

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 Benzoid Part Systems of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

PO-MO character orders and PMO localization energies of benzoid 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 β^{-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 wieweit zwischen den PMO- N_u und den „benzoiden“ PO-MO-„Charakterordnungen“ ϱ_B einzelner Ringe in PAK auch quantitative Beziehungen bestehen.

Da ϱ_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 ($\bigtriangleright C-H$) einer L_B darstellt.

In Abb. 1 sind für 25 L_B in 15 PAK die ϱ_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-

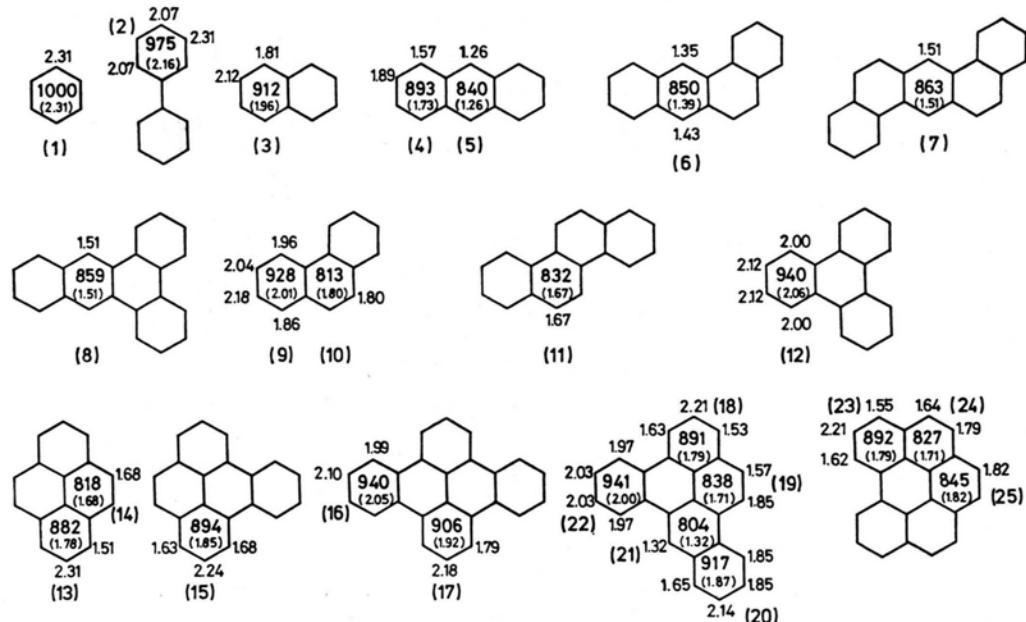


Abb. 1. Benzoide PO-MO-Charakterordnungen ϱ_B (obere Zahl im Hexagon), mittlere PMO-Lokalisierungsenergien \bar{N}_u (untere Zahl — in Klammern — im Hexagon) und PMO-Lokalisierungsenergien N_u für einzelne Zentren (Zahlen außerhalb des Hexagons) für 25 benzoide Teilsysteme (Numerierung — in Klammern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

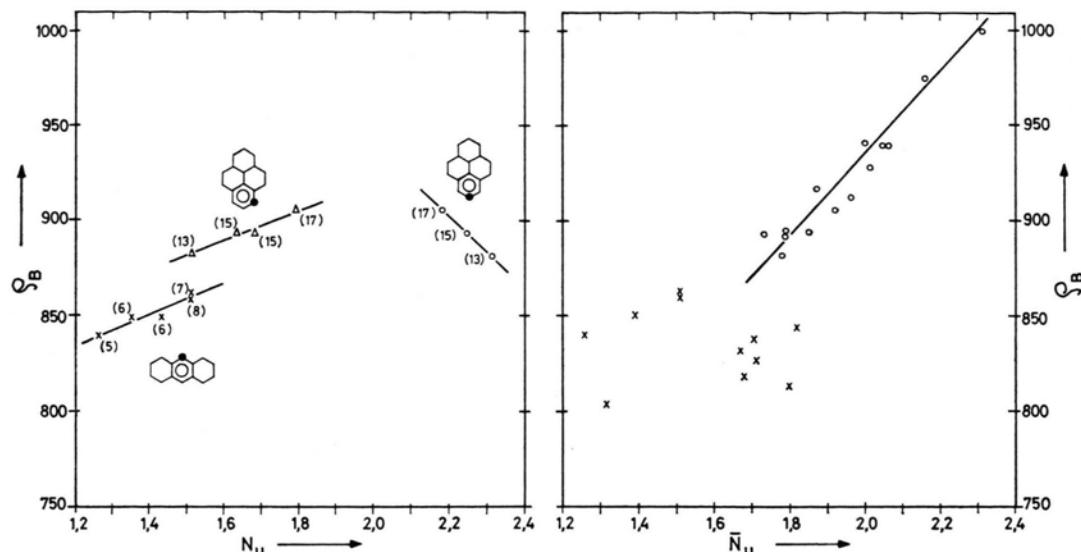


Abb. 2. a) Zusammenhang zwischen ϱ_B und N_u topologisch verwandter Systeme (Daten aus Abbildung 1). — Die Numerierung der betrachteten Ringe entspricht der von Abbildung 1. Durch die drei Formeln sind Bauprinzip, betrachteter Ring und betrachtetes Zentrum der drei Verbindungsreihen gekennzeichnet. — b) Zusammenhang zwischen ϱ_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 ϱ_B und den N_u topologisch vergleichbarer Zentren dieser L_B , wie die drei Beispiele in Abb. 2a zeigen.

In Abb. 2b sind die ϱ_B der L_B aus Abb. 1 über den entsprechenden \bar{N}_u aufgetragen. — Die im Bereich höherer ϱ_B beobachtete lineare Verknüpfung zwischen ϱ_B und \bar{N}_u hat einen Korrelationskoeffizienten von 0.9676. Proportionalität zwischen ϱ_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 ϱ_B liegen, ist plausibel, da tendenziell die ϱ_B mit zunehmender Zahl an tertiären Kohlenstoffzentren ($\text{C}-\text{C}$) 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 ϱ_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 ϱ_B gehören.

Für topologisch vergleichbare L_B werden mit zunehmenden ϱ_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 ϱ_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 ϱ_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).