match no. 19 pp. 171-177 1986

ÜBER DIE TOPOLOGISCHE RESONANZENERGIE PRO ELEKTRON VON POLYCYCLISCHEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN IM GRENZFALL UNENDLICH GROSSER SYSTEME

M. ZANDER

Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel, BRD

(Eingegangen: März 1986)

Abstract

An approximate empirical expression is obtained for the topological resonance energy per π-electron of alternant polycyclic aromatic hydrocarbons in the limit of infinite size.

Die Eigenschaften von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) lassen sich in zwei Gruppen unterteilen : Typ-A-Eigenschaften, deren Beträge vergleichbar stark von der Zahl der Kohlenstoff-Zentren (Größe der Systeme) und ihrem Verknüpfungsmuster abhängen und Typ-B-Eigenschaften, deren Beträge ganz überwiegend durch die Größe der Systeme gegeben sind [1]. In diesem Sinne ist die Gesamt-π-Elektronenenergie eine Typ-B-Eigenschaft und die Resonanzenergie pro π-Elektron eine Typ-A-Eigenschaft. Ferner sollen als "äqui-topologische Reihen" von PAH solche bezeichnet werden, bei denen die jeweils nachfolgende Verbindung formal aus der vorhergehenden durch Hinzufügen eines bestimmten Fragments entsteht,

wobei für die Verknüpfung stets das gleiche topologische Muster benutzt wird. Für Verbindungen solcher Reihen sollten Typ-A-Eigenschaften nur noch von der Größe der Verbindungen abhängen. In der vorliegenden Mitteilung werden an einigen äqui-topologischen Reihen von PAH (Abb.1) Zusammenhänge zwischen der Topologischen Resonanzenergie pro π-Elektron (TREPE) [2] und der Topologie für den Grenzfall unendlich großer Systeme untersucht.

Basis der Untersuchung ist Clar`s π-Sextett-Formalismus [3]. n_t sei die Gesamtzahl der π-Elektronen eines gegebenen PAH, n_s die Zahl der π-Elektronen, die in Clar'schen Sextetten vorliegen (Beispiel: Phenanthren, $n_t = 14$, $n_s = 12$) und die "Sextett-Dichte"

$$S = n_s \, n_t^{-1}.$$

In einer äqui-topologischen Reihe steigen n_t und n_s stets gemäß

$$n_t = A + B\mu$$
$$n_s = C + D\mu$$

wobei μ die Zahl der Fragmente angibt, die dem Grundkörper hinzugefügt werden und A die Zahl der C-Atome im Grundkörper, B der C-Atome des Fragments, C der C-Atome, die im Grundkörper zu Sextetten gehören und D der C-Atome ist, welche Clar'schen Sextetten angehören, die beim Hinzufügen eines Fragments entstehen. Setzt man diese allgemeinen Ausdrücke in S ein, so läßt sich mit ein wenig Algebra zeigen, daß in jeder äqui-topologischen Reihe ein linearer Zusammenhang zwischen S und n_t besteht

$$S = a \, n_t^{-1} + b$$

$$a = C - \frac{A\,D}{B}$$

$$b = \frac{D}{B}$$

Entsprechend sind die Beträge der Konstanten a und b und das Vorzeichen von a für unterschiedliche äqui-topologische Reihen ver-

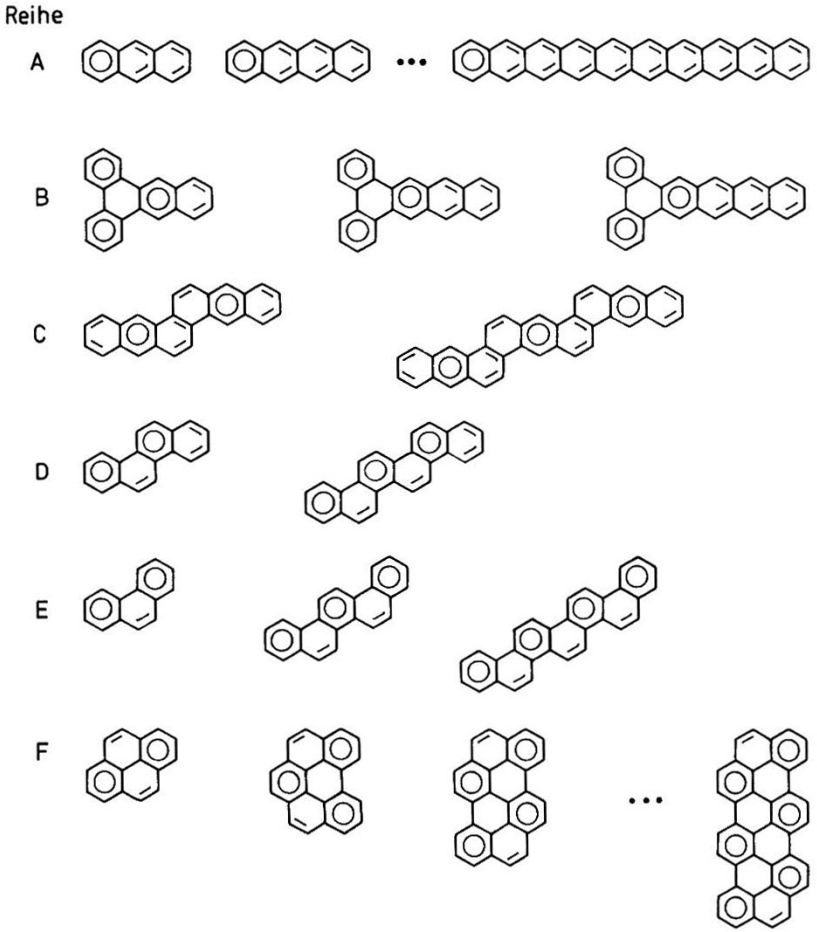

Abb.1. Äqui-topologische Reihen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

schieden; in Reihen, bei denen n_s = const. (zum Beispiel Acene: Anthracen, Tetracen, Pentacen etc.) ist b = 0.

Aus den voranstehenden Gleichungen kann S für den Grenzfall $n_t \longrightarrow \infty$ (im folgenden "S_∞") leicht berechnet werden. Dies sei exemplarisch an der Reihe E (Abb. 1) erläutert. Die Konstanten haben die Werte

$$A = 14, \quad B = 8, \quad C = 12, \quad D = 6,$$

folglich:

$$a = 1.5, \quad b = 0.75$$

und für $n_t \longrightarrow \infty$

$$S_\infty = 0.75.$$

Die S_∞-Werte der in dieser Arbeit untersuchten äqui-topologischen Reihen sind in Tab.1 angegeben.

TABELLE 1: Sextett-Dichte und TREPE für den Grenzfall unendlich großer Systeme

Reihe	S_∞	$TREPE_\infty$
A	0	0.0192
B	0	0.0201
C	0.50	0.0285
D	0.75	0.0366
E	0.75	0.0362
F	1.00	0.0413

Für die äqui-topologischen Reihen bestehen folgende Zusammenhänge zwischen S und TREPE :

Reihe A : TREPE = 0.0343 S + 0.0192
(8 Wertepaare, Korrelationskoeffizient r = 0.9999)

Reihe B : TREPE = 0.0224 S + 0.0201
(3 Wertepaare, r = 0.9996)

Reihe C : TREPE = -0.1393 S + 0.0982
(2 Wertepaare)

Reihe D : TREPE = -0.0195 S + 0.0512
(2 Wertepaare)

Reihe E : TREPE = 0.0264 S + 0.0164
(3 Wertepaare, r = 0.9996)

Reihe F: TREPE = 0.0150 S + 0.0263
(5 Wertepaare, r = 0.9869)

Die verwendeten TREPE der Reihen A, B, D, und E sind analytisch erhaltene Werte [4], die der Reihe C approximative Werte, die mit Topologischen Indices nach [5] und [6] berechnet wurden, während man die der Reihe F durch Adjustierung der nach dem Randic-Verfahren (Methode der "conjugated circuits") [7] berechneten REPE an TREPE [4] erhielt.

Setzt man in die voranstehenden Gleichungen die S_∞-Werte der jeweiligen äqui-topologischen Reihen ein, so erhält man die entsprechenden $TREPE_\infty$ für den Grenzfall unendlich großer Systeme (Tab.1). Die Werte für die Reihen A, D und E stimmen sehr gut mit analytisch erhaltenen $TREPE_\infty$-Werten überein: A: 0.019 [8], D und E: 0.0360 [9].

Die plausible Annahme, daß die $TREPE_\infty$-Werte eine untere Schranke für TREPE von PAH darstellen, wurde an 31 kata-annellierten Systemen mit n_t = 10 - 42 und 17 peri-kondensierten Systemen mit n_t = 16 - 42 geprüft; für einen gegebenen S-Wert liegen die TREPE der PAH endlicher Größe immer oberhalb der TREPE des unendlich großen Systems.

Für die untersuchten äqui-topologischen Reihen wird ein einheit-

licher linearer Zusammenhang zwischen $TREPE_\infty$ und S_∞ beobachtet :

$$TREPE_\infty = 0.0219\ S_\infty + 0.0193$$
$$(6\ \text{Wertepaare},\quad r = 0.9945)$$

Daß der beobachtete Zusammenhang allgemein gilt, ist aufgrund der Variation in der Topologie der untersuchten PAH wahrscheinlich. Der $TREPE_\infty$-Wert der Reihe C erfüllt die Gleichung relativ am schlechtesten; er ist zu niedrig, was plausibel ist, da die für die Berechnung des Zusammenhangs zwischen S und TREPE verwendeten Topologischen Indices (vide supra) bei Systemen mit einem starken Anteil an linearer Annellierung mit zunehmender Größe der Systeme etwas zu kleine TREPE-Werte liefern.

Natürlich kommt man zu den gleichen $TREPE_\infty$-Werten wie bei dem hier angewandten Verfahren, wenn man die linearen Zusammenhänge $TREPE(n_t^{-1})$ für $n_t^{-1} = 0$ extrapoliert. Jedoch wird hierbei ein Zusammenhang zwischen $TREPE_\infty$ und der Topologie der Systeme nicht explizit erkennbar.

Die vorliegende Untersuchung führt zu einer Aufteilung der Gesamtheit der alternierenden PAH in drei Gruppen :

Gruppe I $\quad \lim_{n_t \to \infty} S = 0$

Gruppe II $\quad 0 < \lim_{n_t \to \infty} S < 1$

Gruppe III $\quad \lim_{n_t \to \infty} S = 1$

Diese Unterteilung, die auf den unterschiedlichen Abhängigkeiten $n_s(n_t)$ basiert, kann möglicherweise auch bei anderen Fragestellungen der graphentheoretischen Behandlung von PAH nützlich sein.

Herrn Professor O.E.Polansky, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a.d.Ruhr, danke ich für nützliche Diskussionen und Hinweise.

LITERATUR

[1] K.-D.Gundermann, C.Lohberger und M.Zander, Croat.Chem.Acta 56(3), 357 (1983).

[2] A.Graovac, I.Gutman u. N.Trinajstic, "Topological Approach to the Chemistry of Conjugated Molecules", Lecture Notes in Chemistry, No. 4, Springer-Verlag, Berlin 1977.

[3] E.Clar u. M.Zander, J.Chem.Soc. (London) 1861 (1958); E.Clar, "The Aromatic Sextet", Wiley, London 1972.

[4] I.Gutman, Coll.Sci.Papers, Faculty of Science, Kragujevac, Jugoslavien 3, 43 (1982); I.Gutman, Privatmitteilung.

[5] K.-D.Gundermann, C.Lohberger u. M.Zander, Z.Naturforsch. 36a, 276 (1981).

[6] M.Zander, Z.Naturforsch. 40a, 636 (1985).

[7] M.Randic, Int.J.Quantum Chem. XVII, 549 (1980).

[8] I.Gutman, Z.Naturforsch. 37a, 248 (1982).

[9] I.Gutman, Z.Naturforsch. 36a, 128 (1981).