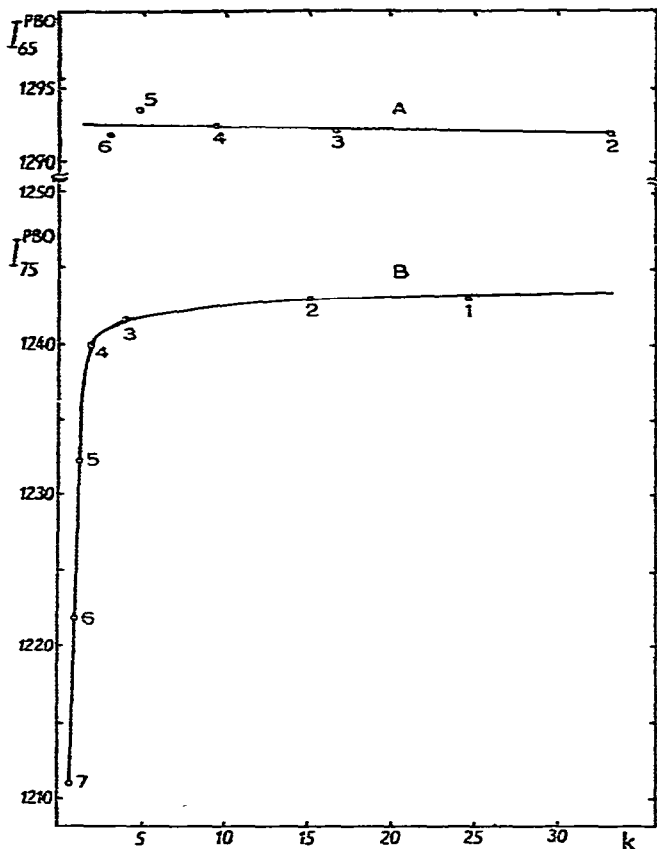


Fig. 3. Abhängigkeit der Retentionsindices von *cis*-3-Tridecen (A) bei 65°C und *n*-Pentylbenzen (B) bei 75°C vom Kapazitätsverhältnis an PBO. Glaskapillaren mit unterschiedlichen Schichtdicken dynamisch belegt: 1 = 20%, 2 = 10%, 3 = 5%, 4 = 2.5%, 5 = 0.8%, 6 = 0.4%, 7 = 0.2% PBO in chloroform.

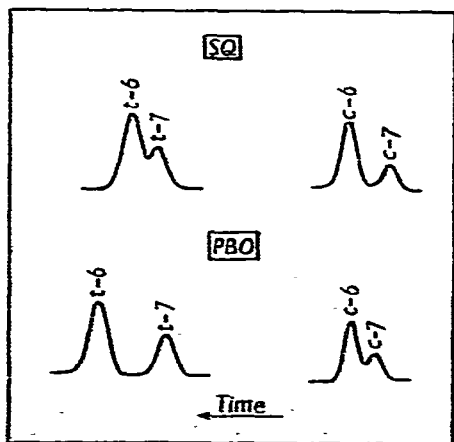


Fig. 4. Vergleich der Trennungen von *cis*-7/*cis*-6- und *trans*-7/*trans*-6-Tetradecen an PBO und Squalan bei 74°C.

TABELLE II

VERGLEICH DER  $\alpha$ -WERTE VON BENACHBARTEN LAGEISOMEREN *n*-ALKENEN AN PBO, OBO UND SQUALAN (SQ) BEI 74°C

	$\alpha_{74}^{OBO}$	$\alpha_{74}^{PBO}$	$\alpha_{74}^{SQ}$
<i>n</i> -Tridecene			
<i>cis</i> -5-/ <i>cis</i> -6-	1.028	1.028	1.024
<i>cis</i> -4-/ <i>cis</i> -5-	1.051	1.050	1.032
<i>cis</i> -3-/ <i>cis</i> -4-	1.083	1.085	1.061
<i>cis</i> -2-/ <i>cis</i> -3-	1.211	1.213	1.126
<i>trans</i> -5-/ <i>trans</i> -6-	1.015	1.013	1.019
<i>trans</i> -4-/ <i>trans</i> -5-	1.024	1.023	1.007
<i>trans</i> -3-/ <i>trans</i> -4-	1.057	1.060	1.049
<i>trans</i> -2-/ <i>trans</i> -3-	1.166	1.165	1.143
<i>n</i> -Tetradecene			
<i>cis</i> -6-/ <i>cis</i> -7-	—	1.009	1.016
<i>cis</i> -5-/ <i>cis</i> -6-	—	1.044	1.030
<i>cis</i> -4-/ <i>cis</i> -5-	—	1.053	1.049
<i>cis</i> -3-/ <i>cis</i> -4-	—	1.096	1.057
<i>cis</i> -2-/ <i>cis</i> -3-	—	1.215	1.165
<i>trans</i> -6-/ <i>trans</i> -7-	—	1.021	1.011
<i>trans</i> -5-/ <i>trans</i> -6-	—	1.013	1.023
<i>trans</i> -4-/ <i>trans</i> -5-	—	1.032	1.011
<i>trans</i> -3-/ <i>trans</i> -4-	—	1.061	1.052
<i>trans</i> -2-/ <i>trans</i> -3-	—	1.174	1.111

geradzahigen Kohlenstoffketten besitzen eine lineare Struktur und werden daher stärker festgehalten als benachbarte Lageisomere, wodurch sich die Elution des *cis*-7-Tetradecens näher zum *cis*-6-Tetradecen verschiebt.

Bei den entsprechenden *trans*-Isomeren ist die Trennung an PBO besser als an Squalan, da das *trans*-6-Isomere aufgrund seiner lineareren Struktur wesentlich später eluiert (geradzahige C-Zahl und Doppelbindung zwischen geradzahigen Kohlenstoffketten) und damit eine bessere Trennung der Isomere bewirkt wird. Somit zeigen die Ergebnisse, dass der Alternationseffekt die Auflösung positiv oder negativ beeinflussen kann in Abhängigkeit davon, ob lineare Isomere nach oder vor benachbarten Isomeren eluieren. Dieses Resultat ist auch durch Vergleich der  $\alpha$ -Werte an Squalan, PBO und OBO in Tabelle II zu erkennen.

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Trennung aller isomeren *n*-Tridecene und *n*-Tetradecene sowie der korrespondierenden *n*-Alkane an Flüssigkristallkapillaren konnte durch Optimierung der Filmdicke und der Säulentemperatur verbessert werden.

Die Retentionsindices von *n*-Alkenen sind an dieser Trennphase unabhängig von der Filmdicke.

Die positive und negative Beeinflussung der Auflösung benachbarter Lageisomere durch den Alternationseffekt konnte durch Vergleich mit Squalan gezeigt werden.

## DANK

Die Autoren danken Herrn Dr. W. Weissflog (Halle) für die Überlassung der stationären Phase.

## LITERATUR

- 1 L. Soják, G. Kraus, I. Ostrovský, E. Kráľovičová und J. Krupčík, *J. Chromatogr.*, 206 (1981) 463.
- 2 L. Soják, G. Kraus, I. Ostrovský, E. Kráľovičová und J. Krupčík, *J. Chromatogr.*, 206 (1981) 475.
- 3 L. Soják, G. Kraus, I. Ostrovský, E. Kráľovičová und P. Farkaš, *J. Chromatogr.*, 219 (1981) 225.
- 4 L. Soják, G. Kraus, I. Ostrovský, und E. Kráľovičová, *J. Chromatogr.*, 234 (1982) 347.
- 5 W. Weissflog, H. Schubert, S. König, D. Demus und L. Vogel, *J. Prakt. Chem.*, 319 (1977) 507.
- 6 L. Soják, V. G. Berezkin und J. Janák, *J. Chromatogr.*, 209 (1981) 15.