

## Polycyclische benzenoide Systeme

Wolfgang Gründler

Sektion Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin,  
DDR-1080 Berlin, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 18. September 1987. Angenommen 13. November 1987)

### *Polycyclic Benzenoid Systems*

Superposition of significant electron structures is used to estimate the mesomerism stabilization of polycyclic benzenoid systems by consideration of the number of *Kekulé* structures and of benzenoid interactions between them. General formulae and stability rules are given for many classes of cata and pericondensed molecules. The decoupling of large benzenoid systems into isolated subsystems is described. Three distinct types of polymeric benzenoid systems exist: unstable systems with vanishing mesomerism energy per monomeric unit, and stable systems with nonvanishing mesomerism energy, which are or are not decoupled into isolated subsystems.

(*Keywords: Significant electron structures; Condensed hydrocarbons; Polymers; Stabilization energy*)

### Einleitung

Als Alternative zu einer MO-Beschreibung kondensierter benzenoider Kohlenwasserstoffe wurde mehrfach versucht, die für diese Moleküle angebbaren Sätze von *Kekulé*-Strukturen quantenmechanisch zu interpretieren. In der „structure count“-Methode werden die *Kekulé*-Strukturen als Symbole für nicht näher definierte Konfigurationen vom VB-Typ angesehen [1, 2]. Ein empirisch gefundener Zusammenhang zwischen der Resonanzenergie und der Zahl der *Kekulé*-Strukturen  $M$ ,  $\Delta E \sim \ln M$ , wird benutzt, um zu relativen Stabilitätsaussagen zu gelangen [3]. Die graphentheoretische Analyse des Zusammenhanges zwischen den mathematischen Eigenschaften der Sätze von *Kekulé*-Strukturen und der Topologie der Moleküle hat bisher nicht zu Stabilitätsaussagen geführt [4—10]. Das Konzept von *Clar* [11—13], wonach die Stabilität kondensierter benzenoider Kohlenwasserstoffe umso größer ist, je mehr isolierte aromatische Ringe nebeneinander in der Strukturformel geschrieben werden können, wurde zwar graphentheoretisch untersucht [9, 10], konnte aber so nicht begründet werden.

Innerhalb der Methode der signifikanten Elektronenstrukturen [14, 15] werden *Kekulé*-Strukturen als „closed shell“-Konfigurationen aus zweizentrierten Bindungsorbitalen interpretiert [16]. Aus den Wechselwirkungsintegralen dieser Konfigurationen ergibt sich der Energiegewinn gegenüber einer einzelnen Konfiguration, die Mesomerieenergie, entweder durch die Bestimmung ihrer optimalen Linearkombination oder aus Annahmen über die Gewichte der Konfigurationen. Auf der Stufe des *Hückel*-Modells sind nur solche Integrale nicht klein, die benzenanalogen Wechselwirkungen entsprechen. Das sind Wechselwirkungen zwischen Konfigurationen, deren zugehörige *Kekulé*-Formeln sich lediglich durch die Lage der Doppelbindungen in nur einem Sechsring unterscheiden. Die Energieintegrale sind für benzenanaloge Wechselwirkungen gleich und können als Modellparameter  $H_B$  angesehen werden, die zugehörigen Nichtorthogonalitätsintegrale sind klein und werden hier wie alle anderen Wechselwirkungsgrößen Null gesetzt. Unterstellt man außerdem gleiche Gewichte aller beteiligten Konfigurationen, die durch *Kekulé*-Strukturen symbolisiert werden, so folgt als Mesomerieenergie in Einheiten des Parameters  $H_B$

$$\Delta E/H_B = 2N/M, \quad (1)$$

wobei  $M$  die Zahl der beteiligten *Kekulé*-Strukturen und  $N$  die Zahl der benzenanalogen Wechselwirkungen zwischen ihnen ist. Für die Beurteilung der Mesomeriestabilisierung eines polycyclischen benzenoiden Systems genügt also in dieser Näherung die Kenntnis der beiden Zahlen  $M$  und  $N$ . In einer früheren Mitteilung [16] wurde gezeigt, daß auf diese Weise auch feine Abstufungen der Mesomerieenergie richtig wiedergegeben werden können, wie für Systeme mit gleicher Zahl von Strukturen aber unterschiedlicher Zahl benzenanaloger Wechselwirkungen  $N$ . Für die nach dem Konzept von *Clar* besonders stabilisierten Systeme ist das Verhältnis  $N/M$  groß.

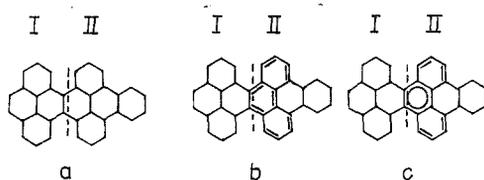
In dieser Mitteilung werden allgemeine Formeln für  $M$  und  $N$  von Klassen benzenoider Systeme angegeben und Stabilitätsregeln für diese Klassen formuliert. Für unendlich ausgedehnte Systeme zeigt sich, daß sie bei bestimmten strukturellen Voraussetzungen in Teilsysteme entkoppeln. Bei polymeren benzenoiden Systemen können drei Gruppen mit grundlegend verschiedenen Eigenschaften unterschieden werden.

## Ergebnisse und Diskussion

### Regeln für die Ermittlung von $M$ und $N$

Für die Berechnung der Zahl der *Kekulé*-Strukturen  $M$  sind mehrere Verfahren angegeben worden [17—22], dagegen wurde die Zahl benzen-

analoger Wechselwirkungen  $N$  nur selten betrachtet [2].  $M$  und  $N$  können für größere benzenoide Systeme auf einfache Weise rekursiv aus den entsprechenden Zahlen für kleine Systeme ermittelt werden [23]. Dazu wird das interessierende System in zwei Teilsysteme I und II mit bekannten Zahlen  $M_I$ ,  $N_I$  und  $M_{II}$ ,  $N_{II}$  so aufgeteilt, daß ein Sechsring an zwei nächstbenachbarten Bindungen getrennt wird (Abb. 1). Die getrennten



$$M_a = 6 \cdot 9 = 54, \quad M_b = 5 \cdot 2 = 10$$

$$N_a = 6 \cdot 13 + 9 \cdot 6 = 132, \quad N_b = 5 \cdot 1 + 2 \cdot 5 = 15, \quad N' = 5 \cdot 2 = 10$$

$$M = 54 + 10 = 64, \quad N = 132 + 15 + 10 = 157$$

Abb. 1. Aufteilungsverfahren zur Ermittlung der Zahlen  $M$  und  $N$

Bindungen können in den *Kekulé*-Strukturen entweder Einfachbindungen (a) oder Doppelbindungen (b) sein. In beiden Fällen können dadurch weitere Einfach- und Doppelbindungen festgelegt sein. Die Zahl der Strukturen erhält man für jeden der Fälle a und b aus  $M_a = M_I^a \cdot M_{II}^a$  und  $M_b = M_I^b \cdot M_{II}^b$ . Die Gesamtzahl der *Kekulé*-Strukturen ist  $M = M_a + M_b$ . Die Zahl der benzenanalogen Wechselwirkungen innerhalb des Falles a ist  $N_a = M_I^a \cdot N_{II}^a + M_{II}^a \cdot N_I^a$ , und ebenso berechnet man  $N_b$ . Zur Gesamtzahl der benzenanalogen Wechselwirkungen gehören aber auch diejenigen zwischen den Sätzen von Strukturen a und b. Da sich die an den Wechselwirkungen beteiligten Strukturen nur durch die Lage der Doppelbindungen im getrennten Ring unterscheiden dürfen, ist die Zahl  $N'$  dieser zusätzlichen Wechselwirkungen gleich der Anzahl von Strukturen, die noch möglich sind, wenn dieser Ring isoliert ist, d. h. wenn von ihm nur Einfachbindungen ausgehen (Abb. 1 c). Man erhält daher als Gesamtzahl benzenanaloger Wechselwirkungen  $N = N_a + N_b + N'$  (vgl. die Zahlenangaben in Abb. 1).

Die Bindungstrennung kann auf mehrere Arten erfolgen, darunter auch so, daß ein Teilsystem lediglich aus einer Bindung oder aus zwei Bindungen besteht. Auf diesem Wege können  $M$  und  $N$  auch für ein sehr

großes benzenoides System berechnet werden, wenn man es in mehreren Schritten aus kleineren Systemen aufbaut. Systematisch kann dies durch Benzanellierung geschehen (Abb. 2). Wird ein System A mit  $r$  Ringen und den Zahlen  $M(r)$  und  $N(r)$  durch Benzanellierung zu  $A + b$  mit  $r + 1$  Ringen erweitert, so müssen zur Ermittlung von  $M(r + 1)$  und  $N(r + 1)$

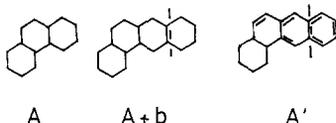


Abb. 2. Systemaufbau durch Benzanellierung

die Zahlen  $M'$  und  $N'$  für das Restsystem A' bekannt sein, das übrigbleibt, wenn man an den Verknüpfungsstellen des hinzugefügten Ringes Doppelbindungen fixiert. Dann ist

$$M(r + 1) = M(r) + M' \quad \text{und} \quad N(r + 1) = N(r) + M' + N' \quad (2)$$

Dieser Zusammenhang gibt die Möglichkeit, Rekursionsbeziehungen innerhalb von Klassen benzenoider Systeme herzustellen.

Für die zu betrachtenden Systeme wird die nachfolgende Bezeichnungsweise verwendet [24, 25], wobei die Systeme oft nur durch das Verknüpfungsschema ihrer Ringe symbolisiert werden (Abb. 3.1). Catafusene und Perifusene sind benzenoide Systeme, deren Verknüpfungsschema keine Zyklen (Abb. 3.2,3,4) bzw. mindestens einen Zyklus (Abb. 3.5) enthält. Acene sind lineare Catafusene (3.2), Phene sind

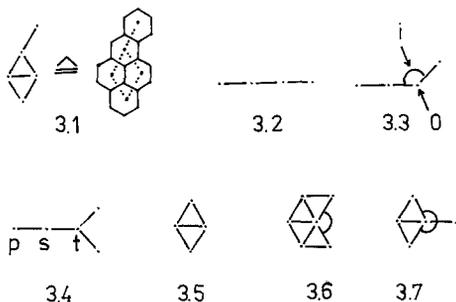


Abb. 3. Bezeichnungsweise benzenoider Systeme

angulare Catafusene, die mindestens eine Kinke enthalten (3.3). Am Ring in Kinkenposition wird eine innere (i) und eine äußere Region (o) unterschieden. Starphene sind Catafusene mit einer Verzweigung (Abb. 3.4). Nach ihrer Stellung werden in Catafusenen primäre (p), sekundäre (s) und tertiäre Ringe (t) unterschieden. Perifusene und Starphene können Buchtregionen (b) enthalten (Abb. 3.6,7). Größere benzenoide Systeme können nebeneinander lineare, angulare, verzweigte und höher vernetzte Bereiche aufweisen, die dann sinngemäß als Acen-, Phen-, Starphen- (allgemein Cata-) und als Peri-Motive bezeichnet werden. So weist das System in Abb. 4 ein Acen- (a), Phen- (b), ein Starphen-Motiv (c) und ein Pyren-Motiv (d) als Peri-Motiv auf.

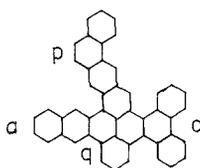


Abb. 4. Struktur motive in benzenoiden Systemen

#### *Rekursions- und Stabilitätsregeln für benzenoide Systeme*

Durch Anfügen von Sechsringen an ein benzenoides System können Klassen von Systemen aufgebaut werden, wobei die Zahl der *Kekulé*-Strukturen  $M$  und die Zahl der benzenanalogen Wechselwirkungen  $N$  eines Systems in einer Reihe mit wachsender Ringzahl  $r$  nach Gl. (2) aus den entsprechenden Zahlen für vorangehende Glieder der Reihe zugänglich sind. Die Anwendung von Gl. (1) führt dann zu vergleichenden Stabilitätsaussagen.

*Regel 1:* Lineare Benzanellierung an einen primären Ring eines Catafusens mit  $r$  Ringen in einer Position, von der aus nach  $k$  Ringen eine Kinke oder eine Verzweigung auftritt oder das System endet, führt zu einem Acen-Motiv mit

$$M(r+1) = M(r) + M(r-k)$$

und

$$N(r+1) = N(r) + N(r-k) + M(r-k).$$

Dabei ist  $k > 1$ , und es soll stets gelten  $M(0) = 1$  und  $N(0) = 0$ . Im Falle einer Verzweigung besteht das  $(r-k)$ -Restsystem aus zwei isolierten Teilsystemen. Für das Beispiel 1 (Abb. 5) ist  $r = 4$  und  $k = 2$ , und man erhält aus  $M(r) = 8$ ,  $N(r) = 10$  sowie  $M(r-k) = 3$ ,  $N(r-k) = 2$  die Zahlen  $M(r+1) = 11$ ,  $N(r+1) = 15$ .

*Regel 2:* Angulare Benzanellierung an einen primären Ring eines Catafusens mit  $r$  Ringen führt zu einem Phen-Motiv mit

$$M(r + 1) = M(r) + M(r - 1)$$

und

$$N(r + 1) = N(r) + N(r - 1) + M(r - 1).$$

Für das Beispiel 2 (Abb. 5) ist  $M(r - 1) = 5$ ,  $N(r - 1) = 5$ , und man erhält die Zahlen  $M(r + 1) = 13$ ,  $N(r + 1) = 20$ .

Der Vergleich der Ausdrücke für  $M$  und  $N$  in beiden Fällen zeigt, daß jede angulare Kettenverlängerung mit einem größeren Gewinn an Mesomerieenergie nach Gl. (1) verbunden ist als eine lineare Verlängerung. Dabei ist die Orientierung der angularen Kettenverlängerung beliebig. Daraus folgen zwei Stabilitätsregeln.

*Regel 3:* Für Catafusene mit gleicher Ringzahl nimmt die Mesomerieenergie mit der Zahl der Kinken zu.

Für das Beispiel 3 (Abb. 5) ergeben sich die folgenden Werte für  $2N/M$ : a: 1.667, b: 2.444, c: 2.600, d: 2.727, e: 3.000, f: 3.077.

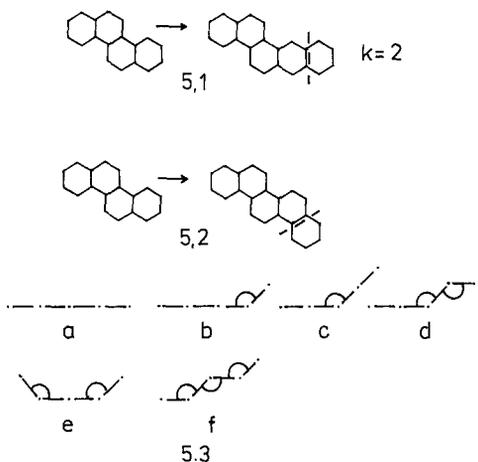


Abb. 5. Benzanellierung an primäre Ringe in Catafusenen

*Regel 4:* Catafusene mit gleicher Ringzahl, die sich bei gleicher Zahl der Lage der Kinken nur durch deren Richtung unterscheiden, weisen die gleichen Zahlen  $M$  und  $N$  und die gleiche Mesomerieenergie auf.

Weitere Regeln können für Benzanellierung an sekundäre und tertiäre Ringe angegeben werden.

*Regel 5:* Äußere Benzanellierung an einen sekundären Ring in Kink-Position eines Catafusens mit  $r$  Ringen erzeugt ein Starphen-Motiv mit

$$M(r+1) = M(r) + M(r-1)$$

und

$$N(r+1) = N(r) + N(r-1) + M(r-1).$$

Das  $(r-1)$ -Restsystem besteht aus zwei isolierten Teilsystemen. Für das Beispiel 1 (Abb. 6) ist  $r = 5$ , und man erhält aus  $M(r) = 10$ ,  $N(r) = 13$  sowie  $M(r-1) = 9$ ,  $N(r-1) = 12$  die Zahlen  $M(r+1) = 19$ ,  $N(r+1) = 34$ .

*Regel 6:* Innere Benzanellierung an einen sekundären Ring in Kink-Position eines Catafusens mit  $r$  Ringen führt zu einem Perifusen mit Pyren-Motiv. Wenn in dem entstandenen Perifusen von dem hinzugekommenen Ring aus gezählt nach  $k$  Ringen zu der einen Seite und nach  $k'$  Ringen zur anderen Seite eine Kinke oder eine Verzweigung auftritt oder das System endet, ist

$$M(r+1) = M(r) + M(r+1-k-k')$$

und

$$N(r+1) = N(r) + N(r+1-k-k') + M(r+1-k-k').$$

Das Restsystem kann aus zwei isolierten Teilsystemen bestehen. Für das Beispiel 2 (Abb. 6) ist  $r = 5$ ,  $k = 3$  und  $k' = 2$ , und man erhält aus  $M(r) = 11$ ,  $N(r) = 15$  sowie  $M(r+1-k-k') = 2$ ,  $N(r+1-k-k') = 1$  die Zahlen  $M(r+1) = 13$ ,  $N(r+1) = 18$ .

Das gleiche gilt für Benzanellierung an den tertiären Ring in Bucht-Position eines Starphens, wobei das Restsystem aus zwei oder drei isolierten Teilsystemen bestehen kann. Für das Beispiel 3 (Abb. 6) ist  $r = 6$  und  $k = k' = 2$ , und man erhält aus  $M(r) = 19$ ,  $N(r) = 34$  sowie  $M(r+1-k-k') = 9$ ,  $N(r+1-k-k') = 12$  die Zahlen  $M(r+1) = 27$ ,  $N(r+1) = 54$ .

Molekülteile mit fixierten Bindungen in allen Strukturen tragen zur Mesomerieenergie nicht bei und isolieren mesomere Systeme voneinander. Für Moleküle mit isolierten mesomeren Teilsystemen, die durch  $I, J$  numeriert werden, ist

$$M = \prod_I M_I \quad \text{und} \quad N = \sum_I N_I \prod_{J \neq I} M_J. \quad (3)$$

Übereinstimmend mit Gl. (1) tragen die Teilsysteme additiv zur Mesomerieenergie bei,

$$\Delta E/H_B = 2 \left( \sum_I N_I \prod_{J \neq I} M_J \right) / \left( \prod_I M_I \right) = \sum_I (2 N_I / M_I).$$

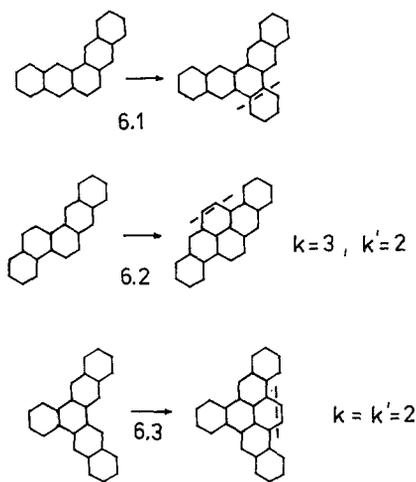


Abb. 6. Benzenellierung an sekundäre und tertiäre Ringe in Catafusenen

In Perifusenen führen Doppelbucht-Anordnungen wie in Perylen stets zu fixierten Einfachbindungen, und es entstehen isolierte Teilsysteme.

#### *Klassen benzenoider Systeme*

Für lineare Acene hängen  $M$  und  $N$  und damit auch die Mesomerieenergie in einfacher Weise von der Zahl  $r$  der Ringe ab,

$$M = r + 1, \quad N = r, \quad \Delta E/H_B = 2r/(r + 1).$$

Dieser Befund gestattet es, durch Anwendung des beschriebenen Aufteilungsverfahrens für viele Klassen benzenoider Systeme, für Catafusene und für Systeme mit Peri-Motiven, allgemeine Formeln für  $M$  und  $N$  und damit auch für  $\Delta E/H_B$  abzuleiten [23]. Auf anderem Wege ist das bisher nur für  $M$  und nur für wenige Klassen von Catafusenen geschehen [26]. Wir geben in Tabelle 1 (siehe auch Schema 1 und 2) einige Beispiele an, deren Zahl fast beliebig vermehrt werden könnte. Da wir auch für die Klassen **23** und **24** (siehe Schema 3) allgemeine Formeln gefunden haben,

$$\begin{aligned} \mathbf{23}: \quad M &= r(r + 6)/8 + 1, & N &= r(r + 2)/4 \\ \mathbf{24}: \quad M &= \frac{r(r + 9)^2 + 18r}{162} + 1, & N &= \frac{r(r + 4)^2 + r(r + 2)}{54}, \end{aligned}$$

können leicht weitere Formeln für Klassen mit ausgedehnten Perifusenteilen abgeleitet werden.

Die Grenzwerte der Mesomerieenergie nach Gl. (1) für  $r \rightarrow \infty$  besitzen für die angegebenen Klassen benzenoider Systeme bemerkenswerte Eigenschaften. Für lineare Acene, für **23** und **24** nimmt  $\lim_{r \rightarrow \infty} (2N/M)$  die Werte 2, 4 bzw. 6 an. Man kann vermuten, daß für kondensierte Acene des Typs **25** mit  $n$  Ringen in einer Reihe allgemein gilt  $\lim_{r \rightarrow \infty} (\Delta E/H_B) = 2n$ . Die Grenzwerte für die Klassen **1** bis **22** sind in Tabelle 1 angegeben. Es zeigt sich, daß sie eine Summe aus Beiträgen von Molekülteilen darstellen, die den Formeln **1b**—**22b** entsprechen. Berechnet man die Zahl  $M'$  der *Kekulé*-Strukturen, die sich nach Gl. (3) für eine Aufteilung in isolierte Teilsysteme diesen Formeln entsprechend ergeben, so ist  $\lim_{r \rightarrow \infty} (M'/M) = 1$  (Tabelle 2). Offensichtlich tritt mit zunehmender Systemgröße eine Entkopplung in mesomere Teilsysteme ein, wobei Einfach- und Doppelbindungen fixiert werden. So wird im Phen-Motiv von **1** der primäre Ring zunehmend als vollständig aromatischer Ring isoliert, von dem nur Einfachbindungen ausgehen, und der sekundäre Ring enthält eine in zunehmendem Maße fixierte Doppelbindung. In **2** werden die beiden primären Ringe des Starphen-Motivs umso mehr isoliert, je länger der Acenteil wird. In **5**—**7** geschieht dies an beiden Enden des Systems, je länger der Acen-Mittelteil wird. In **17**—**19**, **21** und **22** werden zwei Acentteile durch isolierte Ringe und durch fixierte Doppelbindungen mit zunehmender Länge der Acentteile voneinander getrennt. Im Starphen **20** enthält für  $r, r', r'' \rightarrow \infty$  der tertiäre Ring reine Einfachbindungen. Für **15** und **16**, die dem allgemeinen Typ **26** angehören, entsteht mit zunehmender Größe des Systems eine wachsende Zahl fixierter Doppelbindungen, die zwei Acentteile voneinander trennen. Viele benzenoide Systeme weisen die Eigenschaft auf, umso mehr in Teilsysteme zu entkoppeln, je größer sie sind. Dabei hängen die Möglichkeit und die Art der Entkopplung nur von der Topologie des benzenoiden Systems ab.

### *Clar-Systeme*

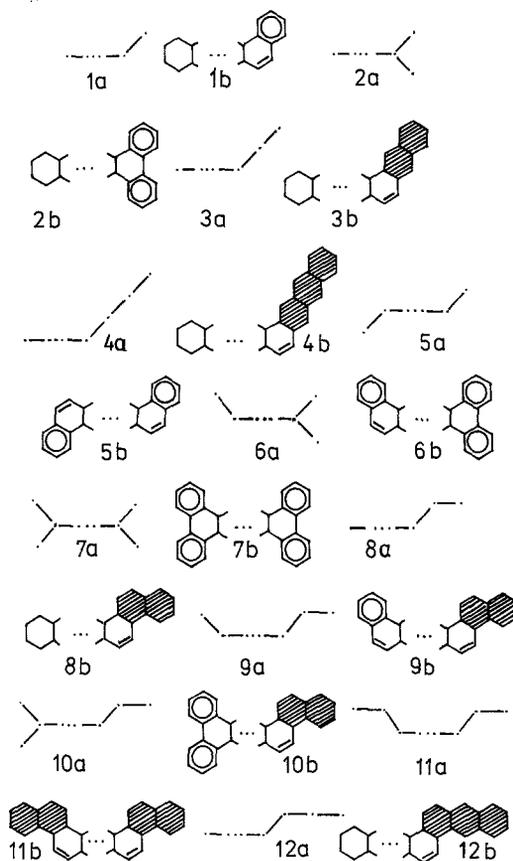
Nach dem Konzept von *Clar* sind solche benzenoiden Systeme besonders stabilisiert, die durch eine maximale Zahl von isolierten benzenoiden Sechsringen nebeneinander dargestellt werden können [11—13]. Die in der *Clar*-Formel eines solchen Systems enthaltenen Strukturen sind in höherem Maße an der Beschreibung beteiligt als die übrigen Strukturen [16]. In der hier verwendeten Näherung gleicher Gewichte kann für *Clar*-Systeme ein Satz von Strukturen angegeben werden, der kleiner ist als der vollständige Satz der *Kekulé*-Strukturen und nach Gl. (1) die gleiche oder eine größere Mesomerieenergie als der vollständige Satz ergibt. Für die Systeme **27**—**31** (Schema 3) erhält man mit allen Strukturen bzw. mit den in der *Clar*-Formel enthaltenen Strukturen die folgenden Werte von  $\Delta E/H_B$ : **27** 2.889 und 3, **28** 2.909 und 3, **29** 3.8 und 4,

Tabelle 1.  $M$  und  $N$  für Klassen benzenoider Systeme. In der letzten Spalte ist der Grenzwert der Mesomerieenergie für  $r \rightarrow \infty$  bzw. für  $r, r' \rightarrow \infty$  angegeben

System	$M$	$N$	$\Delta E_M/H_B(r \rightarrow \infty)$
1	$2r - 1$	$3r - 4$	$3 = 2 + 1$
2	$4r - 7$	$8r - 19$	$4 = 2 + 1 + 1$
3	$3r - 5$	$5r - 12$	$3\frac{1}{3} = 2 + \frac{4}{3}$
4	$4r - 11$	$7r - 24$	$3\frac{1}{2} = 2 + \frac{3}{2}$
5	$4r - 8$	$8r - 22$	$4 = 1 + 2 + 1$
6	$8r - 26$	$20r - 77$	$5 = 1 + 2 + 1 + 1$
7	$16r - 72$	$48r - 240$	$6 = 1 + 1 + 2 + 1 + 1$
8	$3r - 4$	$5r - 10$	$3\frac{1}{3} = 2 + \frac{4}{3}$
9	$6r - 17$	$13r - 45$	$4\frac{1}{3} = 1 + 2 + \frac{4}{3}$
10	$12r - 49$	$32r - 147$	$5\frac{1}{3} = 1 + 1 + 2 + \frac{4}{3}$

11	$9r - 33$	$21r - 88$	$4\frac{2}{3} = \frac{4}{3} + 2 + \frac{4}{3}$
12	$4r - 9$	$7r - 20$	$3\frac{1}{2} = 2 + \frac{1}{2}$
13	$5r - 14$	$10r - 34$	$4 = 2 + 2$
14	$25r - 165$	$75r - 530$	$6 = 2 + 2 + 2$
15	$3r - 6$	$5r - 14$	$3\frac{1}{3} = 2 + \frac{1}{3}$
16	$4r - 14$	$7r - 30$	$3\frac{1}{2} = 2 + \frac{1}{2}$
17	$2rr' + r' + r$	$5rr' - 2$	$5 = 2 + 1 + 2$
18	$rr' + 2r + r' + 1$	$2rr' + 3r + r' - 1$	$4 = 2 + 2$
19	$(r + 1)(r' + 1) + 1$	$(r + 1)r' + (r' + 1)r + 1$	$4 = 2 + 2$
20	$(r + 1)(r' + 1)(r'' + 1) + 1$	$(r + 1)(r' + 1)r'' + (r + 1)(r'' + 1)r' + (r' + 1)(r'' + 1)r + 1$	$6 = 2 + 2 + 2$
21	$4rr' + 5r' + 5r + 6$	$12rr' + 10r' + 10r + 6$	$6 = 2 + 1 + 1 + 2$
22	$(r - 1)(r' + 1) + 3r - 6$	$(r' + 1)(r - 2) + (r - 1)r' + 6r - 15$	$4 = 2 + 2$

Schema 1

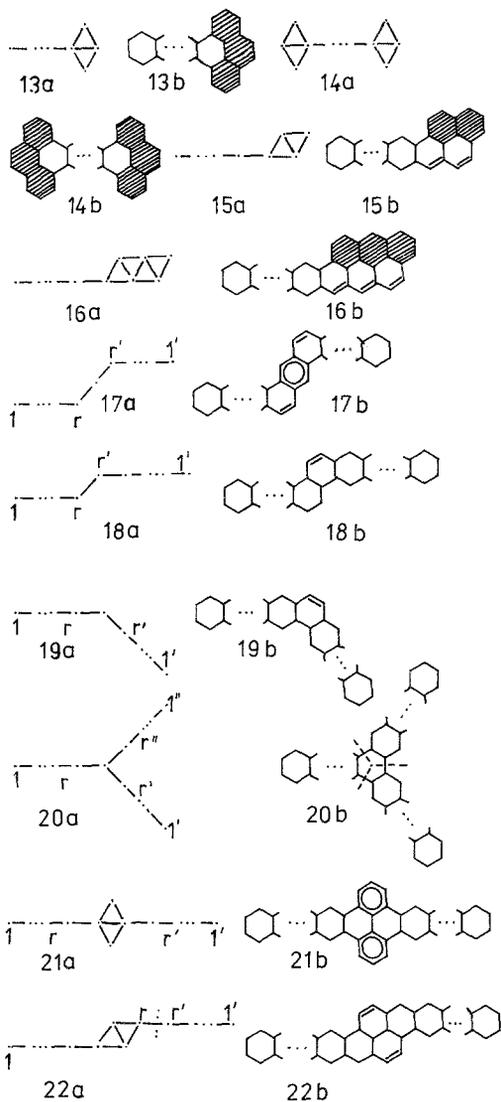


30 3.909 und 4, 31 4.8 und 5. Für die Systeme 32—35 sind die Mesomerieenergien in beiden Fällen gleich. Obwohl für *Clar*-Systeme der für die Beschreibung relevante Satz von Strukturen wesentlich kleiner sein kann als der vollständige Satz, stellen sie weitgehend entkoppelte Systeme dar, in denen die aromatischen Ringe durch Bindungen getrennt sind, die im wesentlichen Einfachbindungen sind.

### *Polymere benzenoide Systeme*

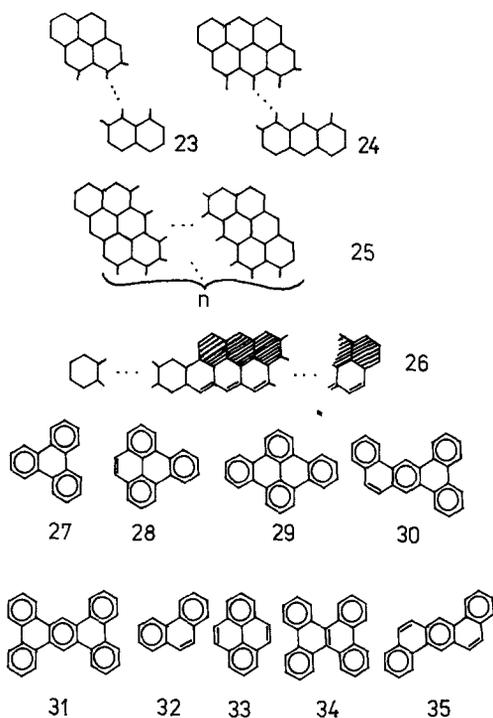
Mit polymeren Systemen sind benzenoide Systeme gemeint, in denen sich Struktur motive regelmäßig wiederholen. Die Zahlen  $M$  und  $N$  können für diese Systeme durch Aufteilung rekursiv ermittelt werden. Die dazu nötigen Zahlen  $M_a$ ,  $N_a$ ,  $M_b$ ,  $N_b$  und  $N'$  für das System mit  $n$

Schema 2



Monomereinheiten ergeben sich aus  $M$ ,  $N$  und  $M_b$  und  $N_b$  der Systeme mit  $n - 1$  und  $n - 2$  Monomereinheiten. Die Kenntnis der ersten beiden Glieder einer Polymerenreihe gestattet also die Anwendung des Verfahrens. Aus den untersuchten Systemen **36**—**39** (Schema 4) erhält man z. B. für **36** und **39** die folgenden Ausdrücke.

Schema 3



$$\begin{aligned}
 \mathbf{36:} \quad M_a(n) &= 2M(n-1), & N_a(n) &= M(n-1) + 2N(n-1), \\
 M_b(n) &= N'(n) = M(n-2) + M_b(n-1), \\
 N_b(n) &= M(n-2) + M_b(n-1) + N_b(n-1).
 \end{aligned}$$

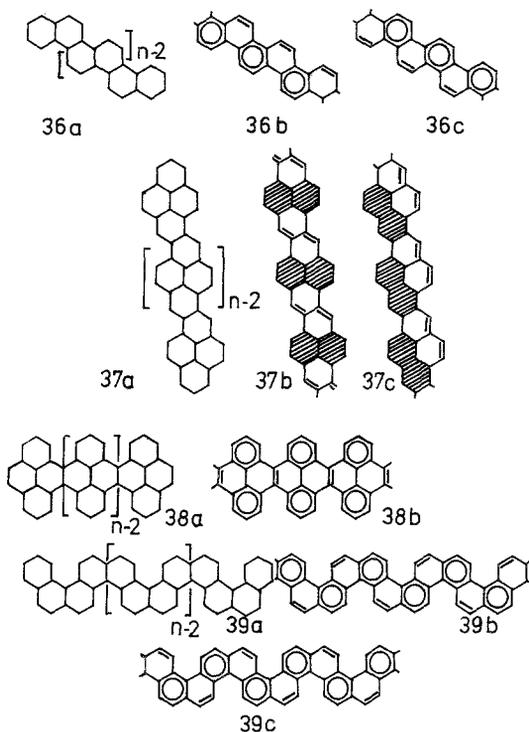
$$\begin{aligned}
 \mathbf{39:} \quad M_a(n) &= 5M(n-1), & N_a(n) &= 5M(n-1) + 5N(n-1), \\
 M_b(n) &= N'(n) = 9M(n-2) + 2M_b(n-1), \\
 M_b(n) &= 12M(n-2) + 9N(n-2) + 3M_b(n-1) + 2N_b(n-1).
 \end{aligned}$$

In Tabelle 3 ist die Mesomerieenergie bezogen auf eine Monomereinheit,  $\Delta E_M/(nH_B) = 2N/(nM)$ , in Abhängigkeit von  $n$  dargestellt. Sie strebt in den betrachteten Systemen für  $n \rightarrow \infty$  gegen die angegebenen Grenzwerte. Die Formeln **36 b, c**—**39 b, c** stellen Interpretationsmöglichkeiten dar. In **36 b** ist für jede Monomereinheit  $\Delta E/H_B = 1$ , in **37 b**: 1.333 in **38 b** und **39 b**: 2. Der Vergleich mit den Tabellenwerten zeigt, daß dies auch die Grenzwerte für  $n \rightarrow \infty$  sind. Die Zahl der *Kekulé*-Strukturen, die den Formeln **36 b**—**39 b** entsprechen, bleibt weit hinter der Gesamtzahl der Strukturen zurück. Da für **36, 37** und **39** alternative Formeln **36 c, 37 c** und **39 c** mit der gleichen Mesomerieenergie angegeben werden können, ist

Tabelle 2.  $M'/M$  in Abhängigkeit von der Zahl der Ringe  $r$  für die Systeme **8**, **10** und **16**

$r$	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>16</b>
4	0.750		
5	0.818		
7	0.882	0.686	0.571
10	0.923	0.845	0.769
20	0.964	0.942	0.909
30	0.977	0.965	0.943
$\infty$	1	1	1

## Schema 4



für diese polymeren Systeme eine Entkopplung in isolierte Teilsysteme nicht zu erwarten. In **38** ist die Mesomerieenergie bezogen auf eine Monomereinheit konstant, und sie entspricht der Mesomerieenergie für die Formel **38b**. Es handelt sich um ein *Clar*-System, denn obwohl durch **38b** nur ein kleiner Teil der *Kekulé*-Strukturen repräsentiert wird, stellt die

Tabelle 3. Mesomerieenergie pro Monomereinheit in polymeren benzenoiden Systemen

$n$	$2N/(nM)$ :	36	37	38	39
1		1.333	2	2	2.500
2		1.250	1.778	2	2.364
3		1.206	1.675	2	2.313
4		1.182	1.619	2	2.288
5		1.167	1.585	2	2.272
6		1.157	1.561	2	2.262
7		1.149	1.545	2	2.255
$\infty$		1	1.333	2	2

Zumischung weiterer Strukturen mit gleichem Gewicht keine verbesserte Beschreibung dar. Wie für niedermolekulare *Clar*-Systeme liegen auch hier im wesentlichen isolierte benzenoide Ringe und fixierte Doppelbindungen vor.

Aus diesen Befunden ist zu schließen, daß drei Arten polymerer benzenoider Systeme existieren:

a) Acene und kondensierte Acene des Typs **23—25**, in denen die Mesomerieenergie pro Monomereinheit mit zunehmender Größe des Systems dem Wert Null zustrebt. Solche Systeme nehmen die Eigenschaften von Polyenen an, sie sind chemisch instabil oder weichen z. B. durch Radikalbildung auf andere Stabilisierungsmöglichkeiten aus. Sie werden als polymere Systeme nicht beständig sein.

b) Systeme, in denen wie in **36, 37** und **39** die Mesomerieenergie pro Monomereinheit mit zunehmender Größe des Systems einen konstanten Wert annimmt und für die mehr als ein Satz von *Kekulé*-Strukturen mit gleicher Energie angegeben werden kann. Solche Systeme sind unabhängig von ihrer Größe stabilisiert. Da eine analoge Situation in Graphit vorliegt, ist zu vermuten, daß sie wie Graphit elektrisch leitend sind.

c) *Clar*-Systeme wie **38**, in denen die Mesomerieenergie pro Monomereinheit konstant ist und durch einen ausgezeichneten Satz von *Kekulé*-Strukturen aufgebracht wird. Diese Systeme sind in besonderem Maße stabilisiert, und sie sollten wegen der Entkopplung der aromatischen Ringe Nichtleiter sein.

Die angegebenen Stabilitätsregeln und Klasseneinteilungen niedermolekularer und polymerer benzenoider Systeme sind bisher nur bei ihrer Beschreibung durch Überlagerung von *Kekulé*-Strukturen erkennbar. Durch Molekülorbital-Beschreibungen können solche Stabilitätsaussagen zwar im Einzelfall reproduziert werden [27, 28], sie haben jedoch nicht zur Verallgemeinerung für Klassen benzenoider Systeme geführt.

## Literatur

- [1] *Herndon WC* (1973) *J Am Chem Soc* 95: 2404
- [2] *Herndon WC, Ellzey Jr ML* (1974) *J Am Chem Soc* 96: 6631
- [3] *Swinborne-Sheldrake R, Herndon WC, Gutman I* (1975) *Tetrahedron Lett* 1975: 755
- [4] *Hosoya H, Yamaguchi IT* (1975) *Tetrahedron Lett* 1975: 4659
- [5] *Graovac A, Gutman I, Trinajstić N, Zivković T* (1972) *Theoret Chim Acta (Berl)* 26: 67
- [6] *Graovac A, Gutman I, Randić M, Trinajstić N* (1973) *J Am Chem Soc* 95: 6267
- [7] *Randić M* (1976) *Chem Phys Lett* 38: 68; idem (1977) *J Am Chem Soc* 99: 444; idem (1977) *Mol Phys* 34: 849; idem (1977) *Tetrahedron* 33: 1905
- [8] *Ohkami N, Motoyama A, Yamaguchi I, Hosoya H* (1981) *Tetrahedron* 37: 1113
- [9] *Aida M, Hosoya H* (1980) *Tetrahedron* 36: 1317
- [10] *Ohkami N, Hosoya H* (1983) *Theoret Chim Acta (Berl)* 64: 153
- [11] *Clar E, Zander M* (1958) *J Chem Soc* 1958: 1861
- [12] *Clar E, McCallum A* (1960) *Tetrahedron* 10: 171
- [13] *Clar E* (1972) *The aromatic sextet*. Wiley, London
- [14] *Gründler W* (1982) *Monatsh Chem* 113: 15
- [15] *Gründler W* (1983) *Z Chem* 23: 157
- [16] *Gründler W* (1983) *Monatsh Chem* 114: 155
- [17] *Gordon M, Davison WHT* (1952) *J Chem Phys* 20: 42 S
- [18] *Cvetković D, Gutman I, Trinajstić N* (1972) *Chem Phys Lett* 16: 614
- [19] *Herndon WC* (1973) *Tetrahedron* 29: 3; idem (1974) *J Chem Educ* 51: 10
- [20] *Randić M* (1976) *J Chem Soc Faraday Trans II* 72: 232
- [21] *Yen T-F* (1971) *Theoret Chim Acta (Berl)* 20: 399
- [22] *Džonova-Jerman-Blažić B, Trinajstić N* (1982) *Comput Chem* 6: 121
- [23] *Gründler W* (1982) *Wiss Z Univ Halle* 31 M: 97
- [24] *Balaban AT, Harary F* (1968) *Tetrahedron* 24: 2505
- [25] *Balaban AT* (1969) *Tetrahedron* 25: 2949
- [26] *Cyvin SJ* (1982) *Monatsh Chem* 113: 1127; idem (1983) *Monatsh Chem* 114: 13, 525
- [27] *Dewar MJS, De Llano C* (1969) *J Am Chem Soc* 91: 789
- [28] *Dewar MJS, Hashmall JA, Trinajstić N* (1970) *J Am Chem Soc* 92: 5555