

# Korrelationen zwischen PMO-Lokalisierungsenergien und PO-MO-Charakterordnungen benzoider Teilsysteme in polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

M. Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG,  
D-4620 Castrop-Rauxel

Z. Naturforsch. **34a**, 521–522 (1979);  
eingegangen am 1. März 1979

## Correlations between PMO Localization Energies and PO-MO Character Orders of Benzooid Part Systems of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

PO-MO character orders and PMO localization energies of benzooid regions of polycyclic aromatic hydrocarbons correspond to some extent in a significative way. On principle, the localization energy pattern of a given hydrocarbon can be understood on the basis of the pars orbital approach.

In einer vorangegangenen Arbeit [1] wurde am Beispiel von Benzologen des Perylens gezeigt, daß einige offensichtliche Zusammenhänge zwischen der

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Zander. Es wird gebeten, womöglich Sonderdrucke zu bestellen statt die Arbeit zu kopieren.

0340-4811 / 79 / 0400-0521 \$ 01.00/0

Topologie der Systeme und der Abstufung der Lokalisierungsenergien  $N_u$  (in  $\beta^{-1}$ , ber. mit Dewars PMO-Methode [2]) einzelner reagierender Zentren plausibel werden, wenn man zur Repräsentation der Bindungsverhältnisse in den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) Polanskys Pars-Orbital-Konzept [3] (PO-MO-Methode) verwendet. — In der vorliegenden Arbeit wird geprüft, ob und wie weit zwischen den PMO- $N_u$  und den „benzoiden“ PO-MO-„Charakterordnungen“  $q_B$  einzelner Ringe in PAK auch quantitative Beziehungen bestehen.

Da  $q_B$  eine Information über eine Teilstruktur, bestehend aus 6 Kohlenstoff-Zentren, in einem PAK gibt, die  $N_u$  sich aber auf einzelne Kohlenstoff-Zentren beziehen, wurde eine mittlere Lokalisierungsenergie  $\bar{N}_u$  für benzoide Teilstrukturen  $L_B$  eingeführt, die das arithmetische Mittel der  $N_u$  der sekundären Kohlenstoff-Zentren ( $\text{C-H}$ ) einer  $L_B$  darstellt.

In Abb. 1 sind für 25  $L_B$  in 15 PAK die  $q_B$ , die  $N_u$  der sekundären Kohlenstoffzentren sowie die  $\bar{N}_u$  der jeweiligen  $L_B$  angegeben.

Für topologisch vergleichbare  $L_B$  bestehen gut erfüllte lineare Korrelationen zwischen den ent-

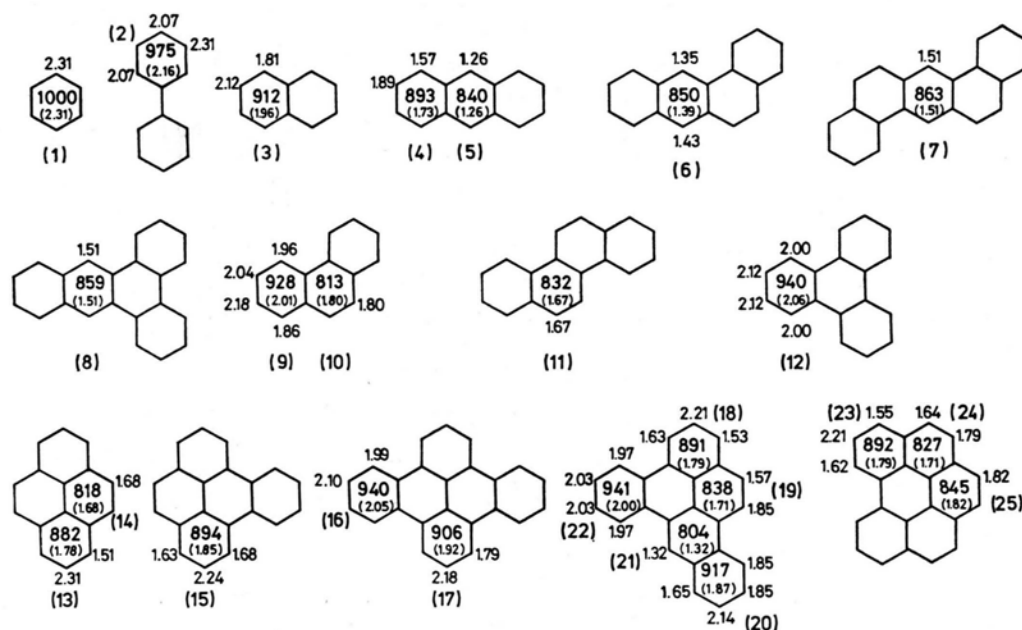


Abb. 1. Benzoide PO-MO-Charakterordnungen  $q_B$  (obere Zahl im Hexagon), mittlere PMO-Lokalisierungsenergien  $\bar{N}_u$  (untere Zahl — in Klammern — im Hexagon) und PMO-Lokalisierungsenergien  $N_u$  für einzelne Zentren (Zahlen außerhalb des Hexagons) für 25 benzoide Teilsysteme (Numerierung — in Klammern — außerhalb des Hexagons) von 15 alternierenden polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

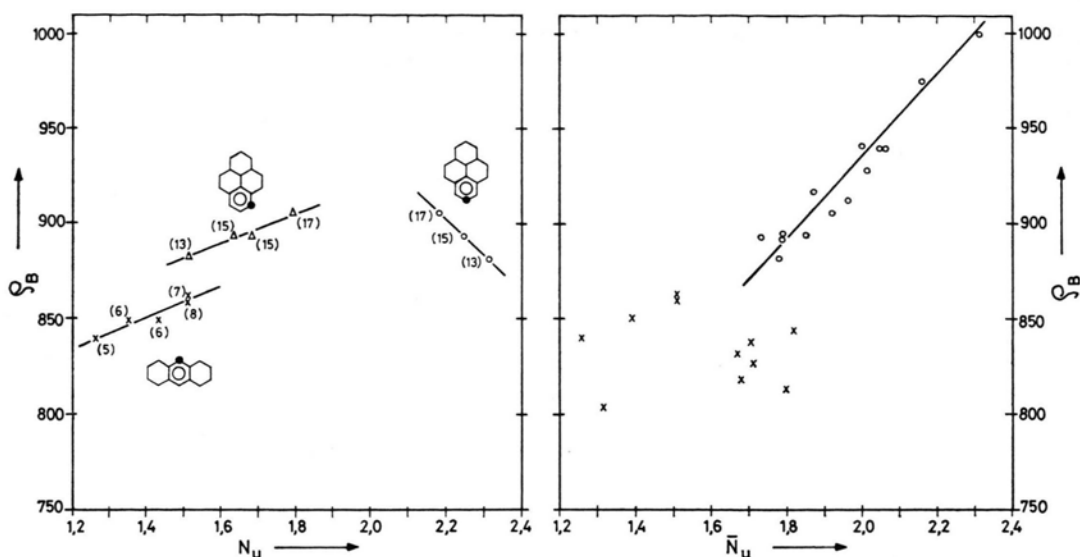


Abb. 2. a) Zusammenhang zwischen  $\rho_B$  und  $N_u$  topologisch verwandter Systeme (Daten aus Abbildung 1). — Die Numerierung der betrachteten Ringe entspricht der von Abbildung 1. Durch die drei Formeln sind Bauprinzip, betrachteter Ring und betrachtetes Zentrum der drei Verbindungsreihen gekennzeichnet. — b) Zusammenhang zwischen  $\rho_B$  und  $\bar{N}_u$  (Daten aus Abbildung 1). — Alle mit  $\times$  gekennzeichneten Wertepaare gehören zu benzoiden Teilsystemen mit weniger als drei sekundären Kohlenstoff-Zentren.

sprechenden  $\rho_B$  und den  $N_u$  topologisch vergleichbarer Zentren dieser  $L_B$ , wie die drei Beispiele in Abb. 2a zeigen.

In Abb. 2b sind die  $\rho_B$  der  $L_B$  aus Abb. 1 über den entsprechenden  $\bar{N}_u$  aufgetragen. — Die im Bereich höherer  $\rho_B$  beobachtete lineare Verknüpfung zwischen  $\rho_B$  und  $\bar{N}_u$  hat einen Korrelationskoeffizienten von 0.9676. Proportionalität zwischen  $\rho_B$  und  $\bar{N}_u$  erscheint aus der Sicht der experimentellen Erfahrung durchaus sinnvoll. — Die die Beziehung nicht erfüllenden  $L_B$  haben sämtlich weniger als 3 sekundäre Kohlenstoffzentren, so daß die entsprechenden  $\bar{N}_u$  am ehesten physikalisch bedeutungslos sind. Daß diese  $\bar{N}_u$  durchweg im Bereich niedriger  $\rho_B$  liegen, ist plausibel, da tendenziell die  $\rho_B$  mit zunehmender Zahl an tertiären Kohlenstoffzentren ( $\triangleright C-$ ) in den  $L_B$  abnehmen [3].

$\bar{N}_u$ , gebildet aus den  $N_u$  aller 6 Zentren einer  $L_B$ , korrelieren nicht mit den entsprechenden  $\rho_B$ , was

plausibel ist, da die hierbei berücksichtigten tertiären Kohlenstoffzentren, deren  $N_u$ -Werte im allgemeinen größer sind als die sekundärer Kohlenstoffzentren, zu mehreren  $L_B$  mit unterschiedlichen  $\rho_B$  gehören.

Für topologisch vergleichbare  $L_B$  werden mit zunehmenden  $\rho_B$  die Differenzen zwischen den  $N_u$  der einzelnen Zentren kleiner (siehe z.B.:  $L_B$  (13, 15, 17) in Abbildung 1). Im zunehmenden Ausgleich der  $N_u$  repräsentiert sich eine Annäherung an die Bindungsverhältnisse im Benzol. — Zwischen  $\rho_B$  und dem Ausdruck  $\bar{N}_u/(1 + \Delta\bar{N}_u)$ , wobei  $\Delta\bar{N}_u$  die mittlere Abweichung der  $N_u$  von  $\bar{N}_u$  ist, besteht (wiederum mit Ausnahme der  $L_B$  mit weniger als 3 sekundären Kohlenstoffzentren) eine gut erfüllte lineare Korrelation.

Zusammenfassend ergibt sich, daß zwischen den mit der PO-MO-Methode resp. der PMO-Methode zugänglichen Indices  $\rho_B$  resp.  $N_u$  für PAK durchaus sinnvolle Korrespondenzen bestehen.

[1] M. Zander, Z. Naturforsch. **33a**, 1395 (1978).

[2] M. J. S. Dewar u. R. C. Dougherty, The PMO Theory of Organic Chemistry, Plenum Press, New York 1975.

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