

Ein einfaches graphentheoretisches Verfahren zur Abschätzung der Resonanz- und Grenzorbitalenergien alternierender polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

K.-D. Gundermann *, C. Lohberger **

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal

und M. Zander ***

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

Z. Naturforsch. **36a**, 276–279 (1981); eingegangen am 31. Januar 1981

A Simple Graph-theoretical Scheme for the Estimation of Resonance and Frontier Orbital Energies of Alternant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

From the characteristic graphs of alternant polycyclic aromatic hydrocarbons (kata-anellated and peri-condensed systems) a topological index is derived, which can be calculated very easily even for highly complex aromatic systems and correlates satisfactorily with both the Dewar resonance and HMO frontier orbital energies. The graph-theoretical scheme provides a simple means for the rapid estimation of these data for unknown aromatic systems.

Zahlreiche physikalische und chemische Eigenschaften von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) variieren stark mit der Größe (Zahl der π -Elektronen) und der Topologie der Systeme [1]. Da der Hückel-Hamilton-Operator eine Funktion der molekularen Topologie ist [2, 3], werden diese Eigenschaften durch die HMO-Methode gut reproduziert [4, 5], insbesondere bei alternierenden PAK (a-PAK). Die bestehenden Korrespondenzen zwischen HMO- und Resonanztheorie [6] sind ebenfalls im topologischen Charakter beider Methoden begründet. Wegen der genannten Zusammenhänge haben graphentheoretische Verfahren [2, 7] in der rechnerischen Behandlung von a-PAK zunehmend an Bedeutung gewonnen. Die „charakteristischen Graphen“ [8] von a-PAK haben jedoch bisher wenig Verwendung gefunden [9]. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob brauchbare Korrelationen zwischen Moleküleigenschaften und den charakteristischen Graphen von a-PAK bestehen.

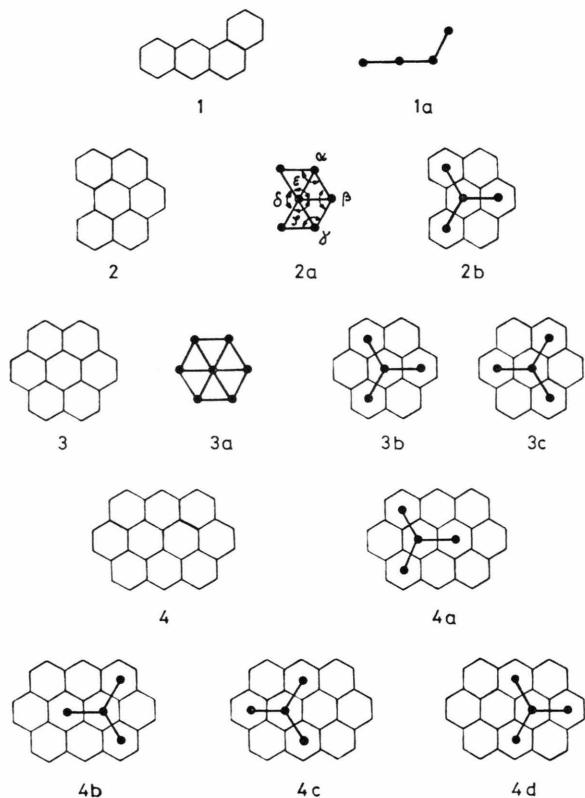
* Anschriften der Autoren: Prof. Dr. K.-D. Gundermann, Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal, Leibnizstraße 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld.

** Teil der Dissertation Clausthal 1981.

*** Dipl.-Chem. C. Lohberger und Prof. Dr. M. Zander, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.

Reprint requests to Prof. Dr. M. Zander, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.

0340-4811 / 81 / 0300-0276 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Im charakteristischen Graphen **1a** des kata-anellierten PAK Benzo[a]anthracen (**1**) bezeichnen die Punkte Sechsringe (deren Mittelpunkte) und die Linien zwischen den Punkten die Verknüpfung



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

anellierter Sechsringe. n sei die Zahl der Punkte, s die der Linien und w die der 120° -Winkel im charakteristischen Graphen. Als „topologischer Index“ z eines a-PAK wird eingeführt:

$$z = \frac{w + 1}{(5n - s + 1)n}. \quad (1)$$

Mit einer geeigneten Vorschrift zum Abzählen von w ist (1) auch ein brauchbarer topologischer Index für peri-kondensierte a-PAK. Im charakteristischen Graphen 2a des peri-kondensierten a-PAK Benzo[ghi]perylene (2) ist die Zahl w_e der „externen“ 120° -Winkel ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) gleich 4 und die Zahl w_i der „internen“ 120° -Winkel (ε, φ) gleich 2. Allgemein ist für peri-kondensierte a-PAK w in (1) gegeben durch

$$w = w_e + w_i. \quad (2)$$

Für beliebige peri-kondensierte a-PAK erhält man w_i rasch aus der Zahl t der Triphenylen-Einheiten (Subgraphen) und der Zahl w_t der 120° -Winkel dieser Subgraphen, die in w_e bereits enthalten sind, nach

$$w_i = 3t - w_t. \quad (3)$$

Für Benzo[ghi]perylene ergibt sich $t = 1$ (siehe 2b) und $w_t = 1$, somit $w_i = 2$. Im charakteristischen Graphen 3a des Coronens (3) ist $w_e = 6$, und wie aus den Graphen 3b und 3c ersichtlich $t = 2$ sowie $w_t = 0$. Entsprechend erhält man $w_i = 6$ und $w = 12$. Triphenylen-Subgraphen, die 1 Linie gemeinsam haben, werden nur einmal gezählt (siehe das Beispiel Ovalen 4, $t = 3$).

In Abb. 1 sind die Dewar-Resonanzenergien [10] pro π -Elektron (DREPE) (in β -Einheiten) über $\ln z$ für 29 kata-anellierte und peri-kondensierte a-PAK aufgetragen (siehe auch Tab. 1). Die mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhaltene Ausgleichsgrade hat die Form

$$\text{DREPE} = 0.00573 \ln z + 0.0562. \quad (4)$$

Der Korrelationskoeffizient für diese lineare Verknüpfung beträgt 0.96 und die Standardabweichung in DREPE 0.0038.

Ein analoger Zusammenhang besteht für die in HMO-Näherung berechneten Energien $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ des höchsten besetzten π -Orbitals:

$$\varepsilon_{\text{HOMO}} = 0.2651 (\ln z + k) + 1.4143, \quad (5)$$

wobei für kata-anellierte a-PAK $k = 0$ und für peri-kondensierte a-PAK $k = -0.6927$ ist.

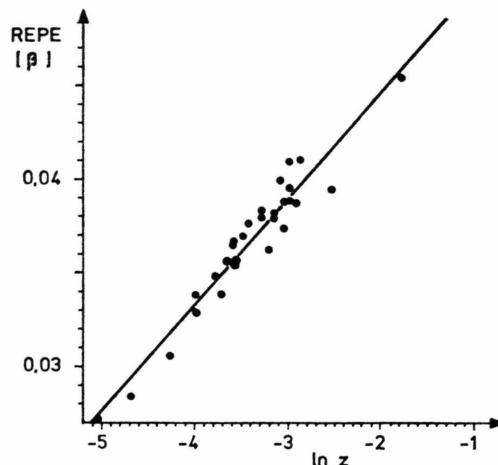


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Dewar-Resonanzenergien pro π -Elektron und $\ln z$ nach (1) und (4).

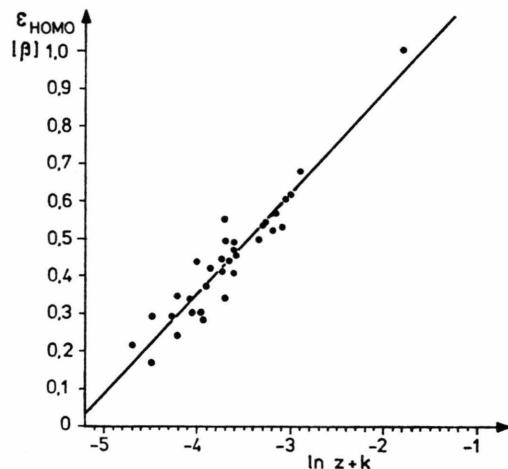


Abb. 2. Zusammenhang zwischen der Energie des HOMO und $\ln z + k$ nach (1) und (5).

Der Zusammenhang ist für die 33 betrachteten Systeme in Abb. 2 dargestellt (Korrelationskoeffizient: 0.95, Standardabweichung in $\varepsilon_{\text{HOMO}}$: 0.1585).

Tabelle 1 gibt die charakteristischen Graphen der untersuchten PAK, die nach (4) resp. (5) berechneten DREPE resp. $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ sowie die l.c. [11] entnommenen DREPE und die mit der Hückel-Methode berechneten $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ [12].

Die logarithmische Abhängigkeit von DREPE resp. $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ von z ergibt sich formal daraus, daß $d \text{DREPE}/dz$ resp. $d \varepsilon_{\text{HOMO}}/dz$ proportional $1/z$ ist.

Tab. 1. Resonanzenergien und Energien des höchsten besetzten Orbitals von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

PAK	REPE [0] (Dewar)	REPE [0] (Gl. 4)	ϵ_{HOMO} (Hückel)	ϵ_{HOMO} (Gl. 5)	PAK	REPE [0] (Dewar)	REPE [0] (Gl. 4)	ϵ_{HOMO} (Hückel)	ϵ_{HOMO} (Gl. 5)
•	0,0455	0,0460	1,0000	0,9394		0,0272	0,0273		
••	0,0389	0,0391	0,5180	0,5206				0,3033	0,3670
•••	0,0339	0,0349	0,4142	0,4236					
••••	0,0390	0,0388	0,6052	0,6073		0,0377	0,0366		
•••••	0,0307	0,0318	0,2950	0,2807		0,0357	0,0353		
••••••	0,0357	0,0357	0,4523	0,4644					
•••••••	0,0382	0,0384	0,5201	0,5719		0,0400	0,0385		
••••••••	0,0380	0,0384	0,5676	0,5719		0,0410	0,0389	0,5550	0,4292
•••••••••	0,0411	0,0397	0,6840	0,6482					
••••••••••	0,0374	0,0387	0,4450	0,4195				0,3027	0,3400
•••••••••••	0,0285	0,0293	0,2197	0,1684				0,4216	0,3883
••••••••••••	0,0330	0,0333							
•••••••••••••	0,0339	0,0333	0,4372	0,3521					
••••••••••••••	0,0367	0,0356	0,4735	0,4596				0,3420	0,3400
•••••••••••••••	0,0366	0,0356	0,4917	0,4596		0,0388	0,0394	0,4392	0,4522
••••••••••••••••	0,0355	0,0356	0,4048	0,4596		0,0348	0,0346	0,2910	0,2276
•••••••••••••••••	0,0380	0,0373						0,2846	0,3671
••••••••••••••••••			0,5354	0,5358					
•••••••••••••••••••	0,0384	0,0373	0,4991	0,5358		0,0395	0,0416	0,5392	0,5524
••••••••••••••••••••			0,5319	0,5950				0,2411	0,2938
•••••••••••••••••••••	0,0370	0,0362	0,3473	0,3012				0,1774	0,2229
••••••••••••••••••••••	0,0396	0,0391	0,4970	0,4366					
•••••••••••••••••••••••	0,0363	0,0378	0,3711	0,3775				0,3359	0,4366

Zusammenhänge zwischen der Resonanzenergie und dem Logarithmus anderer graphentheoretischer Indices, insbesondere dem Structure Count (SC, Zahl der Kekulé-Strukturen) wurden schon früher aufgefunden [13]. Korrespondenzen mit dem hier vorgestellten Schema sind möglich. Erwähnt sei, daß der Ausdruck $(5n - s + 1)$ in (1) immer dem Grad der entsprechenden HMO-Matrix und damit auch der Zahl der π -Elektronen der Systeme entspricht.

[1] siehe: M. Zander in Proceedings des Kolloquiums „Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe“ (Hannover 1979), VDI-Bericht Nr. 358, VDI-Verlag Düsseldorf 1980, S. 11 ff.; M. Zander in A. Bjørseth (ed.) Handbook of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Marcel Dekker Inc., New York, im Druck.

Die Kenntnis der Resonanzenergien und der Energien der Grenzorbitale ist für den auf dem PAK-Gebiet tätigen experimentellen Chemiker von besonderer Bedeutung, da sie die Abschätzung von Stabilitäten, Absorptionsspektren (para-Bande), der ersten Ionisierungspotentiale etc. gestatten [4, 5]. Das hier vorgestellte Verfahren ermöglicht auch für sehr große PAK einen extrem schnellen und einfachen Zugang zu approximativen Resonanzenergien und Grenzorbitalenergien.

[2] A. T. Balaban (ed.), Chemical Applications of Graph Theory, Academic Press, London-New York-San Francisco 1976; A. Graovac, I. Gutman u. N. Trinajstić, Lecture Notes in Chemistry, Nr. 4, Springer-Verlag, Berlin 1977.

[3] N. Trinajstić u. I. Gutman, Match 1, 71 (1975).

- [4] A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1961.
- [5] K. Yates, *Hückel Molecular Orbital Theory*, Academic Press, New York 1978.
- [6] H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **18**, 265 (1950); M. J. S. Dewar u. H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. Ser. A.* **214**, 482 (1952).
- [7] W. C. Herndon, *J. Chem. Educ.* **51**, 10 (1974).
- [8] A. T. Balaban u. F. Harary, *Tetrahedron* **24**, 2505 (1968).
- [9] A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.* **15**, 1243 (1970).
- [10] M. J. S. Dewar u. C. de Llano, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 789 (1969).
- [11] J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Japan* **50**, 2010 (1977).
- [12] A. Streitwieser u. J. I. Baumann, *Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations*, Pergamon Press, Oxford-New York-London-Paris 1965; E. Heilbronner u. E. Straub, *Hückel Molecular Orbitals*, Springer-Verlag, Berlin 1966.
- [13] I. Gutman u. N. Trinajstic, *Topics Current Chem.* **42**, 49 (1973).