

CHROM. 8687

## MOLEKÜLSTRUKTUR UND RETENTIONSVERHALTEN\*

### V. BERECHNUNG DER ADSORPTIONSENERGIE AROMATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE AN GRAPHITIERTEM THERMISCHEN RUSS\*\*

H.-J. HOFMANN

*Sektion Biowissenschaften der Karl-Marx-Universität Leipzig, Talstrasse 33, 701 Leipzig (D.D.R.)*  
und

W. ENGEWALD, D. HEIDRICH, J. PÖRSCHMANN, K. THIEROFF und P. UHLMANN  
*Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, Liebigstrasse 18, 701 Leipzig (D.D.R.)*

(Eingegangen am 2. Juli 1975)

---

#### SUMMARY

*Molecular structure and retention behaviour. V. Calculation of adsorption energies for aromatic hydrocarbons on graphitized carbon black*

The energies of adsorption are calculated for some aromatic hydrocarbons and methyl-substituted benzenes by use of empirical potential functions. Suggestions about the orientation of adsorbed molecules on the graphite surface are made.

It is necessary for explanation of the partly small differences in adsorption energy for aromatic and conjugated systems to include both changes of the energy of non-bonding interactions and the electronic structure.

The participation of charge-transfer interactions in adsorption is discussed for compounds of this type.

---

#### EINLEITUNG

Die Gas-Adsorptionschromatographie (GAC) an graphitisiertem thermischen Russ eignet sich auf Grund der hohen stereospezifischen Selektivität sehr gut zur Trennung struktur- und stereoisomerer Kohlenwasserstoffe<sup>1</sup>. Durch näherungsweise Berechnung der zwischenmolekularen Kräfte der Adsorption lassen sich auch Elutionsreihenfolgen vorhersagen<sup>2-7</sup>.

In einer früheren Mitteilung<sup>7</sup> konnte z.B. durch Abschätzung der Potentialenergien der Adsorption in Verbindung mit einer vergleichenden Betrachtung der bei der GAC und Gas-Verteilungschromatographie erhaltenen Retentionsdaten eine konfigurative Zuordnung der isomeren 1,2,4-Triäthylcyclohexane und 1,2-Diäthylcyclooctane getroffen werden.

\* IV. Mitteilung: *J. Prakt. Chem.*, im Druck.

\*\* Gleichzeitig II. Mitteilung über quantenchemische Berechnungen zu charge-transfer-Wechselwirkungen, I. Mitteilung: *Z. Chem.*, 13 (1973) 186.

Um den Einfluss geringfügiger Unterschiede in der Molekülgeometrie auf das Adsorptionsverhalten genauer zu erfassen, erschien es uns zweckmässig zu sein, die in Lit. 7 verwendeten Atomgruppenpotentialfunktionen durch Atom-Atom-Potentialfunktionen  $\varphi_{ij}$ , welche die Wechselwirkung eines  $i$ -ten Adsorptatoms mit einem  $j$ -ten Kohlenstoffatom des Graphitgitters beschreiben, zu ersetzen. Solche Berechnungen sind bereits von Poshkus und Afreimovitš<sup>8</sup> für einfache Moleküle durchgeführt worden.

Unter Verwendung der von Kiselev *et al.*<sup>9</sup> ermittelten Potentialfunktionen haben wir in dieser Arbeit zunächst versucht, für kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe und methylsubstituierte Benzole Aussagen über ihre räumliche Anordnung auf der Graphitoberfläche zu erhalten, wobei besonders die Orientierung der Methylgruppen von Interesse war.

Ausgehend von Hinweisen von Kalaschnikova *et al.*<sup>10</sup> wurde der Einfluss der elektronischen Struktur der Verbindungen auf die Adsorptionsenergie in Betracht gezogen.

Kürzlich haben Gonnord *et al.*<sup>11</sup> ebenfalls durch Berechnung der Energie der nichtbindenden Wechselwirkungen unter Einbeziehung der statistischen Theorie das Adsorptionsverhalten von Methylaromaten richtig beschreiben können. Dabei gingen die Autoren davon aus, dass in den methylsubstituierten Benzolen und Naphthalinen die Methylgruppen frei drehbar sind.

## METHODE

An einer Modellgraphitoberfläche von 434 Kohlenstoffatomen wurde eine systematische Positionsvariation der Adsorptmoleküle bei starrer interner Molekülgeometrie durchgeführt (Translationsbewegungen in allen Raumrichtungen und Rotationsbewegungen um die Koordinatenachsen). Die Grösse der Fläche ist ausreichend, um bei Verschiebung der untersuchten Verbindungen in äquivalente Positionen keine Energieunterschiede zuzulassen. Mit Hilfe eines Computerprogramms erfolgte die Berechnung der Potentialenergie nach Vorgabe der gewünschten Geometrievariationen selbsttätig. Den Berechnungen lagen die von Poshkus und Mitarbeitern<sup>8,9</sup> aufgestellten Potentialfunktionen 1-3 zugrunde.

$$E_{C_{sp^3}-C_{Gr}} = -331 R_{ij}^{-6} - 513 R_{ij}^{-8} + 4.52 \cdot 10^4 \exp(-R_{ij}/0.28) \quad (1)$$

$$E_{C_{sp^2}-C_{Gr}} = -354 R_{ij}^{-6} - 549 R_{ij}^{-8} + 4.84 \cdot 10^4 \exp(-R_{ij}/0.28) \quad (2)$$

$$E_{H-C_{Gr}} = -119 R_{ij}^{-6} - 227 R_{ij}^{-8} + 0.86 \cdot 10^4 \exp(-R_{ij}/0.28) \quad (3)$$

In diesen Gleichungen gibt  $E_{ij}$  die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Atom  $i$  des Adsorptmoleküls und dem C-Atom  $j$  des Graphitgitters beim Atomabstand  $R_{ij}$  an.

Die verwendeten Bindungslängen betragen:  $R_{C_{ar}-C_{ar}} = 1.40 \text{ \AA}$ ,  $R_{C_{ar}-C_{at}} = 1.50 \text{ \AA}$ ,  $R_{C_{ar}-H} = 1.084 \text{ \AA}$  und  $R_{C_{at}-H} = 1.10 \text{ \AA}$ .

TABELLE I

BERECHNETE ADSORPTIONSENERGIEN  $E_A$  VON BENZOL FÜR VERSCHIEDENE ANORDNUNGEN AUF DER GRAPHITOVERFLÄCHE

Position*	Koordinaten des Schwerpunktes ( $\text{Å}$ )			$\varphi_z^{**}$	$E_A$ (kcal/mole)***
	x	y	$z_0^{\S}$		
1	0	1.4	3.32	0°	9.84
2	0	0	3.33	0°	9.69
3	1.2124	0	3.32	0°	9.83
4	1.2124	1.4	3.32	0°	9.77
—	0	0.5	3.32	0°	9.74
—	0	1.0	3.32	0°	9.82
2	0	0	3.32	30°	9.77
1	0	1.4	3.32	30°	9.80

\* Siehe Fig. 1.

\*\* Rotationsachse ist die  $C_6$ -Achse.

\*\*\* Experimenteller Wert: 9.42 kcal/mole (Lit. 10).

§ Gleichgewichtsabstand.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

*Aromatische Kohlenwasserstoffe*

Die Adsorptionsenergien für verschiedene Anordnungen des Benzols auf der Graphitoberfläche I sind in Tabelle I angegeben\*. Die bezeichneten Positionen entsprechen der Lage des Symmetriezentrums (Fig. 1).

Für alle Anordnungen ist eine Parallelorientierung des Benzolringes zur Graphitoberfläche begünstigt. Anordnungen mit  $z = 3.15 \text{ Å}$  bzw.  $3.55 \text{ Å}$  sind lediglich um  $0.6 \text{ kcal/mole}$  instabiler als die Gleichgewichtsposition. Eine Lage des Benzols gemäss Position 1 (Fig. 1), bei der eine lange  $C_2$ -Achse parallel zur  $y$ -Achse orientiert ist, erweist sich gegenüber allen anderen durch Translations- oder Rotationsbewegungen entstandenen Lagen als bevorzugt. Die Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Anordnungen sind jedoch gering, so dass in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Vidal-Madjar *et al.*<sup>6</sup> von freier Rotations- und Translationsbeweglichkeit parallel zur  $xy$ -Ebene gesprochen werden kann.

Die gleichen Verhältnisse bezüglich der Parallelorientierung des Moleküls zur Graphitoberfläche mit einer Bevorzugung der Position 1 fanden wir auch für Naphthalin, Anthracen und Phenanthren. Die berechneten Adsorptionsenergien für diese Verbindungen enthält Tabelle III. Zwischen Anthracen und Phenanthren ist auf der Basis dieser Berechnungen keine Unterscheidung bezüglich ihres Adsorptionsverhaltens möglich, da bei den stabilsten Anordnungen in beiden Molekülen äqui-

\* Da durch die Benutzung des Retentionsvolumens für Benzol als Eichgrösse bei der Justierung der Parameter der Potentialfunktionen das Graphitgitter in globaler Weise berücksichtigt ist, sollte die Betrachtung der Adsorption der einzelnen Moleküle an einer Graphitoberfläche gerechtfertigt sein. Unsere Untersuchungen zeigen jedoch, dass die angegebenen Potentialfunktionen bei Berücksichtigung weiterer Schichten (Schichtabstand  $3.35 \text{ Å}$ ; jede Schicht ist  $1.4 \text{ Å}$  gegenüber der vorhergehenden verschoben und besteht aus 310 Kohlenstoffatomen) eine zusätzliche Stabilisierung bis zur vierten Fläche um *ca.*  $1 \text{ kcal/mole}$  liefern, wovon *ca.*  $80\%$  auf die Wechselwirkung mit der zweiten Schicht entfallen.

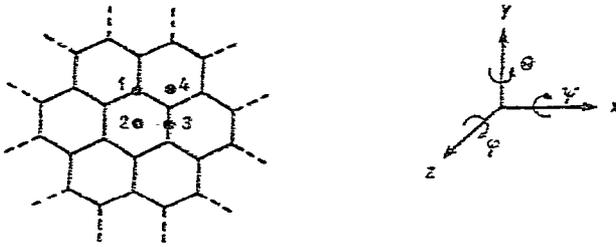


Fig. 1. Verschiedene Anordnungen des Benzolringes auf der Graphitoberfläche. Die bezeichneten Positionen entsprechen der Lage des Symmetriezentrums. Der Ursprung des Koordinatensystems liegt in Punkt 2.

valente Atompositionen bezüglich der Graphitoberfläche auftreten. Weiterhin fällt auf, dass mit fortschreitender Anellierung die berechneten Werte hinter den experimentell ermittelten zurückbleiben. Das können erste Hinweise dafür sein, dass bei Verbindungen mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen (Aromaten, konjugierte Verbindungen) durch eine Berechnung der Adsorptionsenergien über nichtbindende Wechselwirkungspotentiale nicht alle zur Adsorptionsfestigkeit beitragenden Effekte erfasst werden. Das Konzept der nichtbindenden Wechselwirkungen berücksichtigt nicht, dass bei der Verknüpfung der Atome zu Molekülen neuartige elektronische Erscheinungen (z.B. Delokalisierung) auftreten, die die Moleküleigenschaften wesentlich verändern können. Da bei der Justierung der Parameter für die Potentialfunktionen 1–3 neben den experimentellen Retentionsvolumina von Äthan und Äthylen auch das des Benzols als Eichgrösse benutzt wurde<sup>9</sup>, ist der Delokalisierungseffekt im Falle der berechneten Adsorptionsenergie des Benzols in gewissem Ausmass berücksichtigt worden. Die bei fortschreitender Anellierung eintretenden Veränderungen der elektronischen Struktur können jedoch durch die gleichen Potentialfunktionen nicht mehr erfasst werden.

### Methylsubstituierte Benzole

Zunächst haben wir die Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von der Orientierung der Methylgruppe für Toluol untersucht. Dabei sind wir von drei unterschiedlichen Anordnungen ausgegangen, die in Fig. 2 dargestellt wurden.

Im Toluol ist die Methylgruppe frei drehbar (Rotationsbarriere: 0.014 kcal/mole<sup>12</sup>). Bei Annahme der Parallelorientierung des Phenylrings zur Graphitoberfläche ist die Methylgruppenanordnung A um *ca.* 0.6 kcal/mole gegenüber B und *ca.* 1.0 kcal/mole gegenüber C begünstigt. Die Ergebnisse einer systematischen Untersuchung der Anordnungsmöglichkeiten des Toluolmoleküls an der Graphitoberfläche sind in der Tabelle II angegeben. Es zeigt sich, dass bei Methylgruppenkonstellation A tatsächlich die planare Orientierung des Phenylringes am günstigsten ist. Der Minimumabstand vergrössert sich gegenüber dem für Benzol auf  $z = 3.34 \text{ \AA}$ .

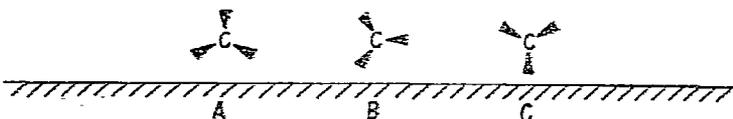


Fig. 2. Verschiedene Orientierungen der Methylgruppe des Toluols zur Graphitoberfläche.

TABELLE II

BERECHNETE ADSORPTIONSENERGIEN  $E_A$  VON TOLUOL FÜR VERSCHIEDENE ANORDNUNGEN AUF DER GRAPHITFLÄCHE

<i>Anordnung des Phenylringes*</i>						<i>Methylgruppenanordnung</i> <sup>§§§</sup>	$E_A$ (kcal/mole)
$x(\text{Å})$	$y(\text{Å})$	$z_0(\text{Å})$ <sup>**</sup>	$\varphi_z$ <sup>***</sup>	$\theta_y$ <sup>§</sup>	$\psi_z$ <sup>§§</sup>		
0	1.4	3.34	0	0	0	A	11.71
0	0	3.36	0	0	0	A	11.53
0	0.5	3.36	0	0	0	A	11.60
0	1.0	3.35	0	0	0	A	11.70
0	1.4	3.49	0	0	-5°	A	10.97
0	1.4	3.69	0	0	-10°	A	9.73
0	1.4	3.32	0	0	+5°	A	11.60
0	1.4	3.36	0	0	+10°	A	10.92
0	1.4	3.34	60°	0	0	A	11.75
0	1.4	3.35	30°	0	0	A	11.68
0	0	3.36	30°	0	0	A	11.63
1.2124	1.4	3.35	0	0	0	A	11.67
1.2124	0	3.35	0	0	0	A	11.67
0	0	3.43	0	0	0	B	10.93
0	1.4	3.41	0	0	0	B	11.12
0	1.4	3.41	60°	0	0	B	11.09
0	1.4	3.34	0	0	+5°	B	11.37
0	1.4	3.34	0	0	+10°	B	10.90
0	1.4	3.57	0	0	-5°	B	10.07
0	1.4	3.81	0	0	-10°	B	8.70
0	0	3.48	0	0	0	C	10.37
0	1.4	3.45	0	0	0	C	10.64
0	0	3.50	60°	0	0	C	10.37
0	1.4	3.49	60°	0	0	C	10.40
0	1.4	3.34	0	0	+5°	C	11.15
0	1.4	3.37	0	0	+10°	C	10.82
0	1.4	3.43	0	0	+15°	C	10.02
0	1.4	3.56	0	0	+20°	C	9.10
0	1.4	3.65	0	0	-5°	C	9.43

\* Siehe Tabelle I.

\*\* Gleichgewichtsabstand in Å (entspricht der z-Koordinate des Symmetriezentrums im Phenylring).

\*\*\* Rotationsachse ist die  $C_6$ -Achse des Phenylringes.§ Rotationsachse ist eine lange  $C_2$ -Achse des Phenylringes.§§ Rotationsachse ist die kurze  $C_2$ -Achse des Phenylringes; wobei positive Winkel einer Bewegung der Methylgruppe von der Graphitfläche entsprechen.

§§§ Siehe Fig. 2.

Der relativ grosse Bereich der Beweglichkeit entlang der z-Koordinate bleibt erhalten. Neigungen des Moleküls führen sowohl bei Annäherung wie auch Entfernung der Methylgruppe von der Graphitoberfläche zu instabileren Anordnungen.

Wiederum ist die Position I des Phenylringes geringfügig bevorzugt, ohne dass jedoch die freie Beweglichkeit des Moleküls über der Graphitoberfläche eingeschränkt ist.

Bei den Methylgruppenanordnungen B und C sind geneigte Lagen des Mole-

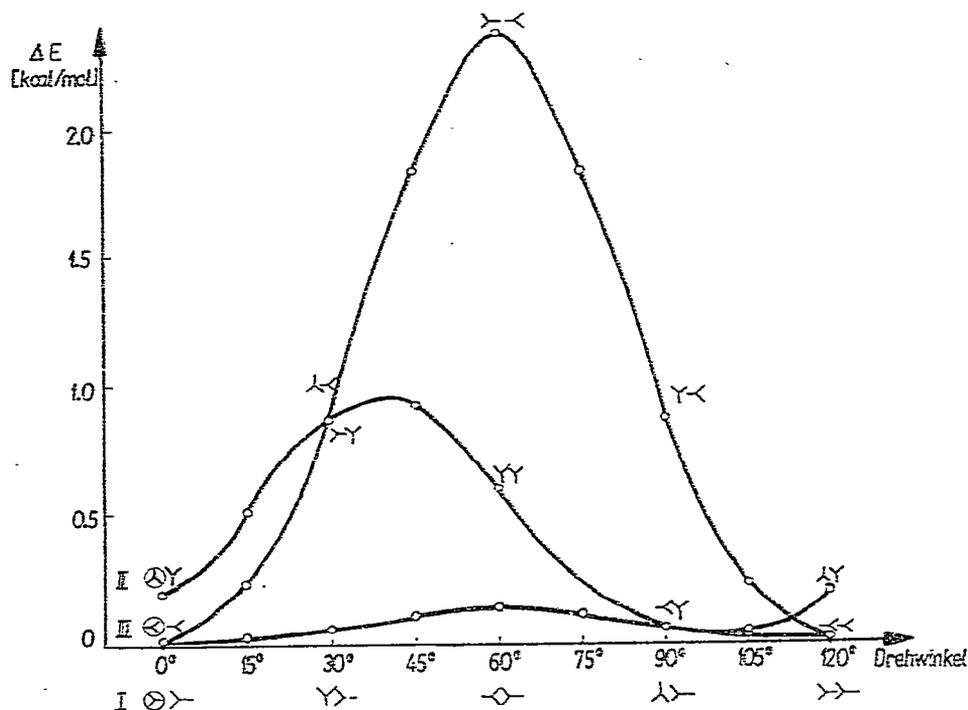


Fig. 3. Nach der PCILO-Methode berechneter Potentialverlauf der Methylgruppenrotation im *o*-Xylol.

küls um etwa 5° günstiger als eine parallele Orientierung des Phenylringes, wobei sich die Methylgruppe von der Graphitoberfläche entfernt.

Die Parallelorientierung des Phenylringes zur Graphitoberfläche und die Einstellung der Methylgruppenkonformation A ist für die Verbindungen *m*-, *p*-Xylol und Mesitylen ohne weiteres möglich. Bei allen anderen Verbindungen sind benachbarte Methylgruppen vorhanden. Wir haben daher untersucht, welche Methylgruppenanordnung in den freien Molekülen vorliegt und mit welchem Energieaufwand die Einstellung der günstigen Konformation A für alle Methylgruppen möglich ist.

Zu diesem Zweck haben wir am *o*-Xylol eine systematische Untersuchung der Konformation der Methylgruppe mit Hilfe der PCILO-Methode<sup>13</sup>, einem zur Konformationsanalyse ausgezeichnet geeigneten semiempirischen Allvalenz-Elektronenverfahren, durchgeführt\*.

Ausgehend von den Anordnungen I–III (Fig. 3) wurde der Potentialverlauf bei der Rotation einer Methylgruppe berechnet. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 veranschaulicht. Es zeigt sich, dass die Rotation der Methylgruppe in den Anordnungen I und II relativ leicht möglich ist. Für die Rotation der Methylgruppe in III ist die Rotationsbarriere grösser. Ein Vergleich aller Potentialkurven zeigt jedoch, dass es

\* Eine ausführliche Darstellung der quantenchemischen Konformationsanalyse befindet sich in Vorbereitung.

beim *o*-Xylol leicht möglich ist, durch gleichzeitige Drehung beider Methylgruppen eine für die Adsorption günstige Anordnung (Potentialkurve II, Drehwinkel  $60^\circ$ , entspricht A im Toluol) die nur 0.6 kcal/mole instabiler ist als die bevorzugte Orientierung der Methylgruppen im freien Molekül, einzunehmen. Berechnungen mit Hilfe empirischer Potentialfunktionen<sup>14</sup> liefern ähnliche Ergebnisse, wobei die Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Konformationen etwas grösser sind.

Die am Toluol und *o*-Xylol gewonnenen Erfahrungen bezüglich der geometrischen Anordnung der Moleküle auf der Graphitoberfläche wurden den Berechnungen der Adsorptionsenergie der höher methylierten Benzole zugrunde gelegt, d.h. bei allen Verbindungen war der Phenylring parallel zur Graphitoberfläche orientiert und in Position 1. Die Methylgruppenanordnung entsprach A. Die Ergebnisse enthält die Tabelle III. Eine einfache Geometriebetrachtung zeigt, dass bei den Berechnungen der Adsorptionsenergie über nichtbindende Wechselwirkungen für eine derartige Anordnung nur eine Klassifizierung der Verbindungen gemäss der Zahl der vorhandenen Methylgruppen möglich ist. Die Unterschiede innerhalb der einzelnen Klassen können nicht erklärt werden.

Bei einer Anordnung des Phenylrings in Position 2 sind alle Methylgruppen bezüglich der Graphitoberfläche äquivalent. Bei Verschiebung in die bevorzugte Po-

TABELLE III

BERECHNETE ADSORPTIONSENERGIEN ( $E_a$ ), EXPERIMENTELL BESTIMMTE ISOSTERE ADSORPTIONSWÄRMEN ( $Q_a$ ), IONISIERUNGSPOTENTIALE ( $IP$ ) SOWIE AN GRAPHITIERTEM THERMISCHEM RUSS GEMESSENE RETENTIONSINDICES ( $I^{GR}$ ) FÜR KONDENSIERTE AROMATEN UND METHYLSUBSTITUIERTE BENZOLE

Verbindung	$E_a$ (kcal/mole)*	$Q_a$ (kcal/mole)	$Z_0$ (Å)	$I^{GR}$ **	$IP$ (eV)***
Benzol	9.84	$9.42 \pm 0.06$	3.32	571	9.25
Naphthalin	15.36	$16.40 \pm 0.2$	3.32	1090	8.11
Anthracen	20.88	$23.80 \pm 0.5$	3.32	1745	7.55
Phenanthren	20.88	$23.80 \pm 0.4$	3.32	1704	8.03
Toluol	11.73	$11.45 \pm 0.11$	3.34	702	8.84
<i>o</i> -Xylol	13.60	$13.75 \pm 0.07$	3.37	837	8.52
<i>m</i> -Xylol	13.60	$13.67 \pm 0.10$	3.37	827	8.55
<i>p</i> -Xylol	13.60	$13.75 \pm 0.07$	3.37	841	8.44
1,3,5-Trimethylbenzol	15.53	$16.4 \pm 0.4$	3.39	942	8.39
1,2,4-Trimethylbenzol	15.53	$16.6 \pm 0.5$	3.39	965	8.27
1,2,3-Trimethylbenzol	15.53	$16.7 \pm 0.4$	3.39	974	8.48
1,2,4,5-Tetramethylbenzol	17.45	$18.1 \pm 0.2$	3.40	1095	8.03
1,2,3,4-Tetramethylbenzol	17.45	—	3.40	1113	—
1,2,3,5-Tetramethylbenzol	17.45	$18.5 \pm 0.2$	3.40	1094	—
Pentamethylbenzol	19.36	$20.9 \pm 0.2$	3.41	1265	7.85
Hexamethylbenzol	21.30	$22.6 \pm 0.3$	3.41	1419	7.35

\* Werte beim angegebenen Minimumabstand.

\*\* Die Retentionsindices an graphitierterm thermischem Russ wurden von Benzol bei  $110^\circ$ , von Anthracen und Phenanthren bei  $370^\circ$ , von den Methylbenzolen bis  $C_9$  bei  $235^\circ$ , den höheren bei  $270^\circ$  bestimmt<sup>24</sup>.

\*\*\* Siehe Lit. 19.

sition I existieren zwar unterschiedliche räumliche Anordnungen der Methylgruppen zur Graphitoberfläche; innerhalb der Klassen der zweifach, dreifach und vierfach methylierten Benzole verfügen die Verbindungen jedoch entweder über die gleiche Zahl äquivalenter Methylgruppen (z.B. *o*- und *p*-Xylol) oder aber der Energieunterschied zwischen den verschiedenen Anordnungen ist so gering, dass infolge der freien Rotations- und Translationsbeweglichkeit in der *xy*-Ebene eine wechselseitige Überführung ineinander möglich ist (z.B. *m*-Xylol). Mit steigender Zahl der Methylgruppen erhöht sich der Minimumabstand.

Ein ähnliches Ergebnis wurde auch von Gonnord *et al.*<sup>11</sup> erhalten. Die Unterschiede im Retentionsverhalten konnten innerhalb der Klassen der Polymethylbenzole erst auf der Basis der statistischen Theorie erhalten werden.

Es zeigt sich jedoch, dass für die einzelnen Verbindungen mit gleicher Anzahl von Methylgruppen die experimentellen Werte für die isostere bzw. differentielle Adsorptionswärme bereits unterschiedlich sind<sup>10,11</sup>. Ausserdem ergibt sich, dass in Analogie zu den Berechnungen bei den kondensierten Aromaten auf der Basis der von uns verwendeten Potentialfunktionen grössere Unterschiede zwischen den experimentellen und berechneten Werten bei den höher methylierten Aromaten auftreten. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass die Unterschiede in den isosteren Adsorptionswärmen auf Veränderungen in der elektronischen Struktur des Phenylringes bei Methylsubstitution zurückzuführen sind, welche durch Berechnung mit Hilfe nichtbindender Wechselwirkungen nicht ausreichend erfasst werden können. Für eine korrekte Beschreibung des Retentionsverhaltens ist ausserdem die Einbeziehung der Adsorptionsentropie notwendig, da die Retentionswerte (Retentionsindices, Retentionsvolumina) den freien Adsorptionsenthalpien proportional sind.

Wie Tabelle III zeigt, folgen in der Mehrzahl der Fälle die an graphitiertem thermischen Russ bestimmten Retentionsindices den isosteren Adsorptionswärmen, so dass mit dieser Grösse oftmals bereits eine Vorhersage der Elutionsreihenfolge, die für die analytische Anwendung der Gaschromatographie meist von grösserer Bedeutung ist als eine absolute Berechnung der Retentionsdaten<sup>15</sup>, möglich ist.

#### *Zum Charakter der zwischenmolekularen Wechselwirkungen bei der Adsorption aromatischer Kohlenwasserstoffe an Graphitoberflächen*

Unsere Berechnungen auf der Basis nichtbindender Wechselwirkungen liefern Hinweise, dass bei konjugierten Verbindungen und Aromaten die isostere Adsorptionswärme nicht korrekt bestimmt wird. Einen zusätzlichen stabilisierenden Einfluss könnten charge-transfer-Kräfte ausüben. Aufgrund ihrer Eigenschaft sowohl Elektronendonator als auch -akzeptor zu sein, besitzen aromatische Kohlenwasserstoffe die Fähigkeit der intermolekularen Wechselwirkung untereinander über den Anteil der Van der Waals-London-Kräfte hinaus<sup>16</sup>. Demzufolge wird von einigen Autoren die Beteiligung von charge-transfer-Wechselwirkungen bei der Adsorption aromatischer Kohlenwasserstoffe an Graphit diskutiert<sup>17,18</sup>.

Experimentelle Untersuchungen ergaben, dass sich bei den linear kondensierten Aromaten mit fortschreitender Anellierung die Elektronenaffinität erhöht und die Ionisierungsenergie abnimmt<sup>16</sup>. Theoretisch wird dieser Sachverhalt bei der Betrachtung der höchsten besetzten (HBMO) und niedrigsten freien Orbitale (NFMO) der Verbindungen klar. Im Hückel-MO-Formalismus resultiert für geradzählige alternierende Kohlenwasserstoffe bei schrittweiser Anellierung eine symmetrische Ver-

änderung der Grenzorbitale in dem Sinne, dass eine erleichterte Oxydation (Anhebung des HBMO) und Reduktion (Absinken des NFMO) möglich wird. Demgemäss stellt die Graphitoberfläche sowohl einen guten Elektronendonator als auch -akzeptor dar (Ionisierungsenergie: 3.8 bzw. 4.4 eV<sup>19</sup>). Aufgrund der charakteristischen Veränderung der Grenzorbitale bei den kondensierten Aromaten ist die Donator-Akzeptor-Klassifizierung schwierig. Auf der Basis eines theoretischen Konzepts von Matsen *et al.*<sup>20</sup> werden die experimentellen Befunde von Sugimura und Kitahara<sup>17</sup> sowie von Tyutyukov und Vodenicharov<sup>18</sup> so gedeutet, dass die Graphitoberfläche den Elektronenakzeptor darstellt. Dadurch werden Korrelationen der Adsorptionsenergie mit den Ionisierungspotentialen der Verbindungen möglich. Quantenchemische Berechnungen am Modellsystem Coronen-Benzol zeigen, dass der Ladungsübergang jedoch vom Coronen zum Benzol gerichtet ist<sup>18</sup>.

Übersichtlicher werden die Verhältnisse bei den Methylbenzolen. Alkylsubstituenten verringern mit wachsender Zahl sowohl die Elektronenaffinität als auch die Ionisierungsenergie.

Durch HMO-Berechnungen können wir zeigen, dass oberstes besetztes und niedrigstes freies Orbital mit wachsender Methylgruppenzahl energetisch ansteigen. Im Falle einer Donatorwirkung der Alkylaromaten sollte sich die Adsorptionsfestigkeit mit der Zahl der Alkylgruppen sowohl aufgrund der vergrösserten Zahl nichtbindender Wechselwirkungen als auch des gesteigerten charge-transfer-Effektes erhöhen. Umgekehrte Aussagen bezüglich des charge-transfer-Anteils an der Adsorptionsenergie gelten für den Fall der Akzeptorwirkung der Alkylbenzole.

Wentworth und Chen<sup>21</sup> wiesen eine charge-transfer-Wechselwirkung zwischen verschiedenen kondensierten Aromaten und methylsubstituierten Benzolen spektroskopisch nach und fanden, dass sich die Stabilität der Komplexe mit grösserer Zahl der Methylgruppen erhöht. Gleichzeitig steigt die Stabilität mit Vergrösserung des aromatischen Systems. Diese Befunde weisen im Zusammenhang mit unseren theoretischen Betrachtungen darauf hin, dass die Graphitoberfläche als Elektronenakzeptor bei der Adsorption wirkt und die Donatorwirkung des Adsorptmoleküls von entscheidender Bedeutung ist. Damit wird es auch möglich, das relativ geringere Ansteigen der über die nichtbindenden Wechselwirkungen berechneten Adsorptionsenergien gegenüber den experimentell ermittelten für die Methylbenzole und kondensierten Aromaten auf die in den Berechnungen vernachlässigte Verstärkung der Donatorwirkung der adsorbierten Moleküle mit fortschreitender Anellierung und Methylsubstitution zurückzuführen. In Tabelle III sind für die meisten Verbindungen die experimentell ermittelten Ionisierungspotentiale<sup>19</sup> angegeben. Bei einem Vergleich mit den isotheren Adsorptionswärmen ist jedoch zu beachten, dass bei den von uns untersuchten Verbindungen die Adsorptionsenergie sowohl durch Vergrösserung der Zahl der nichtbindenden Wechselwirkungen als auch durch Verstärkung des charge-transfer-Effektes erfolgen kann. Die Ionisierungsenergie der Verbindungen stellt eine Grösse dar, die von Veränderungen der elektronischen Struktur stark beeinflusst wird. Es ist daher zweckmässig zu überprüfen, inwieweit die Abstufungen der Ionisierungsenergien von Verbindungen mit konstantem Beitrag nichtbindender Wechselwirkungen den entsprechenden Abstufungen der isotheren Adsorptionswärmen folgen. Anthracen sollte demnach eine grössere Adsorptionsenthalpie als Phenanthren haben. Für beide Verbindungen wird experimentell die gleiche bzw. eine geringfügig grössere isostere Adsorptionswärme für Anthracen bestimmt<sup>10,22</sup>.

In der Reihe der Xylole ist die Korrelation gut erfüllt. Bei den dreifach methylierten Benzolen fällt Hemellitof heraus. Für die vierfach methylierten Verbindungen fehlen ausreichende Vergleichsmöglichkeiten. Nach einer Berechnung der obersten besetzten Orbitale mit Hilfe der SCF-PPP-Methode<sup>23</sup> sollten sich für die dreifach und vierfach substituierten Benzole die folgenden Abstufungen der Adsorptionswärme ergeben: 1,2,4 > 1,2,3 > 1,3,5 bzw. 1,2,4,5 > 1,2,3,5 > 1,2,3,4. Unsere Berechnungen auf der Basis von nichtbindenden Wechselwirkungen zeigen jedoch, dass für Hemellitof eine geringfügig grössere Adsorptionsfestigkeit gegenüber den anderen Trimethylbenzolen bei Abweichung von der parallelen Anordnung des Phenylringes zur Graphitbasisfläche resultiert, während für Mesitylen durch den Bau des Moleküls die Parallelorientierung zum Graphitgitter zwangsläufig bevorzugt ist. Diese Tatsache könnte ein Hinweis für eine Erklärung der grösseren experimentell gemessenen isothermen Adsorptionswärme des Hemellitof sein<sup>10</sup>. Ähnliche Überlegungen sollten für 1,2,3,4-Tetramethylbenzol gelten.

Für die Beteiligung von charge-transfer-Wechselwirkungen an der Adsorptionsenergie spricht auch die Tatsache, dass die Adsorptionswärmen der kondensierten Aromaten mit wachsender Kohlenstoffzahl schneller steigen als die der entsprechenden *n*-Alkane (Fig. 4), obwohl mit Vergrößerung des kondensierten Ringsystems die Anzahl der H-Atome in den konjugierten Verbindungen relativ abnimmt.

Aus der Möglichkeit der Beteiligung von charge-transfer-Wechselwirkungen an der Adsorption ergeben sich möglicherweise Konsequenzen für die räumliche Anordnung der Moleküle auf der Graphitoberfläche. Die relativ freie Beweglichkeit der Moleküle auf der Graphitoberfläche könnte so z.B. zugunsten der Position 2 (vgl. Fig. 1), eingeschränkt werden.

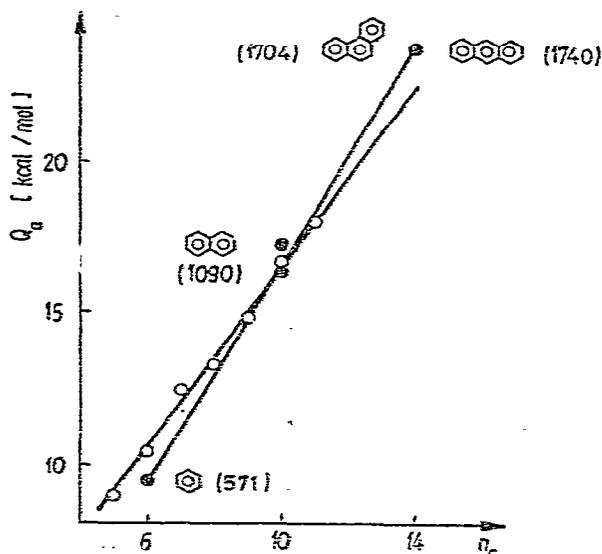


Fig. 4. Abhängigkeit der isothermen Adsorptionswärmen kondensierter Aromaten (●) und *n*-Alkane (○) von der Kohlenstoffzahl. In Klammern sind die an GTR gemessenen Retentionsindices  $I_{GTR}$  angegeben.

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Berechnung von Adsorptionsenergien über nichtbindende Wechselwirkungen stellt einen wesentlichen Bestandteil zur Beschreibung des Retentionsverhaltens von Kohlenwasserstoffen an Graphitflächen dar.

Dabei zeigt sich jedoch, dass für aromatische und konjugierte Verbindungen die isostere Adsorptionswärme nicht allein durch den Anteil der Energie der nichtbindenden Wechselwirkungen erfasst wird, sondern auch die elektronische Struktur der Adsorptmoleküle diese Grösse beeinflusst.

Das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem in diesen Verbindungen ermöglicht die Ausbildung von charge-transfer Wechselwirkungen mit dem Graphitgitter. Der Anteil der charge-transfer Wechselwirkungen an der Adsorptionsenergie lässt sich in direkte Beziehung zur elektronischen Struktur der Verbindungen setzen, wobei die Ionisierungsenergie in gewissem Umfang ein Mass für die Donatorwirkung der Adsorptmoleküle darstellt.

Für die Adsorption methylsubstituierter Aromaten ist eine bestimmte Anordnung der Methylgruppen begünstigt, die nicht der bevorzugten im freien Molekül entspricht, aber mit geringem Energieaufwand gebildet werden kann.

## DANK

Frau Prof. K. D. Ščerbakova und Herrn Prof. A. V. Kiselev, Lomonosov-Universität Moskau, sowie Herrn Prof. N. Tyutyulkov, Bulgarische Akademie der Wissenschaften Sofia, danken wir für wertvolle Diskussionen.

## ZUSAMMENFASSUNG

Für aromatische Kohlenwasserstoffe und methylsubstituierte Benzole werden die Adsorptionsenergien unter Verwendung empirischer Potentialfunktionen berechnet. Dabei sind Angaben über die räumliche Orientierung der adsorbierten Moleküle auf der Graphitoberfläche möglich. Die Berechnung der Energie der nichtbindenden Wechselwirkungen ist allein nicht ausreichend, um die z.T. kleinen Differenzen der Adsorptionsenergien für aromatische und konjugierte Verbindungen zu erklären. Es ist notwendig, auch die Veränderungen der Elektronenstruktur bei fortschreitender Anellierung bzw. Methylsubstitution in die Betrachtung einzubeziehen. Die Beteiligung von charge-transfer Wechselwirkungen bei der Adsorption derartiger Verbindungen wird diskutiert.

## LITERATUR

- 1 A. V. Kiselev und Ya. I. Yashin, *Gas Adsorption Chromatography*, Plenum Press, New York, 1969.
- 2 N. N. Avgul und A. V. Kiselev, in P. L. Walker (Herausgeber), *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 6, Marcel Dekker, New York, 1970, S. 1.
- 3 A. V. Kiselev, *J. Chromatogr.*, 49 (1970) 84.
- 4 A. V. Kiselev, K. D. Shcherbakova und Ya. I. Yashin, *Zh. Struct. Khim.*, 10 (1969) 951.
- 5 E. V. Kalaschnikova, A. V. Kiselev, K. D. Shcherbakova und I. S. Zamanskaja, *Chromatographia*, 5 (1972) 278.

- 6 C. Vidal-Madjar, L. Jacob und G. Guiochon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3105.
- 7 W. Engewald, J. Graefe, A. V. Kiselev, K. D. Shcherbakova und Th. Welsch, *Chromatographia*, 7 (1974) 229.
- 8 D. P. Poshkus und A. J. Afreimovitch, *J. Chromatogr.*, 58 (1971) 55.
- 9 A. V. Kiselev, K. D. Shcherbakova und D. P. Poshkus, *J. Chromatogr. Sci.*, 12 (1974) 788.
- 10 E. V. Kalaschnikova, A. V. Kiselev und K. D. Shcherbakova, *Chromatographia*, 7 (1974) 22.
- 11 M.-F. Gonnord, C. Vidal-Madjar und G. Guiochon, *J. Chromatogr. Sci.*, 12 (1974) 839.
- 12 H. P. Rudolph, H. Dreizler, H. Jaeschke und P. Windling, *Z. Naturforsch. A*, 22 (1967) 940.
- 13 F. Diner, J. P. Mairieu, F. Jorgan und M. Gilbert, *Theoret. Chim. Acta*, 15 (1969) 100.
- 14 E. Elie, N. Allinger, G. Morrison und S. Angle, *Conformational Analysis*, Wiley, New York, 1965.
- 15 G. Schomburg und G. Dielmann, *J. Chromatogr. Sci.*, 11 (1973) 151.
- 16 G. Briegleb, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 326.
- 17 T. Sugimura und A. Kitahara, *Nippon Kagaku Zasshi*, 86 (1965) 1025.
- 18 N. Tyutyulkov und R. Vodenicharov, *C.R. Acad. Bulg. Sci.*, 22 (1969) 451.
- 19 W. J. Wedenejew, L. W. Gurwitsch, W. H. Kondratjew, W. A. Medwedew und E. L. Frankewitsch, *Energien chemischer Bindungen, Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten*, VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1971, S. 21.
- 20 F. A. Matsen, A. C. Makrides und N. Hakerman, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 18.
- 21 W. E. Wentworth und E. Chen, *J. Phys. Chem.*, 67 (1973) 2201.
- 22 C. Vidal-Madjar und G. Guiochon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3110.
- 23 J. A. Pople, *Trans. Farad. Soc.*, 49 (1953) 1375.
- 24 W. Engewald und L. Wennrich, in Vorbereitung.