

# Empirische Beziehungen der Energie der para-Bande und der Topologie von kata-anellierten aromatischen Kohlenwasserstoffen

M. Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

Z. Naturforsch. **33a**, 1398–1400 (1978);  
eingegangen am 11. September 1978

## Empirical Correlations between the Energy of the para Band and the Topology of kata-annellated Aromatic Hydrocarbons

The energy of the para band of various types of kata-annellated aromatic hydrocarbons can be correlated with the total number of  $\pi$  electrons and the number of inherent  $\pi$  sextets. An empirical formula for the calculation of the energy of the para band is derived. The observed correlations are discussed on the basis of the free electron approach.

Wie vor längerem berichtet [1] läßt sich die Energie ( $\text{cm}^{-1}$ ) der para-Bande ( $^1L_a$ ) von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Tetracen, Pentacen und

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Zander, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.

Hexacen (Acene, im folgenden: Reihe 1, R 1) durch die Beziehung

$$\tilde{\nu}_{\text{para}} = \text{const} (n - 2/n^2) \quad (1)$$

darstellen, wobei  $n$  die Zahl der  $\pi$ -Elektronen der Systeme bedeutet. Der Zusammenhang ist in Abb. 1 a wiedergegeben. — Wir fanden jetzt, daß analoge Beziehungen auch für andere Anellierungsreihen bestehen, wobei wir uns besonders für solche Anellierungsreihen interessierten, die sich durch die Zahl der inhärenten  $\pi$ -Elektronen-Sextette nach Clar [2] (zur quantenchemischen Behandlung des Clarschen Modells siehe l. c. [3]) unterscheiden. In Abb. 1 a sind die entsprechenden Zusammenhänge zwischen  $\tilde{\nu}_{\text{para}}$  und  $(n - 2)/n^2$  für die Reihen R 2 bis R 5 mit jeweils 2 bis 5 inhärenten  $\pi$ -Sextetten wiedergegeben. Abbildung 1 b gibt die Formeln des ersten und letzten Gliedes jeder Anellierungsreihe wieder. — Für die Reihen R 2 bis R 5 gelten Beziehungen:

$$\tilde{\nu}_{\text{para}} = K_m (n - 2/n^2) - K_n. \quad (2)$$

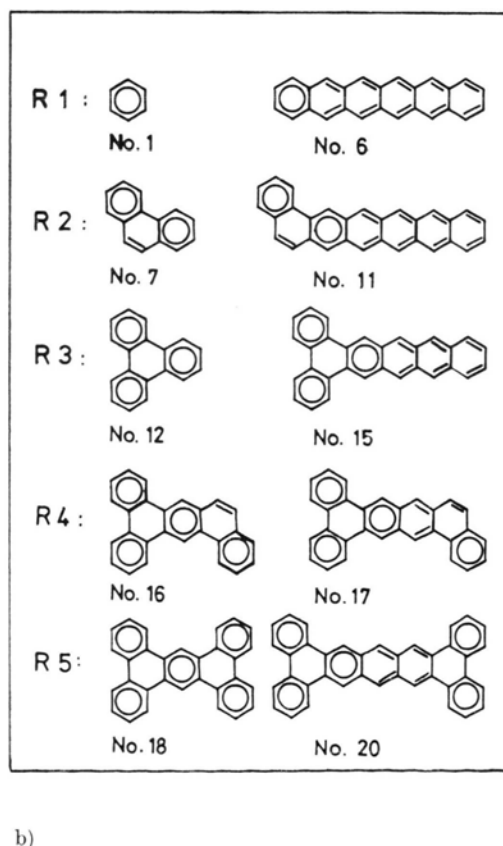
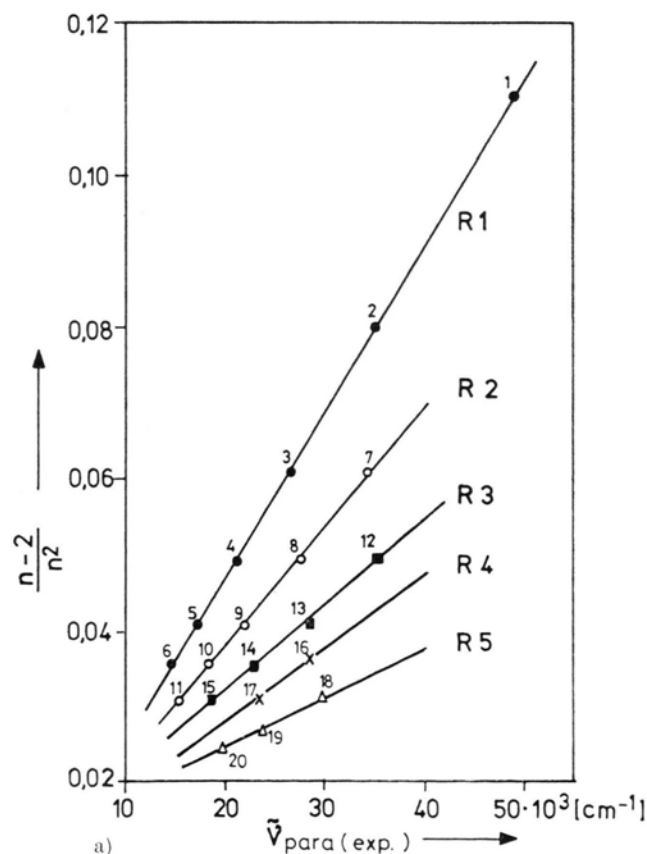


Abb. 1. a) Zusammenhang zwischen Energie der para-Bande von kata-anellierten aromatischen Kohlenwasserstoffen und Zahl  $n$  der  $\pi$ -Elektronen. b) Anfangs- und Endglied der untersuchten Anellierungsreihen.

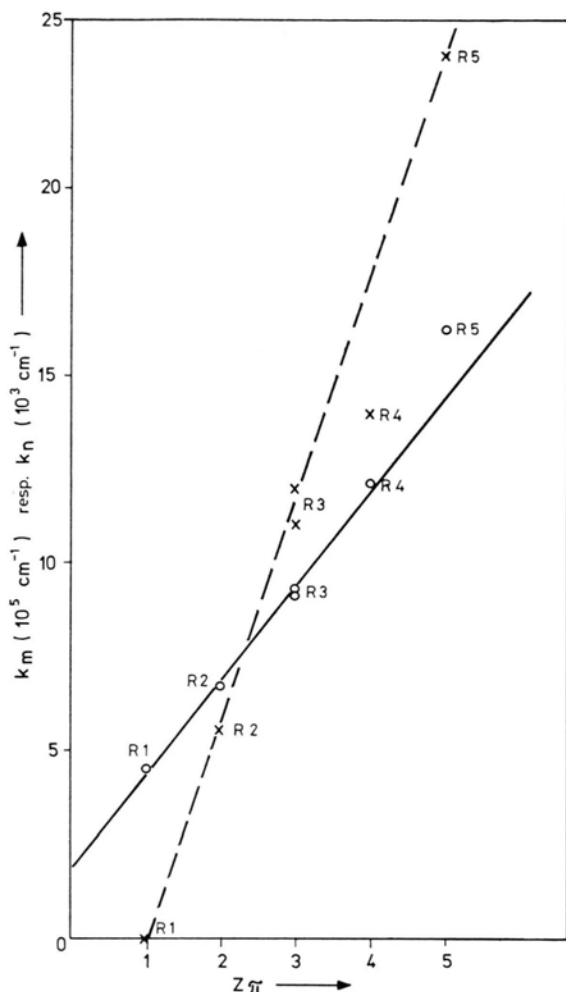


Abb. 2. Zusammenhang zwischen dem Steigungsmaß der jeweiligen Geraden aus Abb. 1 (—) resp. deren Achsenabschnitt (---) und der Zahl der inhärenten  $\pi$ -Sextette der untersuchten Anellierungsreihen.

Zwischen  $K_m$  resp.  $K_n$  und der Zahl  $Z_\pi$  der inhärenten  $\pi$ -Sextette der verschiedenen Anellierungsreihen bestehen lineare Korrelationen, die in Abb. 2 dargestellt sind. Daß die Zusammenhänge zwischen  $K_m$  resp.  $K_n$  und  $Z_\pi$  offenbar recht allgemein gelten, ergibt sich auch daraus, daß topologisch unterschiedliche Anellierungsreihen aber mit gleicher Zahl an inhärenten  $\pi$ -Sextetten gleiche Werte von  $K_m$  resp.  $K_n$  haben: in Abb. 2 sind für  $Z_\pi=3$  die  $K_m$ - und  $K_n$ -Werte für R 3 und für die Anellierungsreihe Dibenz[a, h]anthracen, Dibenz[a, j]tetracen und Dibenz[a, l]pentacen angegeben.

Die in Abb. 2 eingezeichneten Ausgleichsgeraden erfüllen die Gleichungen:

$$K_m (\text{cm}^{-1}) = 2,55 \cdot 10^5 Z_\pi + 2,00 \cdot 10^5, \quad (3)$$

$$K_n (\text{cm}^{-1}) = 6,00 \cdot 10^3 Z_\pi - 6,00 \cdot 10^3. \quad (4)$$

Aus den Gln. (2) bis (4) ergibt sich als Zusammenhang zwischen  $\tilde{\nu}_{\text{para}}$ ,  $n$  und  $Z_\pi$  die Interpolationsformel:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\text{para}} = & (2,55 \cdot 10^5 Z_\pi + 2,00 \cdot 10^5) ((n-2)/n^2) \\ & - (0,06 \cdot 10^5 Z_\pi - 0,06 \cdot 10^5). \end{aligned} \quad (5)$$

Der Korrelationskoeffizient (23 Wertepaare) für die lineare Regression zwischen experimentellen und nach Gl. (5) berechneten Werten beträgt 0,9335. — Die Gl. (5) läßt sich durch Mittelwertbildung der Konstanten aus Gl. (3) weiter vereinfachen zu:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\text{para}} = & [(2,3 \cdot 10^5) (Z_\pi + 1)] ((n-2)/n^2) \\ & - [(0,06 \cdot 10^5) (Z_\pi - 1)]. \end{aligned} \quad (6)$$

Die lineare Regression zwischen nach Gl. (6) berechneten und experimentellen Werten hat einen Korrelationskoeffizienten von 0,8978.

Obschon alle behandelten Gleichungen empirische Interpolationsformeln darstellen, scheinen Ansätze zur theoretischen Interpretation gegeben. — In einer einfachen Freie-Elektronen-Näherung (Perimeter-Modell) erhält man für die Orbitalenergien der Acene

$$E = \frac{\hbar^2}{2m L^2} \cdot q^2, \quad (7)$$

wobei  $L$  den Kastenumfang ( $L_{\text{Acen}} = \text{Aromatische C-C-Bindungslänge } L_B \times \text{Zahl } n \text{ der } \pi\text{-Elektronen}$ ) und  $q$  eine Quantenzahl ( $q = 0, 1, 2, \dots$ ) bedeuten [4]. Da in dieser einfachsten FE-Näherung — im Gegensatz zu den Ergebnissen aus ausgedehnteren Näherungsverfahren (siehe zum Beispiel l. c. [5]) — für alle Acene nur das niedrigste bindende Orbital nicht-entartet und alle übrigen bindenden und anti-bindenden Orbitale zweifach entartet erscheinen, besteht für die in die Berechnung des HOMO-LUMO-Übergangs eingehende Differenz  $Q$  der Quadrate der entsprechenden Quantenzahlen der Zusammenhang  $Q = n/2$ . Entsprechend gilt für den Übergang von dem dem HOMO folgenden bindenden Orbital in das LUMO  $Q = n-2$ , und für den Übergang vom HOMO zu dem dem LUMO nachfolgenden anti-bindenden Orbital  $Q = n+2$ . Aus (7) und mit  $L = L_B n$  erhält man für den HOMO-

LUMO-Übergang:

$$\Delta E_{(\text{HOMO-LUMO})} = \frac{h^2}{4mL_B^2} \cdot \frac{1}{n}. \quad (8)$$

Mit (8) wird ein mit der experimentellen parabolischen Bande von Benzol gut übereinstimmender Wert erhalten, während die Werte für Naphthalin und alle folgenden Acene zu niedrig ausfallen. — Der von uns für die Acen-Reihe erhaltene Wert von  $K_m$  ( $450\,000\text{ cm}^{-1}$ ;  $K_n=0$ , entsprechend den Gln. (1) und (6) für  $Z_n=1$ ) läßt sich recht gut darstellen durch:

$$K_{m(\text{Acen})} = \frac{3h^2}{8mL_B^2} (463\,010\text{ cm}^{-1}). \quad (9)$$

Nach Einsetzen von (9) in Gl. (1) erhält man für Benzol einen mit Gl. (8) übereinstimmenden Ausdruck, während dies analog für Naphthalin und alle höheren Acene nicht zutrifft. —  $K_{m(\text{Acen})}/6^2$  entspricht recht genau dem Wert der empirischen Resonanzenergie ( $12\,861\text{ cm}^{-1}$ ,  $36\text{ kcal}$ ) von Benzol. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß eine theoretische Analyse der Interpolationsformeln (5) und (6) eine Bedeutung der Resonanzenergie von Benzol in diesen Formeln erkennen läßt.

Für die Durchführung der numerischen Rechnungen danke ich den Herren K. Bullik und Th. Preising.

[1] M. Zander, *Erdöl und Kohle* **15**, 362 (1962).

[2] E. Clar u. M. Zander, *J. Chem. Soc. London* **1958**, 1861; E. Clar, *The Aromatic Sextet*, John Wiley & Sons, New York 1972.

[3] O. E. Polansky u. G. Derflinger, *Int. J. Quantum Chem.* **1**, 379 (1967).

[4] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **17**, 484 (1949).

[5] C. A. Coulson, *Proc. Phys. Soc.* **60**, 257 (1948).