

- [6] E. HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **43**, 760 (1960); **44**, 2027 (1961). R. HUISGEN, *Angew. Chem.* **69**, 341 (1957).
- [7] J. D. DUNITZ & K. VENKATESAN, *Helv.* **44**, 2033 (1961); E. HUBER-BUSER, J. D. DUNITZ & K. VENKATESAN, *Proc. chem. Soc.* **1961**, 463.
- [8] W. NOWACKI, *Fouriersynthese von Kristallen*. Birkhäuser, Basel 1952; W. HOPPE & K. PANNKE, *Z. Kristallogr.* **707**, 451 (1956).
- [9] W. FULLER, *J. physic. Chemistry* **63**, 1705 (1959).
- [10] L. PAULING, *The nature of the chemical bond*, 2. ed., Cornell University Press, Ithaca (N.Y.) 1948.

## 142. Über das Problem der Ähnlichkeit in der Chemie Über spezifisch adsorbierende Silikagele II [1]<sup>1)</sup>

von H. Erlenmeyer und H. Bartels

(22. V. 64)

In einer vorangegangenen Mitteilung [1] konnten wir zeigen, dass eine spezifische Adsorption geeigneter Verbindungen nicht nur an solchen Silikagelen erfolgt, die mit diesen Verbindungen selbst, sondern auch an Silikagelen, die mit «strukturähnlichen» Verbindungen «geprägt» sind. So wurden Methyl- und Äthylorange auch von Gelen, die mit Dimethyl- oder Diäthylanilin geprägt waren – alle diese Verbindungen enthalten eine aromatische –NR<sub>2</sub>-Gruppe – noch spezifisch adsorbiert. Wie Versuche ergaben, lässt sich die einfach durchführbare Dünnschichtchromatographie zum Nachweis einer solchen spezifischen Adsorption benutzen.

Um Einblick in die an diesen Vorgängen beteiligten Mechanismen und Struktur-faktoren zu gewinnen, führten wir nun weitere Versuche mit einer Reihe von N-haltigen Verbindungen durch.

Eine Prägung auf Silikagel konnten wir mit 2,2'-Bipyridyl und mit 1,10-Phenanthrolin erhalten und sowohl dünn-schichtchromatographisch als auch mit der batch-Methode nachweisen. Bei der Dünnschichtchromatographie zeigte Bipyridyl auf Bipyridyl-Gel einen  $\bar{R}_f$ -Wert von 0,62 gegenüber 0,90 auf ungeprägtem Kontrollgel. Mit Phenanthrolin wurde in entsprechenden Versuchen auf Phenanthrolin-Gel ein  $\bar{R}_f$ -Wert von 0,66 gegenüber 0,86 auf dem Kontrollgel<sup>2)</sup> ermittelt.

Zur Abklärung der Frage, welche Informationen zu einer spezifischen Prägung führen, wurden weitere Versuche mit der batch-Methode durchgeführt, bei welcher man weniger Silikagel benötigt und zudem eine für quantitative Aussagen erwünschte genauere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erhält (Tab. 1, I).

Für eine Analyse der Spezifität der Prägungen mit Bipyridyl und Phenanthrolin war es gegeben, andere Verbindungen, die die Gruppierung N–C–N aufweisen, zum Vergleich heranzuziehen. Erste Versuche wurden mit *o*-Phenylendiamin und Äthylendiamin durchgeführt. Erstere Verbindung wurde jedoch weder an Bipyridyl- noch an Phenanthrolin-Gel spezifisch adsorbiert. Äthylendiamin verringert auch in hundert-

<sup>1)</sup> Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1288.

<sup>2)</sup> Auch Versuche nach dem batch-Verfahren bestätigen, dass auf ungeprägtem Gel Phenanthrolin etwas besser adsorbiert wird als Bipyridyl.

Tabelle 1. I. Adsorption von 1,10-Phenanthrolin (2,2'-Bipyridyl) auf Phenanthrolin-(Bipyridyl)-Gel  
 II. Adsorption von o-Phenylendiamin (a) auf Bipyridyl- oder Phenanthrolin-gel und von Bipyridyl (b) bzw. Phenanthrolin (c) auf den mit ihnen geprägten Gelen in Gegenwart eines 100fachen Überschusses von Äthylendiamin(en)

System	Substanz	$c_0 \cdot 10^{-4}$			$c_{ads. kontr.} \cdot 10^{-4}$			$c_{ads. gepr.} \cdot 10^{-4}$		
		a	b	c	a	b	c	a	b	c
I	Phenanthrolin	1	2	5	0,68	1,26	2,84	0,94	1,83	4,30
	Bipyridyl	1	2	5	0,62	1,14	2,47	0,85	1,59	3,41
II	(a) Phenylendiamin	1	2	5	0,40	0,72	1,68	0,39	0,72	1,71
	(b) Bipy + en	1	2	5	0,68	1,26	2,84	0,94	1,83	4,3
	(c) Phen + en	1	2	5	0,62	1,14	2,47	0,85	1,59	3,41

fachem Überschuss die spezifische Adsorption von Bipyridyl oder Phenanthrolin auf den mit ihnen geprägten Gelen nicht (Tab. 1, II).

In weiteren Versuchen wurden, um Einblicke in die bei der Prägung mit Bipyridyl und Phenanthrolin gegebene Information zu erhalten, Bipyridyl und Phenanthrolin mit folgenden «ähnlichen» Verbindungen verglichen: Chinolin, 3,4-Benzochinolin, 5,6-Benzochinolin, 7,8-Benzochinolin und 2-Phenylpyridin.

Mit all diesen Verbindungen konnten Prägungen auf Silikagel erhalten werden, die sich durch spezifische Adsorption der prägenden Verbindungen ermitteln liessen.

Tabelle 2. Spezifische Adsorption einiger heterocycl. Basen an mit ihnen geprägten Gelen

Substanz	$c_0 \cdot 10^{-4}$			$c_{ads. kontr.} \cdot 10^{-4}$			$c_{ads. gepr.} \cdot 10^{-4}$			$c_{ads. spez.} \cdot 10^{-4}$		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Chinolin	1	2	5	0,49	0,90	2,10	0,80	1,51	3,37	0,31	0,61	1,27
2-Phenylpyridin	1	2	5	0,58	1,09	2,37	0,90	1,71	3,83	0,32	0,62	1,46
7,8-Benzochinolin	1	2	5	0,53	1,02	2,31	0,86	1,63	3,66	0,33	0,61	1,35
5,6-Benzochinolin	1	2	5	0,56	1,05	2,40	0,90	1,73	3,63	0,34	0,68	1,23
3,4-Benzochinolin	1	2	5	0,60	1,10	2,67	0,90	1,67	4,12	0,30	0,57	1,45

Von Interesse für das Problem der Ähnlichkeit<sup>3)</sup> sind nun Kreuzversuche mit diesen Verbindungen und den durch sie geprägten Gelen. An jedem der oben erwähnten Gele wurden daher alle sieben Substanzen auf spezifische Adsorption untersucht. Um diese Spezifitäten quantitativ miteinander vergleichen zu können, wurden folgende Überlegungen angestellt.

Neben den durch die Prägung spezifisch geordneten Stellen liegen auch im geprägten Gel noch diejenigen Adsorptionsstellen vor, welche zur unspezifischen Adsorption befähigt sind. Die Konzentration der spezifischen Adsorptionsstellen kann durch die Menge der aus der Lösung spezifisch adsorbierten Substanz ausgedrückt werden. Es ist also:

$$c_{ads. spez.} = c_{ads. gepr.} - c_{ads. kontr.}$$

<sup>3)</sup> Über eine informationstheoretische Studie im Bereich der Spezifität von Antigenen siehe [2].

Tabelle 3. «Gekreuzte» Adsorption heterocyclischer Basen an geprägten Gelen ( $c_{ads.} \cdot 10^{-4}$ )

ads. Subst.		1,10-Phenanthrolin			2,2'-Bipyridyl			Chinolin			2-Phenylpyridin		
		1	2	5	1	2	5	1	2	5	1	2	5
$c_0 \cdot 10^{-4}; 10 \text{ ml}$													
0,5g Gel geprägt mit	1,10-Phenanthrolin	0,94	1,83	4,30	0,86	1,64	3,59	0,84	1,51	3,34	0,85	1,62	3,53
	2,2'-Bipyridyl	0,87	1,62	3,77	0,85	1,59	3,41	(0,72)	1,27	2,80	0,81	1,50	3,20
	Chinolin	0,87	1,62	3,73	0,82	1,53	3,46	0,80	1,51	3,37	0,79	1,49	3,27
	2-Phenylpyridin	0,88	1,66	3,84	0,91	1,73	3,88	0,79	1,46	3,21	0,90	1,71	3,83
	7,8-Benzochinolin	0,92	1,73	3,85	0,83	1,55	3,44	0,74	1,34	3,04	0,80	1,50	3,30
	5,6-Benzochinolin	0,91	1,71	3,95	0,86	1,61	3,50	0,79	1,48	3,33	0,87	1,64	3,63
	3,4-Benzochinolin	0,90	1,73	3,97	0,87	1,67	3,66	0,80	1,44	3,38	0,87	1,65	3,57
	Kontrolle $c_{ads. kontr.}$	0,68	1,26	2,84	0,62	1,14	2,47	0,49	0,90	2,10	0,58	1,09	2,37
ads. Subst.		7,8-Benzochinolin			5,6-Benzochinolin			3,4-Benzochinolin					
$c_0 \cdot 10^{-4}; 10 \text{ ml}$		1	2	5	1	2	5	1	2	5			
0,5g Gel geprägt mit	1,10-Phenanthrolin	0,89	1,70	3,68	0,89	1,65	3,64	0,87	1,64	3,66			
	2,2'-Bipyridyl	0,72	1,33	2,97	0,73	1,45	(3,42)	0,78	1,47	3,14			
	Chinolin	0,81	1,51	3,40	0,80	1,54	3,29	0,78	1,52	3,23			
	2-Phenylpyridin	0,84	1,56	3,56	0,84	1,55	3,51	0,82	1,45	3,53			
	7,8-Benzochinolin	0,86	1,63	3,66	0,82	1,56	3,55	0,84	1,57	3,65			
	5,6-Benzochinolin	0,82	1,57	3,75	0,90	1,73	3,63	0,90	1,74	4,05			
	3,4-Benzochinolin	0,87	1,64	3,74	0,88	1,67	3,80	0,90	1,67	4,12			
	Kontrolle $c_{ads. kontr.}$	0,53	1,02	2,31	0,56	1,05	2,40	0,60	1,10	2,67			

renn  $c_{ads. kontr.}$  und  $c_{ads. gepr.}$  die Adsorptionskonzentrationen auf Kontroll- bzw. geprägtem Gel darstellen. Die Grösse  $c_{ads. spez.}$  ist von der Anfangskonzentration  $c_0$  abhängig, worauf schon DICKEY [3] hingewiesen hat.

Eine zweite Möglichkeit einer quantitativen Aussage über den Grad der Spezifität der Adsorption ist durch die Informationstheorie [4] gegeben. Die Wahrscheinlichkeit  $P$ , dass ein herausgegriffenes Partikel adsorbiert wird, ist auf konstanten Mengen Kontrollgel

$$P_1 = c_{ads. kontr.}/c_0$$

Für geprägtes Gel ergibt sich

$$P_2 = c_{ads. gepr.}/c_0$$

Die Information, welche im ungeprägten Gel in bezug auf ein Partikel einer Substanz vorhanden ist, beträgt entsprechend der Informationstheorie

$$I_1 = {}^2\log P_1 = {}^2\log \frac{c_{ads. kontr.}}{c_0}$$

Für geprägtes Gel ergibt sich

$$I_2 = {}^2\log P_2 = {}^2\log \frac{c_{ads. gepr.}}{c_0}$$

Die spezifische Information des geprägten Geles  $I_{spez.}$  ist demnach

$$I_{spez.} = I_2 - I_1 = {}^2\log \frac{c_{ads. gepr.}}{c_0} - {}^2\log \frac{c_{ads. kontr.}}{c_0}$$

$$I_{spez.} = {}^2\log \frac{c_{ads. gepr.}}{c_{ads. kontr.}}$$

Diese Grösse  $I_{spez.}$  ist unabhängig von  $c_0$  – wie unsere Versuche ergaben allerdings nur, wenn  $c_0$  bzw.  $c_{ads.}$  genügend gross ist.

Es ist uns bisher noch nicht gelungen, die Adsorptionskapazität spezifisch adsorbierender Gele verschiedener Chargen genau zu reproduzieren (Fehler ca.  $\pm 5\%$ ). Solche Gele adsorbieren jedoch verschiedene Substanzen immer im gleichen Konzentrationsverhältnis (Fehler  $\pm 2\%$ ), so dass das Informationsverhältnis  $I_a : I_b : I_c \dots : I_n$  für die Substanzen  $a, b, c, \dots n$  konstant bleibt, solange  $c_0$  genügend gross ist. In Tabelle 4 sind solche Informationsverhältnisse zusammengestellt. Aus dieser Tabelle

Tabelle 4. Informationswerte  $I$  geprägter Gele  $\times 10$ 

Gel gepr. mit	adsorb. Substanz						
	1,10-Phe- nanthrolin	2,2'-Bipy- ridyl	Chinolin	2-Phenyl- pyridin	7,8-Benzo- chinolin	5,6-Benzo- chinolin	3,4-Benzo- chinolin
1,10-Phenanthr.		5,05:	7,30:	5,65:	7,25:	6,45:	5,20:
2,2'-Bipyridyl	3,70:	4,65:	4,55:	4,65:	4,00:	4,20:	3,90:
Chinolin	3,70:	4,45:	7,15:	4,55:	5,75:	5,05:	3,80:
2-Phenylpyridin	4,00:	5,95:	6,60:	6,60:	6,35:	5,75:	4,55:
7,8-Benzo- chinolin	4,35:	4,65:	5,65:	4,65:	6,90:	5,65:	4,85:
5,6-Benzo- chinolin	4,45:	4,95:	6,80:	5,65:	6,50:	6,70:	6,20:
3,4-Benzo- chinolin	4,45:	5,35:	6,80:	5,85:	6,95:	6,60:	

ist zu entnehmen, dass der Informationswert für die prägende Substanz auf dem mit ihr geprägten Gel am grössten ist. So kann durch Chinolin auf Chinolin-Gel am meisten Information gelesen werden. Je kleiner der Informationswert, desto grösser ist der «Geräusch»-Anteil der Prägung. Wenn  $c_{ads. gepr.} = c_{ads. kontr.}$  wird, wie z.B. im Falle der Adsorption von Phenylendiamin auf Phenanthrolin-Gel, so wird die Information  $I_{spez.} = 0$ .

## SUMMARY

Further evidence is given for the applicability of the information theory to the problem of specific adsorption on «printed» gels. Relative informations are calculated for different substances from measurements of specific adsorption.

Institut für anorganische Chemie  
Universität Basel

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. ERLÉNMEYER & H. BARTELS, *Helv.* **47**, 46 (1964).
- [2] B. N. JAROSLOW & H. QUASTLER in *Symposium on Information Theory in Biology*, Pergamon Press, 1958, p. 211.
- [3] F. H. DICKEY, *J. phys. Chemistry* **59**, 695 (1955).
- [4] L. BRILLOUIN, *Science and Information Theory*, Academic Press Inc., New York 1963.