

Topologische Indices alternierender polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihre Korrelationen mit elektronischen Eigenschaften

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

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal

M. Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

Z. Naturforsch. **36a**, 1217–1221 (1981); eingegangen am 25. September 1981

Topological Indices of Alternant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Correlations with Electronic Properties

The half-sum of the distance matrix elements derived from the characteristic graphs, i.e. the Wiener number of these graphs is proposed as a new topological index for alternant polycyclic aromatic hydrocarbons. It is shown by regression analysis that correlations between topological indices and electronic properties of alternant aromatic systems do only exist for those indices and properties which depend to the same degree from the size of the systems and for which the corresponding relation applies to the topology.

Alle theoretisch möglichen (planaren) polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) unterscheiden sich strukturell nur durch die Größe (G) (Zahl der π -Elektronen) und/oder die Topologie (T) der Systeme. Daraus folgt, daß die Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften (E) bei unterschiedlichen (planaren) PAK nur von Unterschieden in G und T der Systeme abhängen. Dies gilt gleichermaßen für quantitativ beschreibbare Eigenschaften E, die durch Messungen und/oder durch (quantenmechanische) Rechnungen zugänglich sind. — Für PAK lassen sich „topologische Indices“ (TI) [1] definieren, die Funktionen TI (G, T) sind und für die daher einheitliche Zusammenhänge E (TI) existieren können. In der vorliegenden Arbeit versuchen wir u.a., einen Beitrag zum Verständnis der Korrelierbarkeit von topologischen Indices mit elektronischen Eigenschaften von PAK zu leisten.

Die in dieser Arbeit untersuchten PAK sind ausschließlich alternierende Systeme (kata-anellierte und peri-kondensierte). — Die betrachteten Eigen-

schaften E sind die Gesamt- π -Elektronenenergie E_{π} (HMO), die Resonanzenergie (Dewar) pro π -Elektron REPE und die Energie ϵ_{HOMO} (HMO) des höchsten besetzten π -Orbitals. — Die topologischen Indices TI sind: 1. die „Wiener Zahl“ W_{SG} [2] des Strukturgraphen, die die halbe Summe der Matrixelemente der Distanzmatrix des Strukturgraphen darstellt, 2. der hier erstmalig eingeführte zur Wiener Zahl analoge Index W_{CG} des charakteristischen Graphen, der die halbe Summe der Matrixelemente der Distanzmatrix des charakteristischen Graphen ist und 3. der kürzlich eingeführte Index

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

wobei n die Zahl der Punkte, s die der Linien und w die der 120° -Winkel im charakteristischen Graphen ist [3].

In Tab. 1 sind die charakteristischen Graphen der untersuchten 26 PAK sowie die entsprechenden W_{SG} , W_{CG} , z, E_{π} (HMO) [4], REPE (Dewar) [5] und ϵ_{HOMO} (HMO) [4] zusammengestellt. — Wie entsprechende Testrechnungen ergaben, ändern sich die nachstehend diskutierten numerischen Ergebnisse nur wenig, wenn man die Zusammensetzung des Kollektivs von PAK variiert.

Bei der Prüfung auf funktionelle Zusammenhänge zwischen den betrachteten Größen beschränken wir uns in dieser Arbeit auf lineare, logarithmische und parabolische Zusammenhänge.

* Anschriften der Autoren: Prof. Dr. K.-D. Gundermann, Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal, Leibnizstraße 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld; Dipl.-Chem. C. Lohberger und Prof. Dr. M. Zander, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.
** Teil der Dissertation Clausthal 1982.

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

0340-4811 / 81 / 1100-1217 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

Tab. 1. Topologische Indices und elektronische Eigenschaften von alternierenden polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

PAK	W_{SG}	W_{CG}	Z	REPE [0] (Dewar)	ϵ_{HOMO} [0] (Hückel)	E_{π} [0] (Hückel)	E_{π} [0] (Gl. 3)	E_{π} [0] (Gl. 4)
•	27	0	0,1667	0,0455	1,0000	8,00	12,14	14,90
—	109	1	0,0500	0,0389	0,6180	13,68	14,31	15,85
—	279	4	0,0238	0,0339	0,4142	19,31	18,57	18,62
—	271	4	0,0476	0,0390	0,6052	19,45	18,38	18,62
—	569	10	0,0139	0,0307	0,2950	24,93	25,11	23,75
—	557	10	0,0278	0,0357	0,4523	25,10	24,86	23,75
—	545	10	0,0417	0,0382	0,5201	25,19	24,61	23,75
—	529	10	0,0417	0,0380	0,5676	25,19	24,27	23,75
—	489	9	0,0556	0,0411	0,6840	25,27	23,40	22,93
—	1011	20	0,0091	0,0285	0,2197	30,54	33,32	31,10
—	979	20	0,0182	0,0339	0,4372	30,76	32,80	31,10
—	970	20	0,0273	0,0367	0,4735	30,88	32,65	31,10
—	955	20	0,0273	0,0366	0,4917	30,88	32,40	31,10
—	963	20	0,0364	0,0380	0,5019	30,94	32,54	31,10
—	907	18	0,0364	0,0384	0,4991	30,94	31,58	29,75
◆	362	7	0,0469	0,0374	0,4450	22,50	20,54	21,25
◆	652	14	0,0500	0,0396	0,4970	28,34	26,82	26,87
◆	680	15	0,0400	0,0363	0,3711	28,22	27,38	27,52
◆	654	14	0,0300	0,0370	0,3473	28,24	26,86	26,87
◆	1067	23	0,0486	0,0410	0,5550	34,16	34,21	33,02
◆	815	21	0,0530	0,0388	0,4392	31,42	29,95	31,76
◆	1024	30	0,0774	0,0395	0,5392	34,57	33,53	36,95
◆	839	22	0,0227	0,0348	0,2910	31,25	30,38	32,39
◆	1999	57	0,0292		0,2411	42,84	43,97	45,25
◆	2128	76	0,0500		0,3359	46,50	44,57	44,92
◆	1510	41	0,0223		0,1774	40,08	40,03	41,65

Zwischen z und W_{SG} resp. W_{CG} besteht kein funktioneller Zusammenhang. Für die (mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate) geprüfte lineare, logarithmische oder parabolische Verknüpfung von z mit W_{SG} resp. W_{CG} sind die Korrelationskoeffizienten immer $\leq 0,6$; so ist für die lineare Verknüpfung von z mit W_{SG} der Korrelationskoeffizient $-0,32$, mit $W_{CG} - 0,18$.

Dagegen besteht erwartungsgemäß ein linearer Zusammenhang zwischen W_{SG} und W_{CG} :

$$W_{CG} = 0,0327 W_{SG} - 7,2156 \quad (2)$$

mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,97. Das heißt aber, daß Zusammenhänge, die zwischen W_{SG} und Eigenschaften E bestehen, in vergleichbarer Güte (Korrelationskoeffizienten) auch für W_{CG} existieren. Insbesondere bei großen Systemen hat W_{CG} gegenüber W_{SG} den praktischen Vorteil der wesentlich schnelleren rechnerischen Zugänglichkeit.

W_{SG} resp. W_{CG} korrelieren mit E_{π} (HMO) nach:

$$E_{\pi} = -5,45 \cdot 10^{-6} (W_{SG} - 2492,5)^2 + 45,29, \quad (3)$$

$$E_{\pi} = -7,51 \cdot 10^{-3} (W_{CG} - 63,95)^2 + 45,61. \quad (4)$$

Die nach (3) resp. (4) berechneten E_π sind in Tab. 1 angegeben.

Andererseits korrelieren W_{SG} resp. W_{CG} weder mit REPE (Dewar) noch mit ϵ_{HOMO} (HMO). Daß z mit diesen Eigenschaften brauchbare logarithmische Korrelationen gibt, wurde schon in l.c [3] gezeigt. Umgekehrt korreliert z nicht mit E_π (HMO). — Tabelle 2 enthält die Korrelationskoeffizienten der mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten funktionellen Verknüpfungen. Für die nicht bestehenden Zusammenhänge zwischen W_{SG} , W_{CG} mit REPE (Dewar), ϵ_{HOMO} (HMO) sind die Korrelationskoeffizienten für parabolische Verknüpfungen angegeben, für z mit E_π (HMO) für die lineare Verknüpfung. Die in Tab. 2 nicht aufgeföhrten Korrelationskoeffizienten der linearen resp. logarithmischen Verknüpfung von W_{SG} , W_{CG} mit REPE (Dewar), ϵ_{HOMO} (HMO) und der parabolischen resp. logarithmischen Verknüpfung von z mit E_π (HMO) liegen sämtlich unter 0.6.

Der Sachverhalt, daß W_{SG} resp. W_{CG} nur mit einer, z hingegen mit zwei der drei betrachteten Eigenschaften korreliert, d.h. eine größere „Korrelationsfähigkeit“ besitzt, hat nichts mit einem größeren „Informationsgehalt“ von z gegenüber W_{SG} , W_{CG} zu tun. Entsprechend dem Shannonschen Informationsansatz [6] gilt für den potentiellen mittleren Informationsgehalt H_{pot} der betrachteten 26 PAK:

$$H_{pot} = \log_2 m \text{ (bit).} \quad (5)$$

Da sämtliche 26 Systeme unterschiedliche Graphen aufweisen, ist $m = 26$ und somit:

$$H_{pot} = 4.7004 \text{ bit.} \quad (6)$$

Diese Größe in Beziehung gesetzt zum mittleren Informationsgehalt $H(i)$ eines topologischen Index TI_i gestattet eine Quantifizierung des Informationsverlustes in TI_i .

Tab. 2. Korrelationskoeffizienten (nähere Erläuterungen siehe Text).

	E_π [β]	REPE [β]	ϵ_{HOMO} [β]
W_{SG}	-0,98	-0,39	-0,61
W_{CG}	-0,97	-0,29	-0,55
z	-0,45	0,96	0,95

Allgemein gilt:

$$H(i) = \sum p(i_j) I(i_j) \quad (7)$$

mit der Wahrscheinlichkeit $p(i_j)$ für das Auftreten eines Wertes in der Menge des jeweils betrachteten topologischen Index und dem Informationsgehalt $I(i_j)$ des einzelnen Wertes i_j .

$I(i_j)$ ist gegeben durch:

$$I(i_j) = -\log_2 p(i_j) \text{ (bit).} \quad (8)$$

Zur Beurteilung des Informationsverlustes kann die Redundanz

$$\Delta H(i) = H_{pot} - H(i) \quad (9)$$

bzw. der Wirkungsgrad

$$\eta(i) = H(i)/H_{pot}(i) \quad (10)$$

herangezogen werden.

In Tab. 3 sind die Werte von $H(i)$, $\Delta H(i)$ und $\eta(i)$ für die drei verglichenen topologischen Indices angegeben. Der Informationsgehalt nimmt in der Reihenfolge W_{SG} , z , W_{CG} ab. Obwohl der topologische Index z einen kleineren Informationsgehalt als W_{SG} aufweist, ist für die hier betrachteten Eigenschaften seine Korrelationsfähigkeit größer.

Es wurde vermutet, daß Korrelationen zwischen topologischen Indices TI_i und Eigenschaften E_i nur dann bestehen, wenn der „Einfluß“ von Größe G der Systeme jeweils auf E_i und die mit E_i linear korrelierende Funktion $f(TI_i)$ vergleichbar groß ist und das Entsprechende für den Einfluß der Topologie T der Systeme auf E_i und $f(TI_i)$ gilt. Als $f(TI_i)$ wurden verwendet: $(W_{SG} - 2492.5)^2$ (siehe Gl. (3)), $(W_{CG} - 63.95)^2$ (siehe Gl. (4)) und $\ln z$ (siehe l.c. [3]). Diese Funktionen werden im folgenden durch TI_i^φ symbolisiert.

Die Funktionen $E_i(T, G)$ resp. $TI_i^\varphi(T, G)$ wurden durch Regressionsrechnungen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt.

Tab. 3. Informationsparameter topologischer Indices (nähere Erläuterungen siehe Text).

	W_{SG}	W_{CG}	z
$H(i)$	4.7004	3.7924	4.2868
$\Delta H(i)$	0.0000	0.9080	0.4136
$\eta(i)$	1.0000	0.8068	0.9120

Als Maß für G wurde die sich aus den charakteristischen Graphen ergebende Summe $N = 5n - s + 1$ (siehe Gl. (1)) verwendet, die mit der Gesamtzahl der π -Elektronen identisch ist. Als Maß für T diente die Summe der in l.c. [3] definierten Winkel des charakteristischen Graphen.

Bei der praktischen Durchführung der Regressionskoeffizientenberechnung wurden Polynome 2. Grades ($n = 2$) verwendet.

Da für die Funktionen $E_i(T, G)$ und $TI_{i^\varphi}(T, G)$ das angewandte Rechenverfahren identisch ist, steht in den folgenden Gleichungen P für E_i resp. TI_{i^φ} .

Für den Ansatz der Funktionen als Polynome in G und T gilt:

$$P(T, G) = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n b_{ij} G^j T^i. \quad (11)$$

Die Bestimmung der Koeffizienten b_{ij} erfolgt in zwei Schritten. Zuerst werden die Koeffizienten a_i der Funktion $P(T)$ bei konstantem G bestimmt:

$$P(T)_{G=\text{const}} = \sum_{i=0}^n a_i T^i. \quad (12)$$

Anschließend werden die Koeffizienten b_{ij} der Funktion $a_i(G)$ errechnet:

$$a_i(G) = \sum_{j=0}^n b_{ij} G^j. \quad (13)$$

(13) in (12) eingesetzt ergibt (11).

Nach Berechnung der Koeffizienten b_{ij} können die Terme, die G , T resp. $T \circ G$ beschreiben, separiert werden. Diese Terme sind der Anteil von G , T resp. $T \circ G$ am jeweiligen P . Für jeden der betrachteten PAK wurden die Absolutwerte dieser Terme auf 1 normiert. Diese normierten Terme werden im folgenden durch \tilde{G}_P resp. \tilde{T}_P symbolisiert, wobei P die jeweilige Eigenschaft E_i resp. Funktion TI_{i^φ} kennzeichnet.

In Abb. 1 sind auf der Ordinate die \tilde{G}_{E_i} sowie \tilde{T}_{E_i} und auf der Abszisse die $\tilde{G}_{\ln z}$ sowie $\tilde{T}_{\ln z}$ abgetragen. Die (ausgezogenen) Ausgleichsgraden erfüllen die Gleichungen

$$\tilde{G}_{\text{REPE}} = 1.10 \tilde{G}_{\ln z} - 0.0976 \quad (R: 0.9998), \quad (14)$$

$$\tilde{T}_{\text{REPE}} = 1.14 \tilde{T}_{\ln z} - 0.0062 \quad (R: 0.9981), \quad (15)$$

$$\tilde{G}_{\epsilon_{\text{HOMO}}} = 1.03 \tilde{G}_{\ln z} - 0.0099 \quad (R: 0.9903), \quad (16)$$

$$\tilde{T}_{\epsilon_{\text{HOMO}}} = 1.14 \tilde{T}_{\ln z} - 0.0174 \quad (R: 0.9865). \quad (17)$$

Für die mit dem topologischen Index z gut korrelierenden Eigenschaften REPE (Dewar) und

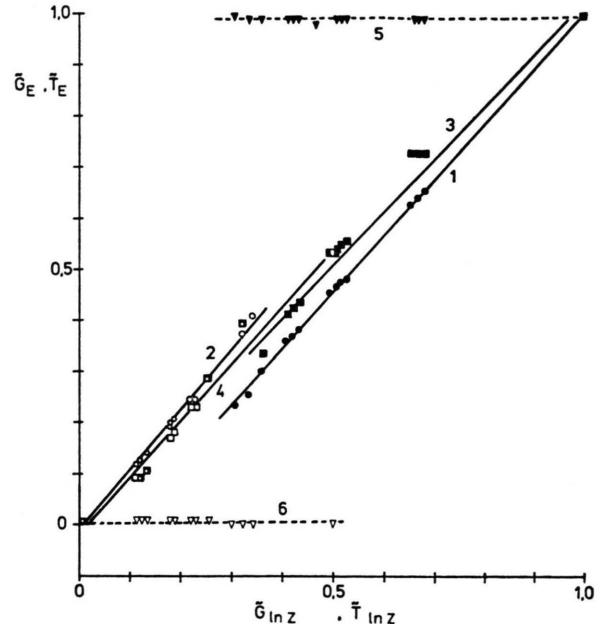


Abb. 1. Zusammenhang zwischen \tilde{G}_E , \tilde{T}_E , $\tilde{G}_{\ln z}$ und $\tilde{T}_{\ln z}$ (nähere Erläuterungen siehe Text). Die Graden bedeuten:
(1) (Symbol: ●) $\tilde{G}_{\text{REPE}}(\tilde{G}_{\ln z})$;
(2) (Symbol: ○) $\tilde{T}_{\text{REPE}}(\tilde{T}_{\ln z})$;
(3) (Symbol: ■) $\tilde{G}_{\epsilon_{\text{HOMO}}}(\tilde{G}_{\ln z})$;
(4) (Symbol: □) $\tilde{T}_{\epsilon_{\text{HOMO}}}(\tilde{T}_{\ln z})$;
(5) (Symbol: ▼) $\tilde{G}_{E_\pi}(\tilde{G}_{\ln z})$;
(6) (Symbol: ▽) $\tilde{T}_{E_\pi}(\tilde{T}_{\ln z})$.

ϵ_{HOMO} (HMO) [3] gilt somit:

$$\tilde{G}_{E_i} \approx \tilde{G}_{TI_{i^\varphi}}, \quad (18)$$

$$\tilde{T}_{E_i} \approx \tilde{T}_{TI_{i^\varphi}}. \quad (19)$$

Andererseits werden — wie aus Abb. 1 ersichtlich (gestrichelte Ausgleichsgraden) — die Gl. (18) und (19) nicht für die Eigenschaft E_π (HMO) erfüllt, die

Tab. 4. Mittelwerte von \tilde{G}_P (nähere Erläuterungen siehe Text).

	$\bar{\tilde{G}}_P$
E_π (HMO)	0,9902
W_{SG}	0,9215
$(W_{SG} - 2492,5)^2$	0,8896
W_{CG}	0,9217
$(W_{CG} - 63,95)^2$	0,9315

— wie gezeigt wurde — keine Korrelation mit z gibt. Ferner bestehen keine Zusammenhänge der Form (18) und (19) für W_{SG} , W_{CG} mit REPE (Dewar) resp. ε_{HOMO} (HMO).

Die Eigenschaften REPE (Dewar) und ε_{HOMO} (HMO) einerseits und E_π (HMO) andererseits unterscheiden sich dadurch, daß die ersten deutlich sowohl von der Größe wie der Topologie der Systeme abhängen (Typ A-Eigenschaften), während die letztere nahezu ausschließlich durch die Größe der Systeme bestimmt wird (Typ B-Eigenschaften).

- [1] Der Term „Topologischer Index“ wird in Übereinstimmung mit der Literatur angewandt. Anders als üblich wird dagegen der Term „Topologie“ benutzt, nämlich getrennt von „Größe“ der Systeme.
- [2] H. Wiener, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 17 (1947); für Erweiterungen und Anwendungen siehe die Literaturzusammenstellung bei: D. Bonchev u. O. Mekenyan, Z. Naturforsch. **35a**, 739 (1980).
- [3] K.-D. Gundermann, C. Lohberger u. M. Zander, Z. Naturforsch. **36a**, 276 (1981).
- [4] 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.
- [5] J. Aihara, Bull. Chem. Soc. Japan **50**, 2010 (1977).
- [6] C. Shannon u. W. Weaver, The Mathematical Theory of Communication, Illinois University Press, Urbana 1949.

— In Tab. 4 sind die arithmetischen Mittelwerte von \tilde{G}_{E_π} , $\tilde{G}_{W_{SG}}$, $\tilde{G}_{W_{SG}^c}$, $\tilde{G}_{W_{CG}}$ und $\tilde{G}_{W_{CG}^c}$ angegeben.

Für die Mittelwerte gilt:

$$\tilde{G}_{E_\pi} \approx \tilde{G}_{TI,^c} \approx 1, \quad (20)$$

$$\tilde{T}_{E_\pi} \approx \tilde{T}_{TI,^c} \approx 0. \quad (21)$$

Im Kontext dieser Untersuchung stellen die Beziehungen (18) und (19) resp. (20) und (21) generell die Bedingungen für die Korrelierbarkeit topologischer Indices mit Typ A- resp. Typ B-Eigenschaften von alternierenden PAK dar.