

Die Verwendung von Klathraten der Komplexsalze vom Typ $\text{Ni}(\text{SCN})_2(4\text{-MePy})_4$ zur Trennung von *Cis*—*Trans*-Azobenzolgemischen

Von

W. Kemula*, Z. Borkowska und D. Sybilska

Institut für Physikalische Chemie, Polnische Akademie der Wissenschaften,
Warschau, Polen

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Juni 1971)

*The Application of Clathrates Formed from Complex Salts of
the $\text{Ni}(\text{SCN})_2(4\text{-methylpyridine})_4$ Type to the Separation of
Mixtures of *cis*- and *trans*-Azobenzenes*

The clathrates of $\text{Ni}(\text{SCN})_2(4\text{-methylpyridine})_4 \cdot 0,7(4\text{-methylpyridine})$ type have been successfully applied as sorbents in chromatographic columns to the separation of geometric isomers of *cis*- and *trans*-azobenzenes.

Thermal and photochemical *cis*—*trans*-isomerization of these compounds (at room temperature) have been studied as possible source of errors in the quantitative evaluation of separation results.

Zur Trennung von *cis*- und *trans*-Azobenzol wurden Klathrate des Typs $\text{Ni}(\text{SCN})_2(4\text{-Methylpyridin})_4 \cdot 0,7(4\text{-Methylpyridin})$ erfolgreich als Adsorbentien in chromatographischen Säulen verwendet.

Die thermische und photochemische *cis*—*trans*-Isomerisierung dieser Verbindungen (bei Zimmertemp.) wurden als mögliche Fehlerquellen bei der quantitativen Auswertung der Trennergebnisse untersucht.

Viele *Werner*-Komplexe können mit organischen Verbindungen Klathrate bilden, die zur Trennung verschiedener Isomerengemische gut geeignet sein müßten; daher haben wir sie zum ersten Mal als Füllstoffe für chromatographische Säulen verwendet^{1, 2}. Die klathratbildenden Komplexe lassen sich schematisch als $M^{2+}(4\text{-Methylpyridin})_4(\text{SCN})_2$ anschreiben. Dabei bedeutet M^{2+} entweder Ni^{2+} oder Co^{2+} . Bis jetzt sind solche Komplexe weder nach der statischen Methode noch in der Klathratchromatographie zur Trennung geometrischer *cis*—*trans*-Isomeren herangezogen worden³.

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

Wir haben an Gemischen von *syn*- und *anti*-5-Nitrofuraldoximen gezeigt⁴, daß man auf solchen Säulen Gemische geometrischer Isomeren vom *syn*—*anti*-Typ trennen kann. Wir fanden, daß das *anti*-Isomere viel langsamer durch die Säule lief als das *syn*-Isomere.

In der genannten Arbeit verwendeten wir als Adsorbens das Klathrat: $\text{Ni}(\text{SCN})_2(4\text{-MePy})_4 \cdot 0,7(4\text{-MePy})$.

Es war zu erwarten, daß sich mit diesem Adsorbentien noch bessere Trennleistungen erzielen lassen, wenn sich die *cis*—*trans*-Isomeren nicht nur in der Symmetrie der Substituenten, sondern auch in der räumlichen Struktur unterscheiden.

Tastversuche mit *cis*- und *trans*-Azobenzol bestätigten unsere Annahme. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse konnten wir Versuchsbedingungen ausarbeiten, die es ermöglichen, das genannte Gemisch und möglicherweise auch andere Verbindungen dieses Typs zu trennen.

Bei der Analyse von Azobenzolgemischen besteht die Schwierigkeit in der Bestimmung der im *trans*-Azobenzol vorhandenen Spur des *cis*-Isomeren. Wie die in dieser Arbeit aufgezeigten Ergebnisse zeigen, eignet sich die Klathratchromatographie besonders für diese Problemstellung.

Experimenteller Teil

Reagentien

Trans-Azobenzol bezogen wir vom BDH. Da es eine geringe Menge des *cis*-Isomeren enthielt, wurde es mittels einer Al_2O_3 -Säule chromatographisch gereinigt. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther schmolz es bei 68,0 °C. *Cis*-Azobenzol (Schmp. 71,0 °C) erhielten wir nach der Vorschrift von Cook⁵. Das *cis*-Azobenzol wurde bei — 5 °C im Dunkeln und nicht länger als 5 Tage gelagert. Alle übrigen verwendeten Reagentien waren p. a. Das 4-Methylpyridin enthielt 10% 3-Methylpyridin. Verwendet wurde das Klathrat der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{SCN})_2(4\text{-MePy})_{4,7}$; seine Herstellung wurde bereits an anderer Stelle beschrieben⁶.

Apparatur und Arbeitsweise

Die Azobenzole wurden chromatopolarographisch bestimmt. Die Lösungen wurden nicht entlüftet. Die chromatographische Trennung erfolgte durch Elution im Dunkeln bei 25 ± 1 °C.

Die spektralphotometrischen Messungen erfolgten auf den Geräten Unicam SP-700 und Optica Milano CF 4.

Die chromatographischen Verteilungskoeffizienten K bestimmten wir nach der dynamischen Methode nach der Beziehung

$$K = \frac{V_{\max} - V_0}{V_0}$$

Dabei bedeutet V_{\max} das Volumen des Elutionsmittels am Maximum der chromatographischen Elutionskurve und V_0 das Volumen der mobilen Phase in der chromatographischen Säule.

Zusätzliche polarographische Messungen

Diese polarographischen Messungen dienten zur Bestimmung des Potentialbereiches, der den Grenzströmen der Reduktion von Azobenzolen in den verwendeten Lösungen entspricht. Wir überprüften die Eichkurven [$i_d = f(c_{\text{Azobenzol}})$] bei dem gewählten Potential ($-0,8 \pm 0,2$ V gegen *NKE*). Im Konzentrationsbereich $1 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l gilt eine lineare i_d -vs. c -Beziehung. Die beiden Isomeren haben innerhalb der Meßfehlergrenzen von $\pm 3\%$ die gleichen Diffusionskoeffizienten. Hierin stimmen unsere Ergebnisse mit denen von *Nygard*⁷ überein.

Die Instabilität der *cis*- und *trans*-Isomeren von Azobenzol

Wir müssen an dieser Stelle die Schwierigkeiten aufzeigen, die daraus entstehen, daß sich in Lösung das energiereichere *cis*-Azobenzol photochemisch in das stabilere *trans*-Isomere umwandelt. Die Kinetik dieser Isomerisierung ist bekannt⁸.

Im festen Zustand geht die Isomerisierung äußerst langsam vor sich (z. B. ist bei $36,3$ °C $t_{1/2} = 220$ Stdn.⁹). In Lösung hängt die Geschwindigkeit der Isomerisierung von der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels ab. In Lösungsmittelgemischen, wie sie in der Klathratchromatographie häufig verwendet werden, ist ein Molekül eines Isomeren von Molekülen derjenigen Lösungsmittelkomponente umgeben, in der sich das Isomere besser löst. Weiters ist bekannt, daß die thermische *cis*—*trans*-Isomerisierung von Azobenzolen durch H^+ -Ionen und verschiedene anorganische Kationen katalysiert wird.

Außer der langsamen thermischen Isomerisierung tritt noch die rasch verlaufende Photoisomerisierung auf. Als Folge dieser beiden Prozesse bildet sich in der Lösung ein stationärer Zustand aus. Im Endeffekt hängt dann die Konzentration von *cis*- und *trans*-Azobenzol in Lösung von der Temperatur, den verwendeten Lösungsmitteln und der Wellenlänge (Energie) der absorbierten Lichtstrahlung ab.

Durch Arbeiten im Dunkeln läßt sich die Photoisomerisierung leicht ausschließen. Die von der Temperatur der Lösung abhängende thermische Isomerisierung sollte jedoch immer berücksichtigt werden.

Geschwindigkeit der thermischen Isomerisierung von *cis*—*trans*-Azobenzol unter den Trennbedingungen

Wir untersuchten die Geschwindigkeit der thermischen Isomerisierung von *cis*-Azobenzol. Die Lösungen enthielten verschiedene Konzentrationen von H_2O , 4-*MePy* und NH_4SCN . Weiters wurde der Einfluß

der Sättigung mit dem Komplex $\text{Ni}(\text{SCN})_2(4\text{-MePy})_4$ untersucht. Die Zeitabhängigkeit der Konzentration des *cis*-Isomeren wurde spektral-photometrisch bestimmt. Abb. 1 zeigt, wie sich die Absorption des *cis*-Azobenzols, ändert, wenn man es lagert. Die Lösung enthielt 40 Vol% *DMF*, 0,31 Vol% 4-*MePy* und 0,2M- NH_4SCN . Der Pfeil zeigt das

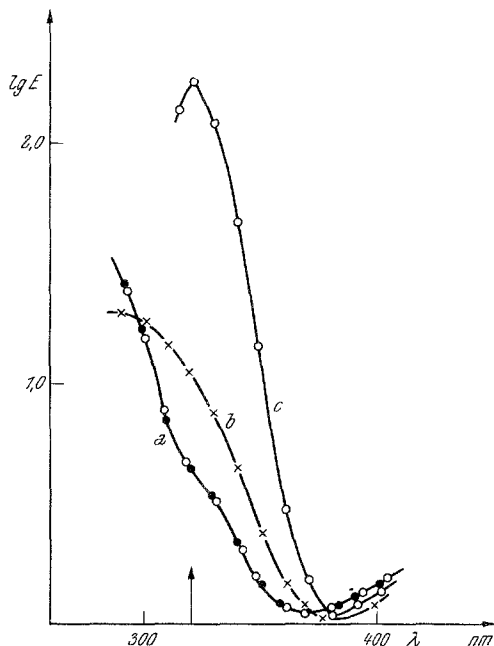


Abb. 1. Absorptionsspektren der Lösung von *cis*-Azobenzol in 0,20 M- NH_4SCN ; 0,31 M-4-*MePy* und 40 Vol% *DMF* in Wasser. Kurve a (●●●): 10 Min. nach Herstellung der Lösung, (○○○): dieselbe Lösung nach weiteren 10 Min.; Kurve b: (×××) nach 27 Stdn., Kurve c (□□□): Lösung des *trans*-Azobenzols

Absorptionsmaximum von *trans*-Azobenzol in der gleichen Grundlösung an.

Abb. 2 zeigt die Konzentrations—Zeitbeziehung in Prozent des *cis*-Isomeren = $f(t)$ (ausgezogene Linie) und $\log(\% \text{ cis}) = f(t)$ (strichlierte Linie). Die Beziehung $\log(\% \text{ cis}) = f(t)$ ist linear. Daher kann man die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Isomerisierung in den untersuchten Lösungen in der für Reaktionen erster Ordnung üblichen Art berechnen.

Die Werte der Geschwindigkeitskonstante K und die Halbwertszeit $t_{1/2}$ sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Erhöht man die Konzentration an organischem Lösungsmittel, an 4-*MePy* und NH_4SCN , so wächst auch die

Geschwindigkeitskonstante der thermischen Isomerisierung. Weiters wird der Prozeß durch die Anwesenheit des Komplexes $\text{Ni}(\text{SCN})_2(4\text{-MePy})_4$ oder anderer in der Lösung sich bildender Ni^{2+} -Komplexe katalysiert.

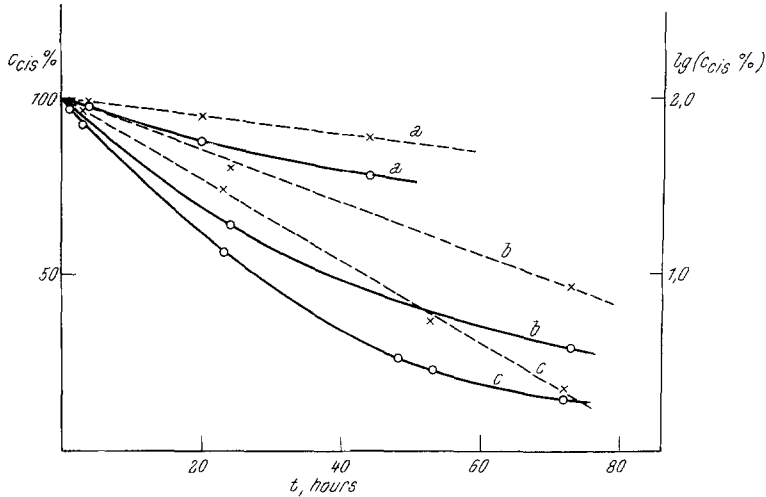


Abb. 2. Thermische Isomerisierung von *cis*-Azobenzol in den bei den Trennungen verwendeten Lösungen. a) 0,2 M- NH_4SCN , 0,31 M-4-*MePy*, 30 Vol% *DMF* in Wasser, gesätt. an dem Klathrat $\text{Ni}(\text{SCN})_2(4\text{-MePy})_{4,7}$; b) 1,0 M- NH_4SCN , 0,75 M-4-*MePy* in 60 Vol% *DMF* in Wasser; c) 1,0 M- NH_4SCN , 0,75 M-4-*MePy* in 60 Vol% *DMF* in Wasser, gesätt. mit dem Klathrat

Tabelle 1. Halbwertszeiten $t_{1/2}$ und Geschwindigkeitskonstanten K der thermischen Isomerisierung von *cis*-Azobenzol in den für die chromatographischen Trennungen verwendeten Lösungen. Anfangskonzentration von *cis*-Azobenzol = $3 \cdot 10^{-4}$ M, Temp. $25 \pm 0,5$ °C

Zusammensetzung der Lösung	$t_{1/2}$, Stdn.	K (pro Stde.)
a) 30 Vol% <i>DMF</i> , 3 Vol% 4- <i>MePy</i> , 0,2 M- NH_4SCN gesätt. mit dem Klathrat $\text{Ni}(\text{SCN})_2(4\text{-MePy})_{4,7}$	125	0,0055
b) 60 Vol% <i>DMF</i> , 7 Vol% 4- <i>MePy</i> , 1 M- NH_4SCN	39	0,017
c) Lösung b), gesätt. mit Klathrat	27,5	0,0265

Der größte Wert, den die Geschwindigkeitskonstante annimmt, ist $K = 0,026$ Stdn $^{-1}$. Aus diesem Wert konnten wir die maximale Menge *cis*-Azobenzol berechnen, die sich während des 0,8 Stdn. dauernden Elutionsprozesses bei 25 °C thermisch isomerisieren kann. Wir fanden, daß höchstens 0,4% der in die Säule gebrachten Menge an *cis*-Azobenzol

einer spontanen Isomerisierung unterliegen können. Dieser Wert kann vernachlässigt werden, da der Fehler bei der polarographischen Bestimmung 3% beträgt.

Durch Verwendung geringerer Konzentrationen an SCN^- , 4-MePy oder organischem Lösungsmittel kann man die thermische Isomerisierung während der chromatographischen Trennung noch mehr zurückdrängen. So haben sich z. B. in Lösung a (Tab. 1) nach 0,2 Stdn. nur 0,1% des *cis*-Isomeren zum *trans*- isomerisiert. Unter diesen Bedingungen beträgt jedoch die Dauer der Trennoperation etwa 8 Stdn.

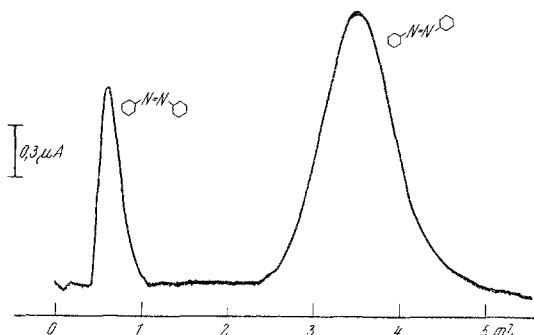


Abb. 3. Registrierte Trennkurve der Mischung von *cis*- und *trans*-Azobenzol. Zusammensetzung der mobilen Phase: 1,00 Mol/l NH_4SCN ; 0,75 Mol/l 4-MePy in 60 Vol% DMF in Wasser; Länge der Säule $h = 2,0$ cm; lichte Weite der Säule $\varnothing = 0,5$ cm, Temp. 25 ± 1 °C

Die Trennungen und quantitativen Bestimmungen

Die Abbildung 3 zeigt als Beispiel die registrierte Trennung von *cis*- und *trans*-Azobenzol.

Die chromatopolarographische Methode¹⁰ für quantitative Bestimmungen beruht auf der Messung der Flächen der Elutionspeaks. Man kann mit ihr die auf die Säule aufgebrauchten Mengen von 400 bis 0,3 mg mit einer Genauigkeit von $\pm 3,0\%$ bis $20,0\%$ bestimmen.

In Gemischen beider Isomeren konnten 0,005 bis 0,2 mg der Azobenzole mit einem Fehler von 10% bestimmt werden. Der Fehler wird kleiner als 3%, wenn man die Azobenzole nach der Trennung und nach Entlüftung in den getrennten Fraktionen polarographisch bestimmt. Glücklicherweise sind die polarographischen Eichströme $i_d = f(c)$ für beide Isomere gleich, so daß die nach der Trennung verstreichende Zeit keinen Einfluß auf die Ergebnisse hat.

Literatur

¹ W. D. Schaeffer, W. S. Dorsey, D. A. Skinner und C. G. Christian, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 5870 (1957).

² *P. de Radzitzky* und *J. Hanotier*, Ind. Engng., Chem. Process Design. Develop. **1962**, 10.

³ *W. Kemula* und *D. Sybilska*, Nature **185**, 237 (1960); Anal. Chim. Acta **38**, 97 (1967).

⁴ *W. Kemula*, *D. Sybilska* und *K. Chlebicka*, Rev. Chim. Acad. Rep. Pop. Roumaine **1962**, 1003; Roczniki Chem. **39**, 1499 (1965).

⁵ *H. A. Cook*, J. Chem. Soc. **1953**, 876.

⁶ *W. Kemula*, Roczn. Chem. **26**, 261 (1952); Przem. Chem. **33**, 453 (1954); Proc. Internat. Sympos. Birmingham **1958**, p. 258, Pergamon Press.

⁷ *B. Nygard*, Ark. Kemi **20**, 163 (1963).

⁸ *R. J. W. Le Fèvre* und *J. Northcott*, J. Chem. Soc. **1953**, 867; *S. Brownstein*, Canad. J. Chem. **38**, 1590 (1960); *D. Schulte-Frohlinde*, Ann. Chem. **612**, 138 (1958).

⁹ *Tsuda Moriso* und *Kenji Kuratani*, Bull. Soc. Chem. Jap. **37**, 1284 (1964).

¹⁰ *W. Kemula*, *D. Sybilska* und *A. Kwiecinska*, Roczn. Chem. **39**, 1101 (1965).