

Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Inkrementverfahren**

Karen Naß, Dieter Lenoir* und Antonius Kettrup

Professor Paul von Ragué Schleyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Einheitliche Stoffe lassen sich durch ihre thermodynamischen und durch ihre Moleküleigenschaften charakterisieren^[1]. Nach dem Siegeszug der Quantenchemie^[2] ist es im letzten Jahrzehnt gelungen, inhärente Moleküleigenschaften von Verbindungen in der Gasphase zu berechnen^[3]. Bestimmte thermodynamische Eigenschaften von Substanzen wie der Schmelz- und Siedepunkt, der Dampfdruck sowie die dazu gehörenden energetischen Werte der Phasenübergänge sind als Ensemble-Eigenschaften von Molekülen mit diesen Methoden nicht zugänglich^[4]. Neben gruppentheoretischen Verfahren werden mehrere empirische Methoden zur Vorhersage dieser Eigenschaften benutzt^[5]. Der Dampfdruck und die Sublimationsenthalpie sind wichtige umweltrelevante Eigenschaften von synthetischen Verbindungen^[6], und mit einer Beziehung zwischen Struktur und diesen thermodynamischen Größen könnten sonst unbekannte Werte für Modellrechnungen genutzt werden.

Wir haben die Gruppe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe untersucht und eine allgemeine Beziehung zwischen der Struktur und dem Dampfdruck/der Sublimationsenthalpie gefunden. Die Ergebnisse basieren auf der Messung von 30 in der Umwelt vorkommenden polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen^[7] mit Fünfring- und Sechsring-Struktureinheiten.

Die Dampfdrücke einiger Substanzen sind bekannt^[8], die angegebenen Werte schwanken jedoch meistens um mehrere Zehnerpotenzen. Wir haben die Gassättigungsmethode zur Dampfdruckbestimmung weiterentwickelt und die Dampfdrücke und Sublimationsenthalpien der ausgewählten Verbindungen gemessen^[9]. Neben Messungen in einem weiten Dampfdruckmeßbereich können mit dieser Methode auch Dampfdrücke in Mischungen einfach bestimmt werden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Der Temperaturmeßbereich lag in allen Fällen weit unterhalb der jeweiligen kritischen Temperatur zwischen 40 und 180 °C. Der Wert des gemessenen Dampfdrucks wurde logarithmiert und über der reziproken Temperatur aufgetragen. Bei einem linearen Zusammenhang entspricht das der Integration der Clausius-Clapeyron-Gleichung unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Enthalpie weit unterhalb der kritischen Temperatur. Aus der Steigung der Geraden wurde die Enthalpie des entsprechenden Phasenübergangs bestimmt.

Tabelle 1. Dampfdruck- und Sublimationsenthalpiewerte für 30 polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe; gemessen im Temperaturbereich von 40 bis 180 °C in 5 K-Schritten; bei jeder Temperaturstufe wurden drei Meßwerte ermittelt.

Substanz	p (25 °C) _{extrapoliert} [Pa]	$\Delta_{\text{sub}}H_m$ [kJ mol ⁻¹]
1 Naphthalin	10.86	71.7
2 Biphenyl	1.56	81.8
3 Biphenylen	3.75×10^{-1}	82.7
4 Acenaphthen	3.97×10^{-1}	83.2
5 Acenaphthylen	1.26×10^{-1}	77.2
6 Fluoren	1.10×10^{-1}	84.9
7 Anthracen	1.21×10^{-3}	99.7
8 Dihydroanthracen	3.28×10^{-2}	93.9
9 Phenanthren	2.57×10^{-2}	88.9
10 1-Phenyl-naphthalin	3.20×10^{-3}	88.6
11 Fluoranthren	1.60×10^{-3}	98.3
12 4,5-Methylphenanthren	1.23×10^{-2}	85.9
13 Benzo[a]fluoren	1.11×10^{-4}	105.4
14 Benzo[b]fluoren	3.12×10^{-4}	111.2
15 Triphenylen	2.80×10^{-6}	114.5
16 Tetracen	2.20×10^{-7}	126.5
17 Pyren	7.60×10^{-4}	97.9
18 Chrysen	1.36×10^{-6}	118.8
19 Benzantracen	2.12×10^{-6}	115.5
20 9-Phenylantracen	4.50×10^{-6}	118.7
21 Binaphthalen	2.17×10^{-8}	138.3
22 Benzo[b]fluoranthren	1.00×10^{-6}	119.2
23 Dibenz[a,c]anthracen	5.65×10^{-9}	135.0
24 Dibenz[a,h]anthracen	4.93×10^{-9}	134.1
25 Benzo[a]pyren	5.30×10^{-8}	122.5
26 Benzo[e]pyren	7.89×10^{-7}	117.9
27 Perylen	5.54×10^{-7}	123.2
28 Benzo[g,h,i]perylen	1.01×10^{-8}	129.9
29 9,10-Diphenylantracen	1.88×10^{-8}	137.5
30 Coronen	3.56×10^{-10}	143.2

Die Größe des Dampfdrucks und der Sublimationsenthalpie dieser Verbindungen läßt sich aus Strukturmerkmalen herleiten. Geht man von Naphthalin oder Fluoren als Bezugsverbindung aus, so läßt sich jedes höhere Homologe durch folgende vier Strukturmerkmale entwickeln^[10]:

- Strukturmerkmal 1: lineare *ortho*-Anellierung
- Strukturmerkmal 2: angulare *ortho*-Anellierung
- Strukturmerkmal 3: angulare *peri*-Anellierung
- Strukturmerkmal 4: Phenylgruppensubstitution

Jeder Anellierungsschritt trägt durch einen Inkrementfaktor zu der Größe des Dampfdruckes und der Sublimationsenthalpie der resultierenden Verbindung bei. Der Dampfdruck p bei 25 °C und die Sublimationsenthalpie $\Delta_{\text{sub}}H_m$ einer Verbindung der homologen Reihe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe lassen sich durch die Gleichungen (a) und (b) beschreiben.

$$p(25^\circ\text{C}) = A X_1^{n_1} X_2^{n_2} X_3^{n_3} X_4^{n_4} \quad (\text{a})$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_m = B + n_1 Y_1 + n_2 Y_2 + n_3 Y_3 + n_4 Y_4 \quad (\text{b})$$

In den Gleichungen (a) und (b) sind n_1, n_2, n_3, n_4 Zahl der Strukturmerkmale (Anellierungsschritte) 1, 2, 3 und 4, $A = 10.86$ Pa, $B = 71.7$ kJ mol⁻¹ ausgehend von Naphthalin; $A = 1.1 \times 10^{-1}$ Pa, $B = 84.9$ kJ mol⁻¹ ausgehend von Fluoren.

[*] Prof. Dr. D. Lenoir, Dr. K. Naß, Prof. Dr. A. Kettrup
Institut für Ökologische Chemie, GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH
Ingolstädter Landstraße 1, D-85758 Oberschleißheim
Telefax: Int. + 89/3187-3371
E-mail: lenoir@gsf.de

[**] Wir danken Herrn Prof. Cammenga, Braunschweig, und Herrn Dr. Utschick, GSF, für wertvolle Hinweise.

Tabelle 2. Werte der Konstanten aus den Gleichungen (a) und (b).

<i>m</i>	X_m	Y_m [kJ mol ⁻¹]
1	1.29×10^{-4}	27.7
2	1.81×10^{-3}	17.7
3	2.22×10^{-2}	10.2
4	3.50×10^{-3}	18.3

X_m und Y_m sind Konstanten mit den in Tabelle 2 gezeigten Werten^[10b].

Die Berechnungsmethode sei am Beispiel von Coronen (Abb. 1) beschrieben. Der Dampfdruck p bei 25 °C für Coronen ist mit 3.58×10^{-8} Pa und 2.01×10^{-10} Pa angegeben^[2]; die Sublimationsenthalpie mit 112.05 kJ mol⁻¹ bzw. 138.02 kJ mol⁻¹. Der gemessene Dampfdruck beträgt 3.56×10^{-10} Pa und die Sublimationsenthalpie 143.2 kJ mol⁻¹. Die Berechnung nach den Gleichungen (a) und (b) ergibt für 25 °C einen Dampfdruckwert von 3.4×10^{-10} Pa und eine Sublimationsenthalpie von 140.2 kJ mol⁻¹.

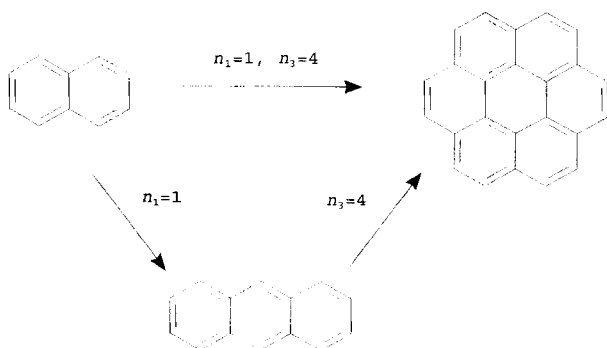


Abb. 1. Darstellung der Methode zur Berechnung des Dampfdrucks und der Sublimationsenthalpie von Coronen ausgehend von Naphthalin auf der Grundlage der Gleichungen (a) und (b).

Die Ergebnisse zeigen, daß innerhalb einer Stoffklasse eine Beziehung zwischen Dampfdruck/Sublimationsenthalpie und der Molekülstruktur besteht^[11]. Es ist uns nicht bekannt, daß für diese thermodynamischen Größen bisher eine Beziehung abgeleitet werden konnte. Die Beziehungen (a) und (b) haben die mathematische Form einer linearen Freie-Energie-Beziehung (LFER) etwa der einer Hammett- oder Hammett-Taft-Gleichung^[12]. Für bestimmte molekulare Eigenschaften wurden von Benson Additivitätsbeziehungen abgeleitet^[13].

Damit ist gezeigt, daß eine Beziehung zwischen der Ensemble-Eigenschaft von Molekülen und den Strukturelementen besteht. Durch die Beziehung zwischen Dampfdruck/Sublimationsenthalpie und anderen thermodynamischen Größen wie Schmelzpunkt und Siedepunkt ist damit eine allgemeine Ableitung von thermodynamischen Größen möglich.

Experimentelles

Die Messungen wurden mit dem Gerät VPA 434 der Firma NETZSCH-Gerätebau, basierend auf der Gassättigungsmethode, durchgeführt [9a]. Dabei strömt ein Inertgas über die zu untersuchende Probe. Der gesättigte Gasstrom wird über eine Adsorptionsstrecke geleitet und nach einer bestimmten Sammelzeit unter Ausheizen in einen Gaschromatographen überführt, wo eine quantitative Bestimmung erfolgt. Bei den untersuchten Substanzen handelte es sich in allen Fällen um im Handel erhältliche Verbindungen mit einer Reinheit $\geq 99.9\%$.

Der Gesamtfehler dieser Methode setzt sich aus dem Fehler der Kalibrierung und der Temperaturmessung zusammen. Berücksichtigt man diese Fehler bei der Durchführung der linearen Regression für die Dampfdruckkurve nach $Y = a + bx$, so

ergibt sich für die Konstante a ein Fehler von $\pm 0.5\%$ und für die Konstante b einen Fehler von $\pm 1\%$. Die Fehler bei der Extrapolation des Dampfdruckes auf 25 °C und bei der Berechnung der Sublimationsenthalpie hängen somit von den Größen a und b ab und sind deshalb bei jeder Substanz unterschiedlich. Wendet man diese Fehlerrechnung beispielsweise auf die Referenzsubstanz Anthracen an, so ergibt sich für den extrapolierten Dampfdruck ein maximaler Fehler von $\pm 36\%$ und für die Sublimationsenthalpie von $\pm 1\%$. Im Gegensatz dazu ergaben Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit bei 15 Messungen von Anthracen eine Standardabweichung von 2.5%. Damit liegt der Dampfdruck des Anthracen mit einer statistischen Sicherheit von 99% bei 1.21×10^{-3} Pa $\pm 7.4\%$, die Sublimationsenthalpie bei 99.8 kJ mol⁻¹ $\pm 1.2\%$.

Eingegangen am 4. Oktober 1994,
veränderte Fassung am 17. März 1995 [Z 7373]

Stichworte: Dampfdrücke · Inkrementwerte · polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe · Thermodynamik

- [1] a) Siehe hierzu Lehrbücher der Physikalischen Chemie, beispielsweise G. M. Barrow, *Physikalische Chemie*, 8. Aufl., Vieweg, Braunschweig, 1990; b) Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, 6. Aufl., Springer, Berlin, 1980; c) *Handbuch of Chemistry and Physics*, 75th Ed. (Hrsg.: D. L. Lide), CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1994.
- [2] a) H. Primas, *Chemistry, Quantum mechanics and Reductionism*, Springer, Berlin, 1981; b) H. Primas in *Der Pauli-Jung-Dialog und seine Bedeutung für die moderne Wissenschaft* (Hrsg.: H. Atmanspacher), Springer, Berlin, 1995.
- [3] a) T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, Wiley, New York, 1985; b) W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986; c) siehe die in Chemical Abstracts referierten Arbeiten von berechneten Molekülen.
- [4] H. Primas, *Chem. Unserer Zeit* 1985, 19, 109–119; *ibid.* 19, 160–167.
- [5] W. J. Lyman, W. F. Reehl, D. H. Rosenblatt, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, American Chemical Society, Mc Graw Hill, 1990.
- [6] a) R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, D. M. Imboden, *Environmental Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1993, S. 56–75; b) K. Ballschmiter, *Angew. Chem.* 1992, 104, 501–528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 487–515.
- [7] G. Grimmer in *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (Hrsg.: A. Bjorseth), Dekker, New York, 1983, S. 149–182.
- [8] M. Stephenson, S. Malanowski, *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [9] a) K. Naß, Dissertation, TU München, 1994; b) Übersicht über Dampfdruckmeßmethoden siehe W. Heßler, *Wissenschaftliche Zeitschrift der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe* 1976, 10, 1047–1066, *ibid.* 1977, 7, 759–784; c) F. Wania, W. Y. Shiu, D. Mackay, *J. Chem. Eng. Data* 1994, 39(3), 572–577.
- [10] a) Im Prinzip läßt sich die Beziehung auch aus der aromatischen Stammverbindung, dem Benzol, ableiten. Die Dampfdruckdaten für diese Verbindung sind jedoch aus meßtechnischen Gründen mit der Gassättigungsmethode ungenau. b) Die Mehrfachanellierung muß sukzessiv in der angegebenen Reihenfolge erfolgen.
- [11] a) Für den Dampfdruck von n -Alkanen wird eine Beziehung beschrieben; jede CH_2 -Gruppe trägt man einen Inkrementfaktor zum Dampfdruck bei: K. Ruzicka, V. Majer, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1994, 23, 1–39; b) für die Sublimationsenthalpie von aliphatischen Kohlenwasserstoffen wurden Inkremente abgeleitet: J. S. Chikos, R. Annuziata, L. H. Hadon, A. S. Hyman, J. F. Liebman, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 4311–4314; c) für bestimmte chloraromatische Verbindungen läßt sich eine Beziehung zwischen Dampfdruck und Zahl der Chloratome in der Verbindung ableiten: B. F. Rordorf, *Thermochim. Acta* 1985, 85, 435–438; K. Liu, R. M. Dickhut, *Chemosphere* 1994, 29, 581–589.
- [12] a) N. B. Chapman, J. Shorter, *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Plenum Press, London, 1972; b) C. Hansch, *Acc. Chem. Res.* 1993, 26, 147–153.
- [13] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York, 1976.