

CHROM. 14,220

HOCHLEISTUNGS-GASCHROMATOGRAPHIE AN FLÜSSIGKRISTALL-GLASKAPILLAREN

III. TRENNUNG VON ISOMEREN KOHLENWASSERSTOFFEN AN CHOLESTERINISCHER MESOPHASE

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.)

und

IVAN OSTROVSKÝ, EVA KRÁLOVICOVÁ und PAVEL FARKAŠ

Chemisches Institut, Comenius Universität, Mlynská dolina CH-2, 816 50 Bratislava (Tschechoslowakei)
(Eingegangen am 23. Juni 1981)

SUMMARY

High-resolution gas chromatography with liquid crystal glass capillaries. III. Separation of hydrocarbon isomers on cholesteric mesophase

High-performance glass capillary columns with cholesteryl butyrate as stationary phase were applied for separations of isomeric alkylbenzenes and *n*-alkenes in cholesteric, crystalline, isotropic and supercooled range. Structure-retention correlations, retention indices, dI/dT values and homomorphy factors are discussed.

The cholesteric modification shows a higher selectivity for *trans-cis*-isomeric *n*-alkenes, than nematic and smectic mesophases or common stationary phases.

EINLEITUNG

Nach Untersuchungen an nematischen und smektischen Modifikationen^{1,2} wurde das Retentionsverhalten isomerer Kohlenwasserstoffe an einer cholesterinischen Mesophase gemessen. Solche Phasen wurden erstmals von Dewar und Schroeder³, Barrall *et al.*⁴ sowie von Kelker und Winterscheidt⁵ in gepackten Säulen gaschromatographisch untersucht. Von Heath *et al.*⁶ wurde Cholesterylcinnamat in Glaskapillaren zur Isomerentrennung eingesetzt. Insgesamt wurden cholesterinische Phasen wie auch smektische Flüssigkristalle in der Gaschromatographie bisher wenig verwendet.

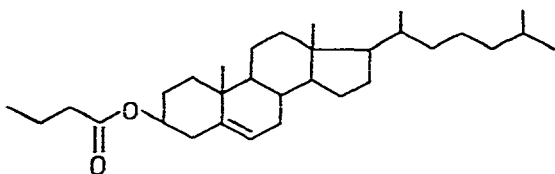
Cholesterinische Flüssigkristalle sind eine Variante der nematischen Struktur, bei der sich die Vorzugsrichtung der einzelnen Ebenen von Schicht zu Schicht um einen bestimmten Winkel ändert. Daraus resultiert eine verdrehte Struktur, die be-

sondere Löseeigenschaften erwarten lässt. Der Drehsinn der Verdrillung hängt vom Vorliegen des *d*- oder *l*-Enantiomeren ab, die Ganghöhe der Helix ist temperaturabhängig. Die cholesterinische Mesophase tritt nur bei optisch aktiven Verbindungen auf und ist der nematischen Struktur energetisch nahezu gleichwertig.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der cholesterinischen Struktur auf die Selektivität der Trennung von isomeren Kohlenwasserstoffen untersucht und mit den Löseeigenschaften nematischer und smektischer Phasen verglichen.

EXPERIMENTELLES

Als stationäre Phase verwendeten wir Cholesterylbutyrat (CHOB) der Firma E. Merck (Darmstadt, B.R.D.), das mit einem cholesterinischen Bereich von 102–113°C angegeben wird⁷:



Kalorimetrische Messungen an CHOB mit einem Perkin-Elmer DSC-2 Differential-Scanning-Kalorimeter ergaben einen Schmelzbereich von 98.2–101.6°C für das erste Aufschmelzen, danach einen Schmelzpunkt von 99.3°C und einen Klärpunkt von 11.4°C. Der cholesterinische Bereich ist bis 90°C unterkühlbar.

Es wurden die bereits an nematischen und smektischen Phasen verwendeten Mischungen aller 40 isomeren *n*-Alkene C₁₀–C₁₃ zusammen mit den korrespondierenden *n*-Alkanen sowie der C₇–C₁₁-*n*-Alkylbenzene einschliesslich der isomeren Xylene als Substrate eingesetzt.

Für die Messungen verwendeten wir Gaschromatographen Carlo Erba GI 452 und Perkin-Elmer F 11 mit Flammenionisationsdetektor, als Trägergas diente Wasserstoff (Säulenvordruck 0.12 MPa und lineare Geschwindigkeit, \bar{u} = 34 cm/sec). Als Trennsäule wurde eine Glaskapillare von 58 m × 0.25 mm I.D. verwendet, deren Art der Vorbehandlung bereits beschrieben wurde¹.

Die Trennleistung der Flüssigkristallkapillare betrug für *cis*-2-Tridecen bei einem Kapazitätsverhältnis von $k = 11.7$ und 110°C $n = 122,000$ theoretische und $N = 104,000$ effektive Böden.

Das Retentionsverhalten wurde im kristallinen, cholesterinischen, isotropen sowie im unterkühlten cholesterinischen Bereich gemessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Trennung von Alkylbenzenen

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der nematischen und smektischen Phasen zeigte die untersuchte cholesterinische Mesophase trotz vergleichbar hoher Effektivität nur im unterkühlten Bereich kurz oberhalb der Kristallisation (92–90°C) für *p*- und *m*-Xylene eine Trennung mit einem Trennfaktor $\alpha = 1.013$ bei 90°C (Fig. 1), was mit Ergebnissen der anderen cholesterinischen Phasen in Übereinstimmung steht^{3,5,8}.

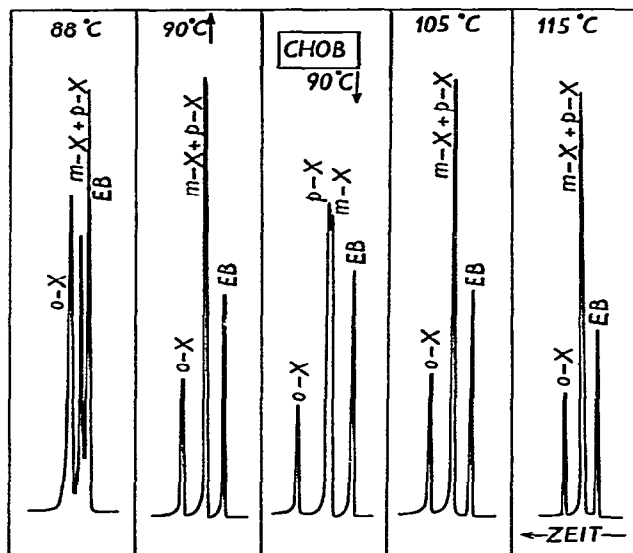


Fig. 1. Trennung von isomeren C_8 -Alkylbenzenen an CHOB in Abhängigkeit von der Säulentemperatur (Heizung↑, Kühlung↓). EB = Ethylbenzen; *o*-, *m*-, *p*-X = *o*-, *m*-, *p*-Xylen.

Die *p*-/*m*-Selektivität von CHOB ist kleiner als die von 4-*n*-Pentylacetophenon (O-4-*n*-Octyloxybenzoyloxim) (OBO)¹ und 5-*n*-Heptyl-2-(4-*n*-nonyloxyphenyl)pyrimidin (NPP)² und nur ausreichend für eine Verschiebung der Retention des *p*-Xylens zur Koelution mit *m*-Xylen.

Zum Vergleich der δI -Werte für *o*-Xylen–Ethylbenzen an OBO und NPP sind die δI -Werte für die gemessenen Bereiche an CHOB in Tabelle I dargestellt.

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

In Fig. 2–6 sind die Chromatogramme der Trennungen von isomeren C_{10} – C_{13} -*n*-Alkenen sowie der korrespondierenden *n*-Alkane nach Heizung und Kühlung der stationären Phase zu sehen. Dabei wurden die besten Trennungen im unterkühlten Mesophasenbereich gefunden. Es konnten alle 40 isomeren *n*-Alkene mit Ausnahme der *trans*-5-*trans*-6-Dodecene und der *trans*-4-*trans*-5-Undecene und -Decene getrennt werden. Trennungen der letzteren gelangen bereits an nematischen und smektischen Modifikationen bei tieferen Temperaturen mit Ausnahme der *trans*-4-*trans*-5-Decene.

TABELLE I

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

Heizung↑, Kühlung↓.

	88°C↑	90°C↑	101°C↑	105°C↑	115°C↑	90°C↓
<i>p</i> - und <i>m</i> -Xylene	0	0	0	0	0	1.6
<i>o</i> -X-EB	38.2	39.6	45.1	45.8	46.2	43.9

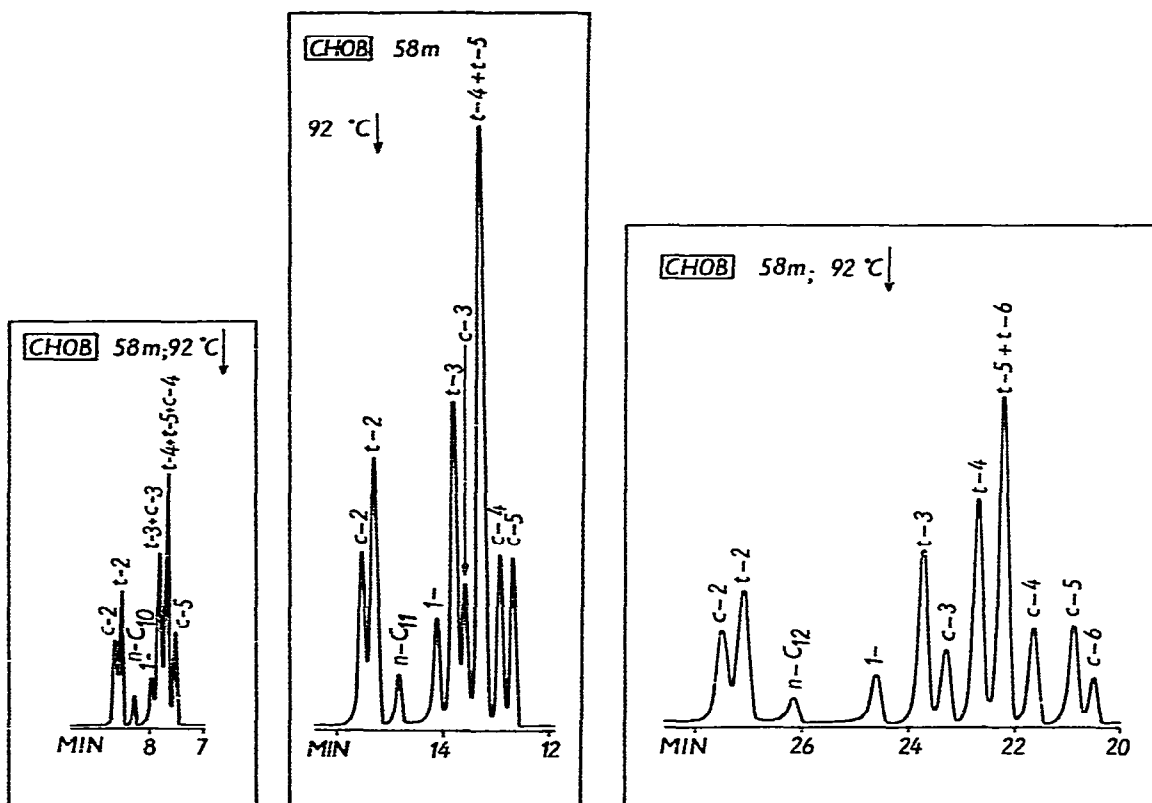


Fig. 2. Trennung von isomeren *n*-Decenen an CHOB bei 92°C (Kühlung). *c*- = *cis*-, *t*- = *trans*-Isomere; 1- = 1-Alken; *n*-C₁₀ = *n*-Decan.

Fig. 3. Trennung von isomeren *n*-Undecenen an CHOB bei 92°C (Kühlung).

Fig. 4. Trennung von isomeren *n*-Dodecenen an CHOB bei 92°C (Kühlung).

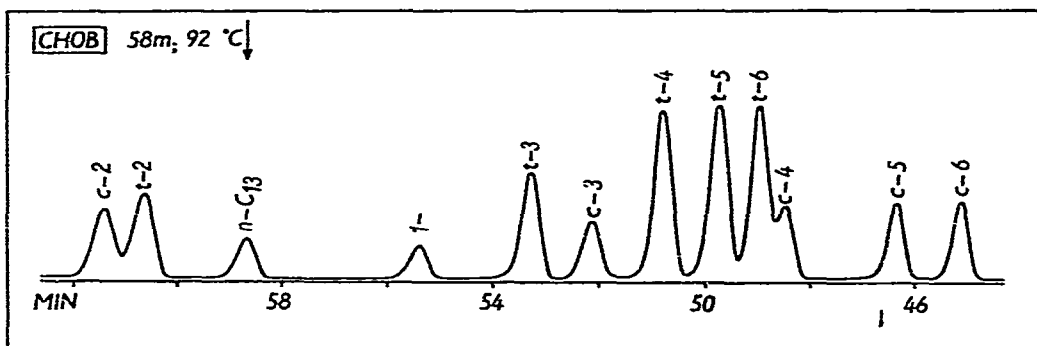


Fig. 5. Trennung von isomeren *n*-Tridecenen an CHOB bei 92°C (Kühlung).

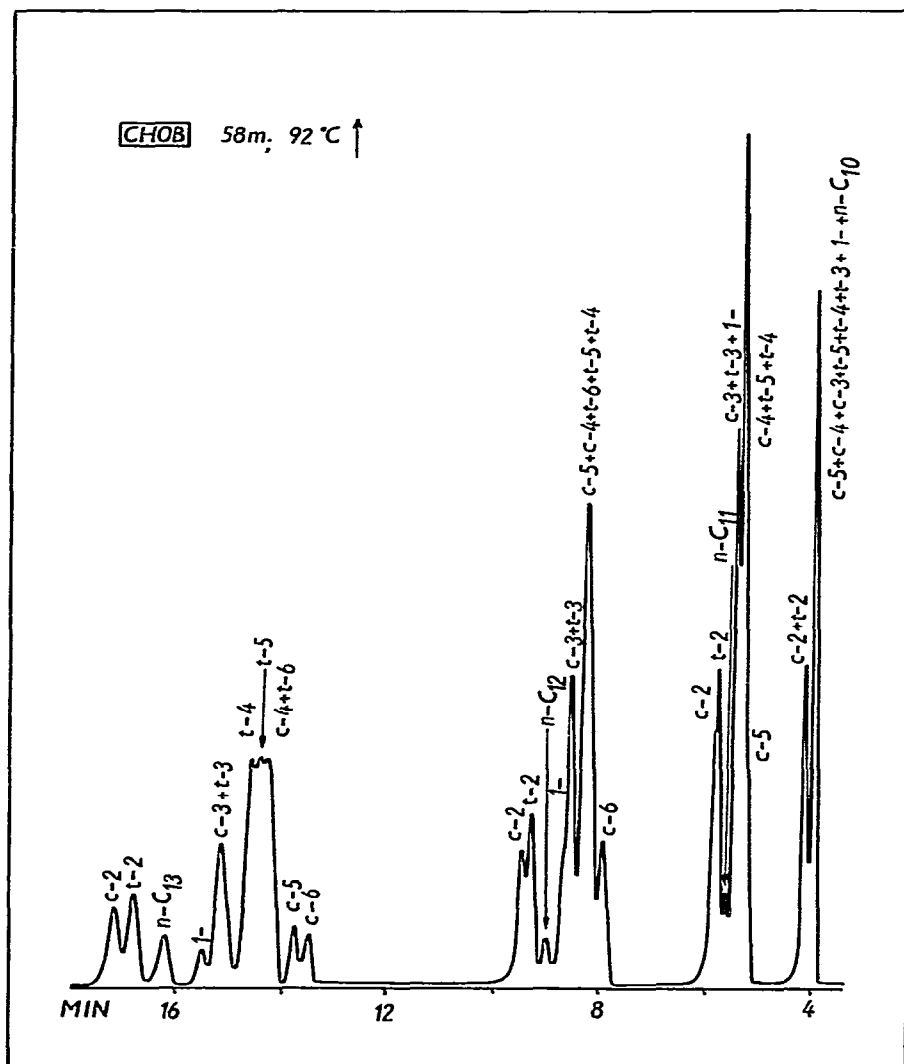


Fig. 6. Trennung von isomeren *n*-Alkenen C_{10} – C_{13} an CHOB bei 92°C (Heizung).

Die Retentionsindizes der C_{10} – C_{13} -*n*-Alkene an CHOB wurden in Tabelle II zusammengestellt.

Die Peaks wurden mit Hilfe der Struktur–Retentions–Korrelationen identifiziert⁹. Fig. 7 zeigt die Abhängigkeit der Homomorphie-Faktoren von der C-Zahl für die homologen Reihen der *n*-Alkene. Die an nematischen und smektischen Phasen gemessene Alternation ist an CHOB nicht klar erkennbar.

Die nach C-Zahl, Geometrie des Moleküls und Lage der Doppelbindung geordneten dI/dT -Werte sind in Tabelle III zusammengestellt. In jedem Fall sind diese Werte für *cis*-Isomere grösser als für korrespondierende *trans*-Isomere und ihre Differenzen sind praktisch gleich gross: $\delta(dI/dT) = 0.1$ Index-Einheiten (I.E.)/ $^{\circ}\text{C}$.

TABELLE II

RETENTIONSINDIZES DER *n*-DECENE, *n*-UNDECENE, *n*-DODECENE UND *n*-TRIDECENE, GEMESSEN AN CHOB BEI 101, 105 UND 115°C (HEIZUNG) UND 92°C (KÜHLUNG) UND DIE dI/dT -WERTE FÜR DEN BEREICH 105–110°C

<i>n</i> -Alkene	I_{101}^{CHOB}	I_{105}^{CHOB}	I_{115}^{CHOB}	I_{92}^{CHOB}	dI^{CHOB}/dT
<i>cis</i> -5-Decen	982.8	984.6	987.3	980.6	—
<i>cis</i> -4-Decen	985.8	986.4	987.3	984.5	—
<i>trans</i> -5-Decen	985.8	986.4	987.3	984.5	—
<i>trans</i> -4-Decen	985.8	986.4	987.3	984.5	—
<i>cis</i> -3-Decen	989.8	990.2	991.2	988.3	—
<i>trans</i> -3-Decen	989.8	990.2	991.2	988.3	—
1-Decen	992.7	993.4	993.8	991.9	—
<i>trans</i> -2-Decen	1005.7	1006.0	1006.8	1005.0	—
<i>cis</i> -2-Decen	1009.1	1009.7	1011.6	1007.6	—
<i>cis</i> -5-Undecen	1076.8	1078.5	1080.4	1074.5	0.30
<i>cis</i> -4-Undecen	1079.8	1081.4	1083.5	1077.6	0.31
<i>trans</i> -5-Undecen	1083.0	1084.1	1085.2	1082.0	0.21
<i>trans</i> -4-Undecen	1083.0	1084.1	1085.2	1082.0	0.21
<i>cis</i> -3-Undecen	1087.7	1089.5	1090.4	1086.0	0.25
<i>trans</i> -3-Undecen	1088.9	1089.5	1090.4	1088.1	0.15
1-Undecen	1092.2	1093.0	1093.4	1092.1	0.11
<i>trans</i> -2-Undecen	1105.2	1105.7	1106.0	1104.8	0.13
<i>cis</i> -2-Undecen	1108.1	1109.3	1110.5	1107.1	0.21
<i>cis</i> -6-Dodecen	1171.1	1173.0	1175.2	1168.3	0.33
<i>cis</i> -5-Dodecen	1173.3	1174.7	1177.2	1170.6	0.37
<i>cis</i> -4-Dodecen	1177.8	1179.2	1182.0	1175.2	0.38
<i>trans</i> -6-Dodecen	1180.5	1181.0	1182.8	1178.6	0.27
<i>trans</i> -5-Dodecen	1180.5	1181.0	1182.8	1178.6	0.27
<i>trans</i> -4-Dodecen	1182.8	1183.2	1184.5	1181.4	0.20
<i>cis</i> -3-Dodecen	1187.0	1188.3	1189.8	1184.8	0.26
<i>trans</i> -3-Dodecen	1188.5	1188.6	1189.8	1187.3	0.19
1-Dodecen	1192.8	1193.1	1193.6	1192.1	0.08
<i>trans</i> -2-Dodecen	1205.4	1205.5	1206.0	1204.7	0.08
<i>cis</i> -2-Dodecen	1208.2	1208.8	1210.0	1206.5	0.20
<i>cis</i> -6-Tridecen	1266.8	1268.6	1271.3	1263.7	0.35
<i>cis</i> -5-Tridecen	1270.4	1272.1	1274.7	1267.4	0.34
<i>cis</i> -4-Tridecen	1276.7	1277.8	1279.4	1273.6	0.24
<i>trans</i> -6-Tridecen	1276.7	1277.8	1279.4	1275.0	0.24
<i>trans</i> -5-Tridecen	1278.9	1279.9	1281.4	1277.1	0.22
<i>trans</i> -4-Tridecen	1281.5	1282.2	1283.4	1280.0	0.16
<i>cis</i> -3-Tridecen	1285.8	1287.1	1289.1	1283.7	0.31
<i>trans</i> -3-Tridecen	1287.7	1288.4	1289.1	1286.7	0.13
1-Tridecen	1292.7	1293.1	1293.8	1292.1	0.06
<i>trans</i> -2-Tridecen	1305.1	1305.5	1305.9	1304.5	0.06
<i>cis</i> -2-Tridecen	1307.8	1308.8	1310.0	1306.2	0.17

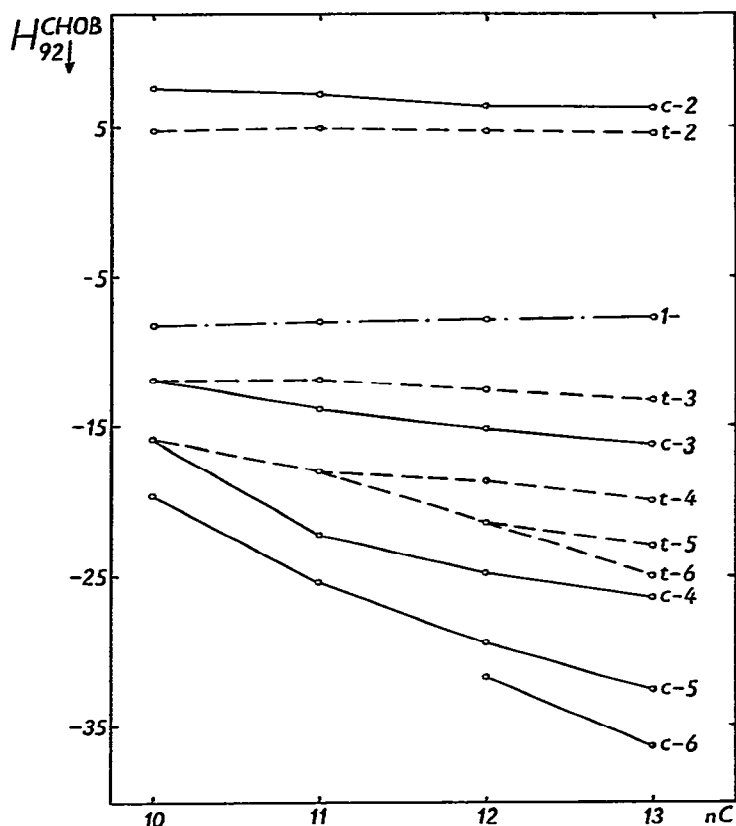


Fig. 7. Homomorphiefaktoren H_{92}^{CHOB} von C_{10} - C_{13} - n -Alkenen an CHOB bei 92°C (Kühlung).

TABELLE III

ABHÄNGIGKEIT DER dI/dT -WERTE VON DER ZAHL DER KOHLENSTOFFATOME, DER MOLEKÜLGEOMETRIE UND DER LAGE DER DOPPELBINDUNG FÜR n -ALKENE C_{11} - C_{13} AN CHOB

Alkene	C_{11}	C_{12}	C_{13}
<i>trans</i> -2-	0.13	0.08	0.06
<i>trans</i> -3-	0.15	0.19	0.13
<i>trans</i> -4-	0.21	0.20	0.16
<i>trans</i> -5-	0.21	0.27	0.22
<i>trans</i> -6-	—	0.27	0.24
<i>cis</i> -2-	0.21	0.20	0.17
<i>cis</i> -3-	0.25	0.26	0.31
<i>cis</i> -4-	0.31	0.38	0.24
<i>cis</i> -5-	0.30	0.37	0.34
<i>cis</i> -6-	—	0.33	0.35
1-	0.11	0.08	0.06

TABELLE IV

TRENNFAKTOREN α FÜR BENACHBARTE LAGEISOMERE VON *n*-TRIDECENEN AN CHOB (HEIZUNG UND KÜHLUNG)

Alkene	Heizung (°C)					Kühlung (°C)				
	88	92	101	105	115	88	90	92	101	105
<i>cis</i> -2- <i>cis</i> -3	1.165	1.164	1.173	1.157	1.154	1.176	1.189	1.187	1.173	1.168
<i>cis</i> -3- <i>cis</i> -4	1.078	1.079	1.067	1.068	1.068	1.084	1.081	1.080	1.069	1.066
<i>cis</i> -4- <i>cis</i> -5	1.040	1.041	1.048	1.042	1.032	1.035	1.049	1.048	1.046	1.045
<i>cis</i> -5- <i>cis</i> -6	1.026	1.025	1.026	1.025	1.023	1.027	1.029	1.029	1.027	1.025
<i>trans</i> -2- <i>trans</i> -3	1.133	1.134	1.135	1.130	1.122	1.135	1.146	1.145	1.136	1.130
<i>trans</i> -3- <i>trans</i> -4	1.050	1.048	1.046	1.045	1.039	1.049	1.054	1.052	1.047	1.044
<i>trans</i> -4- <i>trans</i> -5	1.013	1.014	1.019	1.016	1.014	1.017	1.023	1.023	1.018	1.016
<i>trans</i> -5- <i>trans</i> -6	1.015	1.014	1.015	1.015	1.014	1.016	1.017	1.016	1.016	1.015

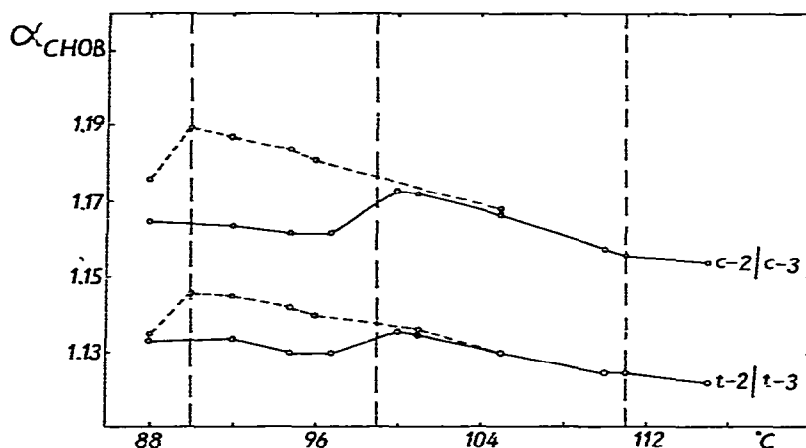
Fig. 8. Temperaturabhängigkeit der Trennfaktoren α für *cis*-2-*cis*-3- und *trans*-2-*trans*-3-Tridecene an CHOB. — = Heizung, - - - - - = Kühlung.

TABELLE V

TRENNFAKTOREN α FÜR BENACHBARTE LAGEISOMERE VON *n*-TRIDECENEN AN CHOB, OBO UND SQUALAN (SQ) BEI 90°C

Tridecene	α_{90}^{CHOB}	α_{90}^{OBO}	α_{90}^{SQ}
<i>cis</i> -6- <i>cis</i> -5	1.029	1.024	1.021
<i>cis</i> -5- <i>cis</i> -4	1.049	1.041	1.038
<i>cis</i> -4- <i>cis</i> -3	1.081	1.070	1.048
<i>cis</i> -3- <i>cis</i> -2	1.189	1.186	1.143
<i>trans</i> -6- <i>trans</i> -5	1.017	1.012	1.018
<i>trans</i> -5- <i>trans</i> -4	1.023	1.016	1.004
<i>trans</i> -4- <i>trans</i> -3	1.054	1.050	1.040
<i>trans</i> -3- <i>trans</i> -2	1.146	1.145	1.097

TABELLE VI

TRENNFAKTOREN α FÜR GEOMETRISCHE ISOMERE VON *n*-TRIDECENEN AN CHOB, OBO UND SQUALAN (SQ) BEI 90°C

Tridecene	α_{90}^{CHOB}	α_{90}^{OBO}	α_{90}^{SQ}
<i>trans</i> -6- <i>cis</i> -6	1.092	1.066	1.052
<i>trans</i> -5- <i>cis</i> -5	1.077	1.054	1.048
<i>trans</i> -4- <i>cis</i> -4	1.052	1.029	1.014
<i>trans</i> -3- <i>cis</i> -3	1.026	1.009	1.007
<i>trans</i> -2- <i>cis</i> -2	0.988	0.974	0.966

Die Trennfaktoren α (t'_{R2}/t'_{R1}) für benachbarte Lageisomere zeigt Tabelle IV, die Abhängigkeit der α -Werte von Heizung und Kühlung der stationären Phase für *cis*-2-*cis*-3- und *trans*-2-*trans*-3-Tridecene ist in Fig. 8 dargestellt.

Der Vergleich der Trennfaktoren von CHOB mit nematischer Phase (OBO)¹ und üblicher stationärer Phase (Squalan)⁸ bei 90°C ist in Tabelle V zu sehen. Für geometrische Isomere zeigt CHOB grössere α -Werte im Vergleich mit OBO und Squalan als Folge der grösseren Löslichkeit für *trans*-Isomere (Tabelle VI).

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die untersuchte cholesterinische Mesophase zeigte im Vergleich mit nematischen und smektischen Flüssigkristallen eine geringere Selektivität für *p*- und *m*-Xylene. Für lageisomere *n*-Alkene ist die Selektivität vergleichbar, für geometrische Isomere ist sie jedoch grösser als bei nematischen und smektischen Phasen.

Die Trennungen auf CHOB, OBO und NPP sind ähnlich aufgrund der vergleichbaren Effektivität der Kapillaren und der Optimierung der Trenntemperatur.

Struktur-Retentions-Korrelationen an Homorphie-Faktoren und dI/dT -Werten ermöglichten die Charakterisierung der isomeren *n*-Alkene.

DANK

Die Autoren danken Herrn Dr. A. Wiegeleben (Halle) für die Durchführung der kalorimetrischen Messungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Hochleistungs-Glaskapillaren mit Cholesterylbutyrat als stationärer Phase wurden im cholesterinischen, kristallinen, isotropen sowie im unterkühlten Bereich zur Trennung von isomeren Alkylbenzenen und *n*-Alkenen eingesetzt. Struktur-Retentions-Korrelationen, Retentionsindizes, dI/dT -Werten und Homomorphie-Faktoren wurden diskutiert.

Die cholesterinische Modifikation zeigte im Vergleich mit nematischen und smektischen Mesophasen sowie mit üblichen stationären Phasen eine grössere Selektivität für *trans*-*cis*-isomere *n*-Alkene.

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 M. J. S. Dewar und J. P. Schroeder, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 3485.
- 4 E. M. Barrall, II, R. S. Porter und J. F. Johnson, *J. Chromatogr.*, 21 (1966) 392.
- 5 H. Kelker und H. Winterscheidt, *Z. Anal. Chem.*, 220 (1966) 1.
- 6 R. R. Heath, J. R. Jordan, P. E. Sonnet und J. H. Tumlinson, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 2 (1979) 712.
- 7 D. Demus und H. Zschke, *Flüssige Kristalle in Tabellen*. VEB Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974.
- 8 Z. Witkiewicz, J. Szulc, R. Dłbrowski und J. Sadowski, *J. Chromatogr.*, 200 (1980) 65.
- 9 L. Soják, J. Hrivňák, P. Majer und J. Janák, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 293.