

Note

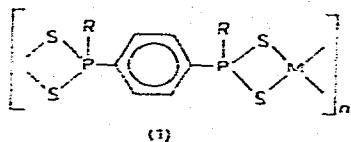
Chemisorptionschromatographie mit Dithiophosphinatkomplexen

JÜRGEN DELVENTHAL, HELMUT KECK und WILHELM KUCHEN*

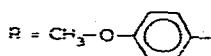
Institut für Anorganische Chemie, Universität Düsseldorf, Moorenstrasse 5, 4 Düsseldorf (B.R.D.)

(Eingegangen am 4. Februar 1974)

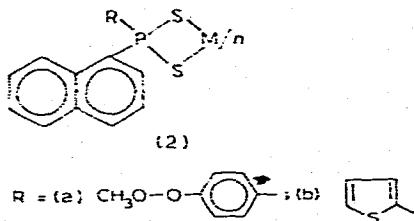
Im Verlaufe unserer Untersuchungen über die Verwendung koordinativ ungesättigter Metalldithiophosphinato-Komplexe als stationäre Phase bei der gaschromatographischen Trennung von Lewis-Basen¹⁻³ zeigte es sich nunmehr, dass sowohl die polymeren Komplexe 1a und 1b



M: 1a = Ni(II)
1b = Co(II)
1c = Pd(II)



als auch die monomeren Komplexe



M: 2a = Ni(II)
2b = Ni(II), Pd(II), Pt(II)

zur Trennung einer Vielzahl von Aminen und Phosphiten geeignet sind. Wir fanden, dass darüber hinaus an 1a auch silylierte Aminosäuren⁴ sowie an 1b Thiobasen (siehe Tabelle I) getrennt werden können.

Mit den Pd(II)- bzw. Pt(II)-Komplexen 1c und 2b lassen sich des weiteren sehr sauber auch Olefine, Ketone und Äther⁴ trennen (siehe Tabellen II und III). Olefine lassen sich fernerhin vortrefflich auch an dem polymeren Ag(I)-Komplex der *p*-Phenylen-bis(*p*-methoxyphenyldithiophosphinsäure) trennen (siehe Tabelle IV).

Die Trennwirkung herkömmlicher Adsorbentien in der Gaschromatographie und damit die Elutionsdaten der verschiedenen Verbindungen hängt von unterschiedlichen, sich summierenden Kräften (z.B. London-, Keesom-, Debye-Kräften) ab. Verschiedene Autoren konnten zeigen, dass innerhalb homologer Verbindungs-

* To whom correspondence should be addressed.

TABELLE I

RELATIVE RETENTIONSVOLUMINA VON THIOBASEN IN RELATION ZUM MOLEKÜLARGEWICHT AM POLY[*p*-PHENYLEN-BIS(*p*-METHOXYPHENYL)DITHIOPHOSPHINATO]-Co(II) (1b)

Trägergasstrom: 35 ml He/min; Temperatur: 80° isotherm; Standard: *n*-Pentan.

Thiobase	MG	Rel. Retentionsvolumen
Thiophen	84.1	1.16
Isobutylmercaptan	90.2	1.16
<i>tert</i> -Butylmercaptan	90.2	1.20
Diäthylsulfid	90.2	1.27
<i>sek</i> -Butylmethylsulfid	104.2	1.36
2-Athylthiophen	112.2	1.73
Diisopropylsulfid	118.2	1.29
Hexanthiol	118.2	2.18

TABELLE II

RELATIVE RETENTIONSVOLUMINA VON OLEFINEN IN RELATION ZUM MOLEKÜLARGEWICHT

A = Poly [*p*-phenylen-bis(*p*-methoxyphenyl)dithiophosphinato)-Pd(II)] (1c); B = Bis(2-thienyl-1-naphthyl)dithiophosphinato)-Pd(II) (2b); C = Bis(2-thienyl-1-naphthyl)dithiophosphinato)-Pt(II)- (2b). Trägergasstrom: A = 36 ml He/min; B = 36 ml He/min; C = 44 ml He/min; Temperatur: 100° isotherm; Standard: (a) = *cis*-2-Buten; (b) = 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien.

Olefine	MG	Rel. Retentionsvolumen		
		A	B	C
1,3-Butadien	54.1	0.72 (b)	0.78 (b)	0.79 (b)
<i>cis</i> -2-Buten	56.1	0.72 (b)	0.78 (b)	0.79 (b)
2,3-Dimethyl-2-penten	99.2	1.09 (a)	1.09 (a)	1.06 (a)
2,5-Dimethyl-2,4-hexadien	110.2	1.40 (a)	1.28 (a)	1.22 (a)
2,3-Dimethyl-1-hexen	113.2	1.10 (a)	1.09 (a)	1.14 (a)

TABELLE III

RELATIVE RETENTIONSVOLUMINA VON KETONEN IN RELATION ZUM MOLEKÜLARGEWICHT

A = Poly [*p*-phenylen-bis(*p*-methoxyphenyl)dithiophosphinato)-Pd(II)] (1c); B = Bis(2-thienyl-1-naphthyl)dithiophosphinato)-Pd(II) (2b); C = Bis(2-thienyl-1-naphthyl)dithiophosphinato)-Pt(II)- (2b). Trägergasstrom: A = 22 ml He/min; B = 35 ml He/min; C = 43 ml He/min; Temperatur: 100° isotherm; Standard: Petroleum ether (Kp. 30–50°).

Keton	MG	Rel. Retentionsvolumen		
		A	B	C
Aceton	57.9	1.10	—	—
Diisopropylketon	113.9	1.37	1.11	1.26
Di- <i>n</i> -propylketon	113.9	1.57	1.22	1.63

TABELLE IV

RELATIVE RETENTIONSVOLUMINA VON OLEFINEN IN RELATION ZUM MOLEKÜLARGEWICHT AM POLY [*p*-PHENYLEN-BIS(*p*-METHOXYPHENYLDITHIOPHOSPHINATO)-Ag(I)]

Trägergasstrom: 27 ml He/min; Temperatur: 100° isotherm; Standard: *n*-Pantan.

Olefín	MG	Rel. Retentionsvolumen
1,3-Butadien	54.1	1.48
2,5-Dimethyl-2-penten	99.2	1.15
2,5-Dimethyl-2,4-hexadien	110.2	1.65
2,3-Dimethyl-1-hexen	113.2	1.32

TABELLE V

RELATIVE RETENTIONSVOLUMINA VON AMINEN^{1,2} IN RELATION ZUM MOLEKÜLARGEWICHT BZW. MOLVOLUMEN

A = Poly [*p*-phenylen-bis(*p*-methoxyphenyldithiophosphinato)-Ni(II) (1a); B = Poly [*p*-phenylen-bis(*p*-methoxyphenyldithiophosphinato)-Co(II)] (1b); C = Bis(*p*-methoxyphenyl-1-naphthyl-dithiophosphinato)-Ni(II) (2a); D = Bis(2-thienyl-1-naphthyl-dithiophosphinato)-Ni(II) (2b). Trägergasstrom: A = 40 ml He/min; B = 49 ml He/min; C = 48 ml He/min; D = 46 ml He/min. Temperatur: 100° isotherm; Standard: Diäthylamin.

Amin	MG	Dichte	MV	Rel. Retentionsvolumen			
				A	B	C	D
Pyridin	79.1	0.9819	80.56	1.57	1.36	1.49	1.50
Anilin	93.1	1.0216	91.13	5.20	5.29	10.15	7.16
Dimethyläthanolamin	89.1	0.8866	100.50	1.62	1.44	1.50	1.44
Monomethylanilin	108.1	0.9891	109.29	4.81	5.64	—	6.45
Dimethylanilin	123.1	0.9563	128.83	4.85	2.11	2.55	3.39
Dimethylcyclohexylamin	127.2	0.8680	146.54	1.84	1.72	1.33	1.40
N,N-Dimethylbenzylamin	135.2	0.9150	147.76	2.77	1.96	1.98	2.11
N,N-Dimethyl-2-äthylhexylamin	173.3	0.8260	209.81	2.07	1.72	1.68	1.75
Tributylamin	185.4	0.7782	238.24	3.02	2.66	2.56	3.00

reihen hierbei ein linearer Zusammenhang zwischen den Elutionsdaten und dem Molekulargewicht (MG) bzw. Molvolumen (MV) der verschiedenen Substanzen besteht⁵⁻⁷.

Bemerkenswerterweise ist jedoch in den von uns bisher untersuchten Stoffreihen ein solcher Zusammenhang nicht gegeben, wie man aus den Tabellen I, II, IV-VI entnehmen kann.

Mithin scheinen Van der Waals-Kräfte (z.B. Polarisations- oder Dipol-Dipol-Kräfte) im vorliegenden Fall nicht ausschlaggebend für die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptum zu sein.

Vielmehr dürfte hier die aus einer Adduktbildung resultierende koordinative und damit wesentlich festere Bindung zwischen Komplex und Base das Retentionsverhalten der Substanzen bestimmen.

TABELLE VI

RELATIVE RETENTIONSVOLUMINA VON PHOSPHITEN² IN RELATION ZUM MOLEKÜLARGEWICHT BZW. MOLVOLUMEN

A = Poly [*p*-phenylen-bis(*p*-methoxyphenylthiophosphinato)-Ni(II)] (1a); B = Poly [*p*-phenylen-bis(*p*-methoxyphenylthiophosphinato)-Co(II)] (1b); C = Bis(*p*-methoxyphenyl-1-naphthylthiophosphinato)-Ni(II) (2a); D = Bis(2-thienyl-1-naphthylthiophosphinato)-Ni(II) (2b). Trägergasstrom: A = 50 ml He/min; B = 57 ml He/min; C = 50 ml He/min; D = 49 ml He/min. Temperatur: 120° isotherm; Standard: Diäthylamin.

Phosphit	MG	Dichte	MV	Rel. Retentionsvolumen			
				A	B	C	D
Dimethylphosphit	110.1	1.200	91.72	3.44	3.00	3.87	—
Trimethylphosphit	124.1	1.040	118.74	1.25	—	1.17	2.60
Diäthylphosphit	138.1	1.074	129.10	4.21	3.37	6.11	3.49
Triäthylphosphit	166.2	0.960	173.08	1.93	1.40	1.83	1.61
Diäthyltrimethylsilylphosphit	209.9	—	—	3.68	1.65	4.67	1.57

In einigen Fällen gelang es, wohldefinierte penta- bzw. hexakoordinierte Addukte von Komplexen des allgemeinen Typs 1 bzw. 2 mit verschiedenen Lewis-Basen in reiner Form zu isolieren und ihre Koordinationsgeometrie durch magnetische bzw. elektronenspektroskopische Untersuchungen zu erhärten⁸.

Die Stärke einer koordinativen Bindung ist jedoch abhängig von einer Reihe von Faktoren. Bei gegebenem Akzeptor z.B. von der Basizität des Donators, von seinem Raumbedarf, von seiner Fähigung zur Rückkoordination etc., nicht aber von physikalischen Eigenschaften wie Molekulargewicht bzw. Molvolumen.

Da bei den hier beschriebenen chromatographischen Trennungen offensichtlich die Chemisorption von Adsorptum am Adsorbens dominiert, schlagen wir für diese Variante der Chromatographie, bei der die Trennung der Lewis-Basen an koordinativ ungesättigten Metallkomplexen erfolgt, die Bezeichnung "Chemisorptionschromatographie" vor.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Verwendung als stationäre Phase belegten wir Chromosorb W AW-DMCS, 80–100 mesh, mit 4% (w/w), der Komplexe nach einem bereits früher beschriebenen Verfahren¹.

Bei den chromatographischen Untersuchungen gelten in allen Fällen folgende allgemeine Bedingungen: Gaschromatograph, Hewlett-Packard Modell 5750 D; Glassäulenlänge 3500 mm; lichte Weite, 1.5 mm; Detektor, W.L.D., Typ WXR filaments (320°); Injektionsblocktemperatur, 250°; Papiervorschub, 2.5 cm/min; Brückenstrom, 150 mA.

LITERATUR

1 J. Delventhal, H. Keck und W. Kuchen, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 832; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 830.

2 J. Delventhal, H. Keck und W. Kuchen, *J. Chromatogr.* 77 (1973) 422.

- 3 W. Kuchen, J. Delventhal und H. Keck, *Proceedings of the XVth International Conference on Coordination Chemistry, Moscow, 1973*, Nauka, Moscow, 1973, Vol. 2, p. 461.
- 4 J. Delventhal, H. Keck und W. Kuchen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5 J. Frane, K. Placek und F. Mikes, *Collet. Czech. Chem. Commun.*, 32 (1967) 2242.
- 6 H. Rotzsche und H. Rösler, *Z. Anal. Chem.*, 181 (1961) 407.
- 7 M. Wurst und J. Churacek, *Chromatographia*, 70 (1972) 1.
- 8 J. Delventhal, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, 1973.